



ENSAIOS ESTÁTICOS E CINÉTICOS PARA A PREVENÇÃO DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINAS NA MINERAÇÃO DE CARVÃO COM CINZAS DE TERMOELÉTRICA E AREIA FENÓLICA DE FUNDIÇÃO

Amanda Casmierchcki Biella¹

Débora De Pellegrin Campos²

Resumo: A drenagem ácida de mina é um problema recorrente, principalmente na região sul de Santa Catarina onde está concentrada uma grande área de mineração. Ela é gerada a partir da oxidação de rejeitos de carvão em contato com ar e água, pois são ricos em enxofre na forma de pirita (FeS_2) o qual acaba conferindo um baixo pH ao meio. Uma forma de prevenir esse problema é a disposição de aditivos alcalinos nesses rejeitos. Assim o presente trabalho buscou avaliar materiais e os métodos estáticos e cinéticos quanto à eficácia da neutralização de DAM. Para isso foram escolhidas as cinzas de fundo e areia de fundição por serem rejeitos industriais muito presente na região. Os principais ensaios cinéticos determinados foram o potencial de acidez e o potencial de neutralização de cada material pelo método ABA e ABA modificado e em seguida realizados testes cinéticos em células úmidas. Os resultados foram satisfatórios, pois nas proporções de 1:10 de rejeito: cinza e 1:70 de rejeito: areia, o problema de geração de drenagem ácida de mina pode ser minimizado, conferindo maior pH e liberando menos metais a água lixiviada.

Palavras-chave: Drenagem ácida de mina. Rejeito de carvão. Areia de fundição. Cinzas de fundo.

1 INTRODUÇÃO

O carvão mineral é um combustível fóssil não renovável de vasta utilização. A bacia carbonífera do sul de Santa Catarina, região de Lauro Muller a Araranguá, teve a exploração do minério como principal responsável pelo desenvolvimento econômico da região, além da criação da Ferrovia Tereza Cristina, utilizada até os dias de hoje, que inicialmente tinha como papel o transporte do carvão e que hoje também é muito útil para importação e exportação de outros produtos até o Porto de Imbituba.

A extração desse minério vem seguida de impactos positivos, como a geração de emprego e sua vasta utilização em indústrias como siderurgias e usinas

¹ Graduando em Engenharia Química – UniSATC - E-mail: amanda.biella@hotmail.com

² Prof. do Centro Universitário UniSATC. E-mail: debora.campos@satc.edu.br



termoelétricas e impactos negativos, como a dissolução de metais pesados e drenagem ácida às bacias do local minerado, podendo contaminar lençóis freáticos, além de desequilibrar fauna e flora do local, causar erosão do solo, assoreamento e destruir superfícies férteis. (SILVA; FERREIRA, 2015)

A deposição dos rejeitos da mineração do carvão de forma correta pode impedir a migração de efluentes ricos em metais e enxofre á águas superficiais e subterrâneas. Uma dessas alternativas muito utilizadas no país é à disposição de rejeitos em barragens ou diques. Há também a disposição subaquática de rejeitos com alto teor de finos que são dispostos embaixo da água. Ou como vemos de forma mais comum na região sul do estado, disposição em superfície, quando o material é descartado diretamente na superfície do solo. (FARIAS, 2019)

Desta forma o seguinte trabalho vem a somar alternativas de tratamento a essas áreas degradadas, por depósitos superficiais, fazendo o estudo da utilização de rejeitos de termoelétricas (cinzas de fundo) e rejeitos de fundição (areia fenólica) por meio de análises cinéticas e estáticas efetuadas no laboratório de águas (LAQUA) e carvão (LAEC) da instituição SATC.

O presente estudo tem por objetivo avaliar a eficácia da utilização de cinzas de termoelétrica e areia fenólica de fundição, quanto à neutralização de drenagem ácida de mina (DAM), causada pela mineração de carvão.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção será apresentada a base teórica do presente trabalho, o qual engloba a mineração do carvão mineral, drenagem ácida de mina, cinzas de fundo de termoelétricas, areia fenólica de fundição e ensaios estáticos e cinéticos.

2.1 MINERAÇÃO DO CARVÃO MINERAL

O carvão mineral foi uma das primeiras fontes de energia utilizada pelo homem, é um combustível fóssil não renovável, composto por carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, enxofre e traços de outros elementos (JÚNIOR, 2019).



De acordo com Souza (2017), a mineração se tornou indispensável a sobrevivência do homem devido a importância dos bens minerais nas mais diversas atividades humanas básicas como habitação, obras, saneamento básico, transporte, insumos para agricultura, bem como as mais sofisticadas como tecnologias as áreas de comunicação e medicina.

Foi a partir de 1981 com a Lei da Política Nacional de Meio Ambiente e sua regulamentação em 1983 (Lei n. 6.938/81 e Decreto n. 88.351/83) que se iniciou a busca por um desenvolvimento sustentável, desenvolvimento econômico e preservação do meio ambiente (SOUZA, 2017).

No âmbito mundial, apesar dos graves impactos sobre o meio ambiente, o carvão ainda é uma importante fonte de energia (OBERSCHELP et al., 2019). Essa grande gama de utilização do carvão mineral em diversos processos industriais, principalmente em termoelétricas, vem levantando preocupações com a conservação do meio ambiente e inúmeros estudos de redução de impactos causados pela extração desse mineral e pelos resíduos gerados pelo processamento dele como os PCCs (Produtos da Combustão do Carvão). Alternativas como um descarte correto ou aplicações tecnológicas desse subproduto são alguns dos objetivos atuais (JÚNIOR, 2019).

Quando não reaproveitados esses PCCs são descartados em depósitos de aterros de armazenamento, gerando custo e possíveis contaminações devido à lixiviação quando descartados incorretamente nos aterros (JÚNIOR, 2019).

As principais análises feitas no carvão são: umidade que é utilizado para calcular diversos resultados analíticos que necessitam de uma base livre de umidade; cinza que é o resíduo restante após a queima do carvão; matéria volátil, a qual é usada para estabelecer a classificação dos carvões, fornece características de queima e rendimento no processo de carbonização. Além dessas, tem-se ainda o poder calorífico, usado para avaliar a eficácia dos processos de beneficiamento, garantir a classificação do carvão e se atende aos requisitos regulamentares para combustível industrial e o enxofre, utilizado para avaliação de potenciais de emissões de enxofre dos processos de combustão (ASTM, 2019).



Um importante impacto ambiental decorrente de atividades mineradoras é a drenagem ácida de minas oriundo de lavras, depósitos de rejeitos e pátios de armazenamento de minério beneficiado (LEMOS, 2015).

2.2 DRENAGEM ÁGUA DE MINA (DAM)

A drenagem ácida de mina é um dos grandes impactos causados pela mineração que além de atribuir um potencial hidrogeniônico (pH) ácido e compostos sulfetados ao meio, também apresenta grande concentração de metais pesados, os quais são extremamente prejudiciais ao meio ambiente e ao ser humano (BATISTA; GRAZZIOTIN; BIZARI, 2015).

Este processo tem início quando minerais sulfetados, como a pirita (FeS_2), na presença de água e oxigênio, sofrem oxidação formando sulfatos hidratados e íons hidrogênio (H^+), ao qual são responsáveis pelos baixos valores de pH (PEREIRA, 2017).

Há duas formas de tratamento para efluentes gerados por DAM: sistemas passivos, que consiste na instalação de barreiras reativas permeáveis, onde o efluente de DAM atravessa e ficam retidos seus contaminantes; poços produtores de alcalinidade em que em contato com o calcário no interior do poço acontece a neutralização e precipitação dos metais deste efluente. A outra forma é o sistema ativo, no qual o tratamento químico é o mais utilizado, onde a neutralização ocorre quando se adicionam compostos como cal hidratada (Ca(OH)_2), cal virgem (CaO), soda cáustica (NaOH), amônia (NH_3), entre outros alcalinizantes (LEMOS, 2015).

2.3 PREVISÕES DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINA

A previsão de drenagem ácida de mina tem a finalidade de avaliar o quão suscetível o material é a gerar esse problema, ou seja, determinar se aquele volume de rejeito de carvão irá gerar água ácida e a qualidade dessa geração com base na taxa de formação ácida medida. Os métodos utilizados para prever o potencial de geração de ácido são classificados como estáticos e cinéticos (EPA, 1994).



2.3.1 Testes Estáticos

Esses testes determinam o potencial de geração de acidez (AP) e o potencial de neutralidade de acidez de uma amostra (NP). A análise dessas duas grandezas permite prever a geração de drenagem ácida. Os testes estáticos têm a facilidade de serem realizados rapidamente e são baratos comparados aos testes cinéticos. (SOBEK et al, 1978).

Para o estudo em questão os ensaios cinéticos terão a finalidade de avaliar a contabilização e potencial de um material a gerar ou não DAM, isso será feito por intermédio de métodos ABA (Acido Basic Accounting Method), e ABA modificado (Modified Acid Basic Accounting Method – ABA modificado), que serão melhor explicados no procedimento experimental.

O potencial de acidificação (AP) é determinado pelo produto do percentual de enxofre total (método ABA) ou do enxofre na forma pirítica (método ABA modificado) das amostras por um fator de correção. O potencial de neutralização (NP) é uma medida da quantidade de carbonato suficiente para neutralizar o ácido. A determinação desses dois fatores permite calcular o potencial de neutralização líquido (NNP) e a razão do potencial de neutralização (NPR) (EPA, 1994).

O potencial de neutralização líquido (NNP) é determinado pela diferença entre o NP e AP, ou seja, $NNP = NP - AP$. Pode ser positivo ou negativo, sendo que valores de NNP menores que 20 negativo (kg $CaCO_3/t$) indicam a formação de ácido. Valores maiores que 20 positivo (kg $CaCO_3/t$) indicam que não haverá a formação de ácido. E valores entre - 20 e + 20 (kg $CaCO_3/t$) apontam que é difícil prever o seu comportamento. Sendo necessários outros ensaios para a confirmação (EPA, 1994).

A razão do potencial de neutralização (NPR) é determinada pela razão entre NP e AP, ou seja, $NPR = NP/AP$. A Tab. 1 permite determinar a geração ou não da DAM, a partir do resultado da razão do potencial de neutralização.



Tabela 1 – Critérios do método ABA para identificação do potencial de geração de acidez dos materiais (NPR).

Potencial para DAM	NPR	Comentário
Provável	1:1	Provável geração de DAM;
Possível	1:1 a 2:1	Poderá ocorrer a DAM se NP for insuficientemente reativo e/ou for consumido em uma taxa mais rápida do que os sulfetos;
Baixo	2:1 a 4:1	Não é potencialmente esperada a geração de DAM, a não ser que ocorra a exposição preferencial dos sulfetos são longo de planos de fraturas ou que os sulfetos sejam extremamente reativos e os minerais neutralizantes muito pouco reativos;
Nenhum	4:1	Nenhum teste adicional para DAM é requerido, a não ser que seja como fonte de alcalinidade.

Fonte: Kontopoulos (1998)

2.3.2 Testes Cinéticos

Os testes cinéticos se diferenciam dos testes estáticos na tentativa de imitar as reações de oxidação natural que ocorre na área degradada. Esses testes geralmente usam uma quantidade maior de amostra e exigem muito mais tempo para serem concluídos. Esses testes fornecem informações sobre a taxa de oxidação mineral do sulfeto e, portanto, produção de ácido e indicação da qualidade da drenagem ácida. O teste BC foi considerado o mais utilizado em 1988. Em 1991 o uso de células úmidas estava se tornando mais comum (EPA, 1994).

Para esse estudo será utilizado células úmidas com algumas modificações. Este método consiste em expor a amostra a ciclos semanais de ar seco, ar úmido e água (EPA, 1994).



2.4 CINZAS DE FUNDO DE TERMELÉTRICAS

O carvão é muito utilizado para produção de energia térmica (KNIESS, 2019) em usina termoelétrica, que por sua vez é uma planta química que produz energia a partir do calor gerado pela queima de combustíveis fósseis ou por outras fontes de calor (LIMA E SOUSA, 2015).

O combustível que será consumido será armazenado em parques ou depósitos próximos às usinas. A fonte de calor oriunda da queima dos combustíveis é responsável pelo aquecimento de uma caldeira cheia d'água, gerando vapor d'água em alta pressão. Consequentemente, o vapor sob alta pressão e temperatura, se expande e movimenta as pás da turbina do gerador, produzindo a energia elétrica final. Assim, essa energia é transportada por linhas de alta tensão até os centros de consumo (LIMA E SOUSA, 2015).

Essa combustão gera importantes resíduos sólidos, cinzas volantes e cinzas de fundo (VASCONCELOS et al., 2019). As cinzas resultantes desta combustão de carvão mineral são um dos resíduos industriais que causam grandes impactos ao meio ambiente, não só por ser um rejeito, mas também pela emissão de gases que contribuem para o aquecimento global (OBERSCHELP et al, 2019).

Essas cinzas podem ser reaproveitadas para fabricação de cimento, concreto, materiais vítreos e cerâmicos, preenchimentos estruturais, estabilização de solos e síntese de zeólitas para catalizadores (YAO et al., 2015). Apesar de haver um grande consumo desse material por algumas áreas, estas não abrangem todo o resíduo produzido, sendo depositadas em aterros, que devido as suas características podem acarretar problemas ambientais (LOPES, 2018).

2.5 AREIA FENÓLICA DE FUNDIÇÃO

O processo de fundição utiliza a areia natural como sua principal matéria-prima por ser um material refratário e inerte, ou seja, não se dilata a altas temperaturas e não reage com o metal líquido (RODRIGUES, 2019). Após classificar e beneficiar, a areia é devidamente tratada e destinada a fabricação de moldes e machos. Para



essa finalidade industrial é adicionada à areia uma resina (fenólica) e catalisador a fim de conferir maior resistência (DOS SANTOS, 2018).

A areia de fundição, após o seu uso na indústria metalúrgica, aglomerada com a resina fenólica se transforma em um resíduo perigoso. O fenol, meta-cresol e orto-cresol são os principais compostos encontrados na areia de fundição (RODRIGUES, 2019).

A disposição inadequada desse material após o uso aumenta os custos de logística e impacto ambiental por causa da presença de contaminantes na sua composição. O processo de regeneração de resíduos da areia fenólica de fundição (RAFF) objetiva a reciclagem deste material, porém os métodos de regeneração mecânica não são eficientes para garantir 100% de limpeza dos grãos de areia e sua utilização novamente no processo de moldagem (SEVERO et al., 2018).

A areia contaminada com resíduo fenólico é o principal resíduo na indústria de fundição. Quando dispostas de maneira inadequada, acabam por gerar impactos ambientais, principalmente no solo, águas superficiais e subterrâneas. Esse resíduo por conter fenóis e compostos aromáticos são geralmente classificados, segundo ABNT NBR 10004:2004, como de classes I (perigosos) e II-a (não perigosos e não inertes) (DOS SANTOS, 2018).

A fim de amenizar de alguma forma esse problema, os órgãos ambientais vêm estreitando a fiscalização ao criar algumas normas e leis que regulamentam este tipo de atividade (DOS SANTOS, 2018).

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Nesta seção serão apresentados os planejamentos, materiais, métodos e reagentes que serão utilizados para o desenvolvimento e avaliação desse estudo.

Os materiais escolhidos para análises estáticas e cinéticas foram areia de fundição, rejeito de carvão e cinzas de fundo de termoelétrica.

A tab. 2 apresenta os materiais, reagentes e equipamentos utilizados nesta pesquisa.

Tabela 2: Tabela de materiais, métodos e equipamentos.

Materiais	Reagentes	Equipamentos
Coluna cromatográfica	Ácido Clorídrico (HCl)	Bomba de Calorímetro(pcs)
Mangueiras	Hidróxido de Sódio (NaOH)	Leco 658S (enxofre)
Recipiente de coleta	Alcool Etílico	Estufa
Cadinho de Porcelana	Ácido Nítrico	Forno Mufla
Cápsula	Peróxido de Hidrogênio	ICP (metais)
	Hidróxido de Amônia	Bureta
	Cloreto Estanoso	Espectrofotômetro
	Cloreto de Mercúrio	pHmetro
	Mistura Sulfofosfórica	Condutímetro
	Difenilamina Sulfonato de Sódio	Peneiras
	Dicromato de Potássio	Redox
	Alaranjado de Metila	
	Cloreto de Bário	
	Nitrato de Prata	

Fonte: do Autor (2020)

3.1 ANÁLISE DO REJEITO DE CARVÃO

Inicialmente foram analisados cada um dos materiais utilizados (areia fenólica, rejeito de carvão e cinzas pesadas de termoelétrica) no LAEC – Laboratório de Análises de Carvão da SATC. Foram determinados os valores de poder calorífico superior determinado em bomba calorimétrica LECO AC 500 baseado na metodologia ASTM D 5865 e no manual do equipamento.

A análise de cinzas foi realizada pela queima de 1,0 grama de carvão em forno mufla, da empresa Jung modelo 0912, a 775°C conforme NBR 8289 (ABNT 1983). A matéria volátil determinada pela queima de 1,0 grama de carvão em forno mufla, da empresa Jung modelo 3012, a 950°C segundo NBR 8290 (ABNT 1983). A umidade higroscópica realizada pela secagem de 1,0 grama de carvão em estufa, da empresa Biopar modelo não identificado, a uma temperatura de 105°C a 110°C conforme NBR 8293 (ABNT 1983).

O enxofre total foi analisado pelo equipamento LECO 628S, seu procedimento de análise é baseado na metodologia ASTM D 4238 e no manual do



equipamento. As formas de enxofre pirítico (SP), orgânico (SO) e sulfático (SS) foram determinadas por procedimento titulométrico baseados na norma NBR 8297 (ABNT1983).

A forma orgânica do enxofre ou enxofre orgânico foi determinada pela subtração das formas sulfáticas e piríticas do teor de enxofre total de acordo com a Eq. (1):

$$\%S_{orgânico} = \%S_{total} - \%S_{sulfático} - \%S_{pirítico} \quad (1)$$

Onde:

$S_{orgânico}$ = Enxofre orgânico (%);

S_{total} = Enxofre total (%);

$S_{sulfático}$ = Enxofre sulfático (%);

$S_{pirítico}$ = Enxofre pirítico (%).

3.2 ENSAIOS PRELIMINARES – PH EM PASTA

De acordo com o procedimento do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater o ensaio de pH em pasta foi realizado adotando uma relação rejeito: água de 1:1. Pesou-se 15,0 gramas de amostra e 15,0 gramas de água deionizada, visando formar uma pasta consistente. Em seguida o eletrodo de pH foi colocado, devidamente calibrado, em contato com a solução e agitado na pasta cuidadosamente aguardando até que este apresentasse o valor de pH da amostra.

3.3 ENSAIOS ESTÁTICOS DE CONTABILIZAÇÃO DE ÁCIDOS E BASES

Os métodos utilizados foram os métodos ABA (Acid Basic Accounting Method) e o método ABA modificado (Modified Acid Basic Accountig Method). O objetivo foi determinar o balanço entre produção e consumo de acidez pela amostra (SOBEK et al, 1978; EPA,1994).

Para o método ABA a determinação do AP (potencial de acidez) foi encontrado a partir da análise do enxofre total, pela Eq. (2):



$$AP = \left(\frac{1000}{32}\right) x \% S_{total} \quad (2)$$

Onde:

AP = Potencial de acidez (kg CaCO₃/t);

S_{total} = Enxofre total (%).

Para determinar o NP (potencial de neutralização), primeiramente foi feito o teste de FIZZ que determina o volume e a concentração de ácido clorídrico utilizado para análise. Procedeu-se da seguinte forma: em placa de petri foram pesados 0,5 gramas de cada uma das amostras, com granulometria 0,24 mm e adicionado 2 gotas de HCL 1:3. Após a adição foi observado quanto a presença de carbonato presente na amostra, o qual pode ser reconhecido pelo borbulhamento ou pelo som efervescente (FIZZ). Dependendo da intensidade do som foi escolhido o volume e normalidade da solução de HCl a ser utilizado conforme Tab. 3.

Tabela 3 – Volume e Normalidade de HCl a ser adicionado na determinação do NP.

Teste fizz (intensidade do som)	HCL (mL)	HCL (N)
Nenhum	20	0,1
Ligeiro	40	0,1
Moderado	40	0,5
Forte	80	0,5

Fonte: Sobek et al. (1978)

Após determinar o volume e a normalidade do HCl, 2,0 gramas da amostra foram adicionados ao ácido e aquecidos a 90°C para consumir os minerais neutralizantes. Após o aquecimento a solução foi filtrada em papel filtro de filtração média, avolumado o titulado até 125 mL e titulada com NaOH, com a mesma normalidade do ácido até pH 7,0. O potencial de neutralização se deu em kg CaCO₃/t de amostra, calculados com as Eq. (3), Eq. (4) e Eq. (5):

$$C = \frac{mlHCL(PB)}{mlNaOH(PB)} x \frac{Nácido}{Nbase} \quad (3)$$



Onde:

C = constante utilizada para os próximos cálculos (---);

mlHCl(PB) = quantidade de HCl utilizado na prova em branco (mL);

mlNaOH(PB) = quantidade de NaOH utilizado na prova em branco (mL);

Nácido = normalidade do HCl (N);

Nbase = normalidade do NaOH (N).

$$Eq. \text{ác. consumido} = \frac{(ml \text{ác.ad.}) \times (N \text{ác.}) - (ml \text{base ad.}) \times C}{1000} \quad (4)$$

Onde:

Eq. ác. consumido = quantidade de ácido consumido (mL);

ml ác. ad. = quantidade de ácido adicionado (mL);

N ác. = normalidade do ácido (N);

ml base ad. = quantidade de base adicionada (mL);

C = constante encontrada na Eq.3.

$$NP = \frac{(Eq. \text{ác. consumido}) \times 50,0 \times 1000}{\text{massa amostra (g)}} \quad (5)$$

Onde:

NP = potencial de neutralização (kg CaCO₃/t).

Para o ABA modificado a metodologia empregada foi semelhante à do ABA, porém com as seguintes modificações:

A determinação do AP foi a partir da análise de enxofre pirítico, realizada por método titulométrico e calculada pela Eq. (6):

$$AP = \frac{(1000)}{32} \times \% S_{\text{pirítico}} \quad (6)$$

Onde:

AP = Potencial de acidez (kg CaCO₃/t);

S_{pirítico} = Enxofre pirítico (%).



Para a determinação do NP no método modificado foi aplicado o volume e normalidade do ácido encontrado no teste de FIZZ, porém nesse momento a amostra ficou em contato com ácido clorídrico por 24 horas a temperatura ambiente. Decorrido esse tempo, foi filtrado em papel filtro de filtração média, avolumado para 125 mL e titulada com NaOH, mesma normalidade do ácido até pH 8,3. O potencial de neutralização, expressa em kg CaCO₃/t de amostra foi calculado conforme as Eq. (2), Eq. (3) e Eq. (4).

Os dados que foram obtidos permitiram encontrar os valores de NNP (potencial de neutralização líquido) e NPR (razão do potencial de neutralização) por meio das Eq. (7) e Eq. (8):

$$NNP = NP - AP \quad (7)$$

$$NPR = NP/AP \quad (8)$$

Onde:

NNP = potencial de neutralização líquido (kg CaCO₃/t);

NP = Potencial de neutralização (kg CaCO₃/t);

AP = Potencial de acidez (kg CaCO₃/t);

NPR = Razão do potencial de neutralização (kg CaCO₃/t).

3.4 ENSAIOS CINÉTICOS EM CÉLULAS ÚMIDAS

Os ensaios cinéticos foram realizados pelo método de células úmidas, conforme procedimento D 5744 (ASTM 1996). O procedimento pede a colocação de aproximadamente 1000 gramas de amostra e passar 1000 mL de água em células úmidas e 20 ciclos sendo 1 dia de água, 3 dias de ar úmido e 3 dias de ar seco. Porém por falta de células úmidas foi utilizado para a execução colunas cromatográficas, ao qual o volume dela era de aproximadamente 150 mL. Então foram colocados em cada coluna os valores presentes na Tab. 4. E devido ao pouco tempo, estes foram expostos a apenas 10 ciclos, sendo 1 dia de água (150 mL), 3 dias de ar úmido e 3 dias de ar seco.



Os 150 mL de água passada em cada coluna cromatográfica foram analisados pelo LAQUA – Laboratório de Análises Químicas e Ambientais da Instituição SATC.

A tabela 4 mostra a disposição de cada material nas colunas cromatográficas.

Tabela 4 – Disposição de amostra em cada coluna cromatográfica.

Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3	Coluna 4	Coluna 5
Areia Fenólica	Cinzas de Fundo	Rejeito de Carvão	Rejeito de carvão + Areia Fenólica	Rejeito de carvão + Cinzas de Fundo
106 gramas	200 gramas	103 gramas	1,4 gramas : 98,59gramas	9,1 gramas : 90,91 gramas

Fonte: do Autor (2020).

Para saber a relação de rejeito por neutralizante foi levado em consideração o NNP do método ABA modificado de cada um dos materiais. Assim as proporções foram de 1:70 de rejeito: areia e 1:10 de rejeito: cinza.

3.5 ANÁLISES QUÍMICAS DO LIXIVIADO DAS CÉLULAS ÚMIDAS

Os testes das águas passadas por cada coluna cromatográfica foram realizados no LAQUA - Laboratório de Análises Químicas e Ambientais da instituição SATC, os parâmetros considerados foram: pH, potencial redox, acidez total, alcalinidade total, alumínio total, ferro total, manganês total, zinco total, condutividade e sulfato. Todas as análises seguiram os procedimentos do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

O pH foi medido em pHmetro digital da Ohaus modelo strater3100. O potencial redox e a condutividade foram medidas em multiparâmetro da Hanna modelo HI98194. A acidez total e a alcalinidade foram determinadas por análise titulométrica sendo utilizado o pHmetro da Ohaus modelo strater3100. Os metais alumínio total, ferro total, manganês total e zinco total foram determinados em ICP



(Plasma por Acoplamento Indutivo) da PerkinElmer modelo Optima 8300. E o sulfato foi medido em espectrofotômetro Hach DR 3900.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados os resultados dos ensaios estáticos realizados em cada material, bem como os ensaios cinéticos e os cálculos levados em consideração para a preparação das colunas.

4.1 Ensaios estáticos de rejeito de carvão

A Tab. 5 mostra as análises preliminares realizadas no rejeito de carvão. Observa-se que o rejeito apresenta 79,42% de cinzas, 5,65% de teor de enxofre total, onde 5,01% é enxofre pirítico.

Tabela 5 - Análise preliminar do rejeito de carvão.

ANÁLISE	VALORES
Umidade (%)	1,1
Cinza (%)	79,42
Matéria Volátil (%)	11,73
Poder Calorífico (kcal/kg)	834
Enxofre Total (%)	5,65
Enxofre Pirítico (%)	5,01
Enxofre Sulfático (%)	0,59
Enxofre Orgânico (%)	0,05

Fonte: do Autor (2020).

As principais análises para verificar a geração ou não de DAM são citadas na Tab. 6. Os valores de NNP e NPR obtidos pelo método ABA tradicional foram - 172,18 kg CaCO₃/t e 0,02 kg CaCO₃/t respectivamente. No método ABA modificado foram -151,47 kg CaCO₃/t e 0,03 kg CaCO₃/t respectivamente. Indicando a geração de drenagem ácida de mina.

Tabela 6 – Ensaio estáticos em rejeito de carvão.

Ensaio Estático	Valores	
Teste em pasta	pH	8,31
ABA	AP	176,56
	NP	4,38
	NNP	-172,18
	NPR	0,02
ABA Modificado	AP	156,56
	NP	5,09
	NNP	-151,47
	NPR	0,03

Fonte: do Autor (2020).

4.2 Ensaio estáticos com cinzas de termoelétrica

A Tab. 7 mostra as análises preliminares realizadas nas cinzas de termoelétrica. Observa-se que nas cinzas há apenas 0,19 % de enxofre total, destes 0,06% é enxofre pirítico.

Tabela 7 - Análise preliminar da cinza de fundo de termoelétrica.

ANÁLISE	VALORES
Umidade (%)	1,52
Cinza (%)	94,52
Matéria Volátil (%)	0,82
Poder Calorífico (kcal/kg)	297
Enxofre Total (%)	0,19
Enxofre Pirítico (%)	0,06
Enxofre Sulfático (%)	0,04
Enxofre Orgânico (%)	0,09

Fonte: do Autor (2020).

Os ensaios estáticos nas cinzas estão dispostos na Tab.8. Pode-se observar os valores de NNP e NPR obtidos pelo método ABA tradicional 10,29 kg CaCO₃/t e 2,73 kg CaCO₃/t respectivamente. E pelo método ABA modificado 14,26 kg CaCO₃/t e 8,8 kg CaCO₃/t respectivamente.

Tabela 8 – Ensaio estáticos em cinzas de fundo de termoeletrica.

Ensaio Estático	Valores	
Teste em pasta	pH	9,39
ABA	AP	5,93
	NP	16,23
	NNP	10,29
	NPR	2,73
ABA Modificado	AP	1,87
	NP	16,5
	NNP	14,26
	NPR	8,8

Fonte: do Autor (2020).

4.3 Ensaio estáticos com areia de fundição

A Tab. 9 apresenta as análises preliminares realizadas na areia de fundição. Pode-se observar que não há nenhuma das formas de enxofre.

Tabela 9 - Análise preliminar da areia de fundição.

ANÁLISE	VALORES
Umidade (%)	0,98
Cinza (%)	99,79
Matéria Volátil (%)	0,19
Poder Calorífico (kcal/kg)	6,00
Enxofre Total (%)	0,00
Enxofre Pirítico (%)	0,00
Enxofre Sulfático (%)	0,00
Enxofre Orgânico (%)	0,00

Fonte: do Autor (2020).

Os ensaios estáticos feitos na areia de fundição estão dispostos na Tab. 10. Pode-se observar os valores de NNP obtidos pelo método ABA tradicional 1,54 kg CaCO₃/t e não há NPR. E pelo método ABA modificado 2,18 kg CaCO₃/t também não apresentando valor para NPR.

Tabela 10 – Ensaio estáticos em areia de fundição.

Ensaio Estático	Valores	
Teste em pasta	pH	8,91
ABA	AP	0,00
	NP	1,54
	NNP	1,54
	NPR	-
ABA Modificado	AP	0,00
	NP	2,18
	NNP	2,18
	NPR	-

Fonte: do Autor (2020).

4.4 Ensaio cinéticos com cinzas de termoelétrica e rejeito de carvão

As Fig. 1 a 10 a seguir apresentam os resultados dos ensaios cinéticos em célula úmida contendo um rejeito de carvão, outra com cinzas de termoelétrica e uma terceira contendo a mistura dos dois a uma proporção 1:10 (rejeito:cinza).

Para o rejeito pode-se observar que o pH variou entre 4,3 e 6,73 no decorrer das 10 semanas de teste. O potencial redox aumentou ficando em torno de 250 mV. Nas primeiras semanas os valores de ferro se mostraram bem altos, o que indica uma parcial oxidação do rejeito. No decorrer das semanas esse valor teve uma baixa significativa.

Os valores de sulfato foram tendo queda também no decorrer das semanas, inicialmente o valor era próximo dos 2400 mg/L. Outros metais como manganês, alumínio e zinco também foram baixando os valores no decorrer das semanas, sendo o manganês a maior concentração, próximo de 60 mg/L inicialmente. Os valores de acidez e condutividade foram inicialmente altos, diminuindo no decorrer das semanas. E apresentou uma baixa alcalinidade.

Para as cinzas de fundo de termoelétrica o pH se apresentou mais alto entre 8,5 e 7,7. O potencial redox baixou ficando na faixa de 150 mV. Os valores de ferro, manganês, alumínio e zinco, ficaram abaixo de 0,3 mg/L. Sulfatos iniciou na

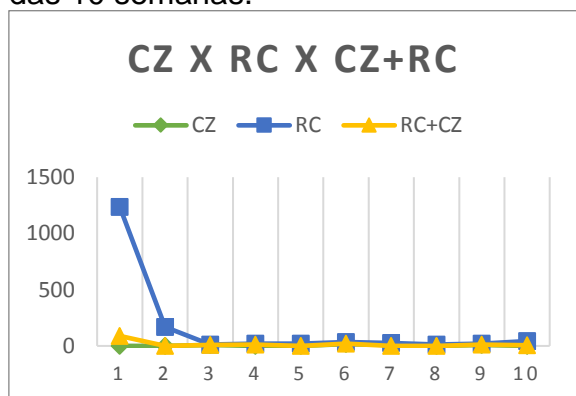


faixa de 450 mg/L e se apresentou estável na faixa de 40 mg/L. Devido ao pH mais elevado apresentou baixa acidez, e uma maior alcalinidade. A condutividade baixou no decorrer das semanas também estabilizando na faixa de 170 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Na mistura dos materiais notou-se uma neutralização eficiente, visto que o pH, apesar de apresentar inicialmente 5,05 na primeira semana, nas semanas seguintes já estabilizou entre 7,1 e 8,2. O potencial redox teve um pequeno aumento. Os valores de ferro, manganês, alumínio e zinco, se apresentaram maiores apenas na primeira semana, e estabilizando abaixo de 0,3 mg/l nas semanas seguintes. Os sulfatos e a condutividade também seguiram essa regra apresentando valores menores após a primeira semana. Apresentou baixa acidez e uma boa alcalinidade.

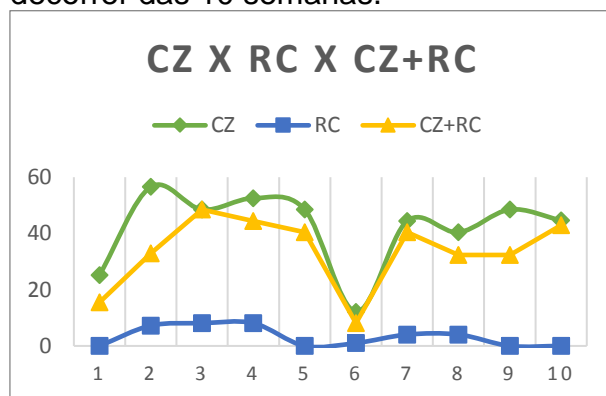
Para maior entendimento das figuras as cinzas estão dispostas como CZ, o rejeito de carvão como RC e a mistura de cinza com rejeito (CZ+RC).

Figura 1 – Níveis de acidez no decorrer das 10 semanas.



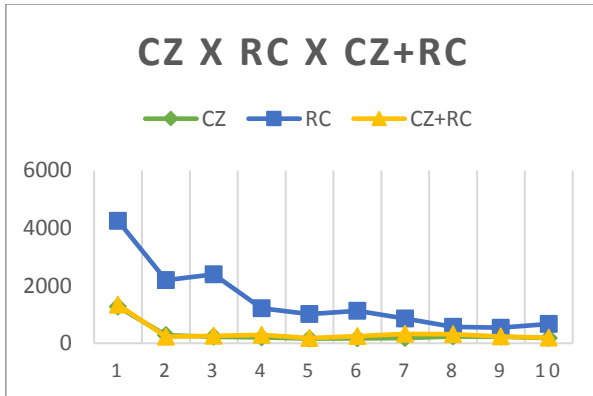
Fonte: do Autor (2020).

Figura 2 – Níveis de alcalinidade no decorrer das 10 semanas.



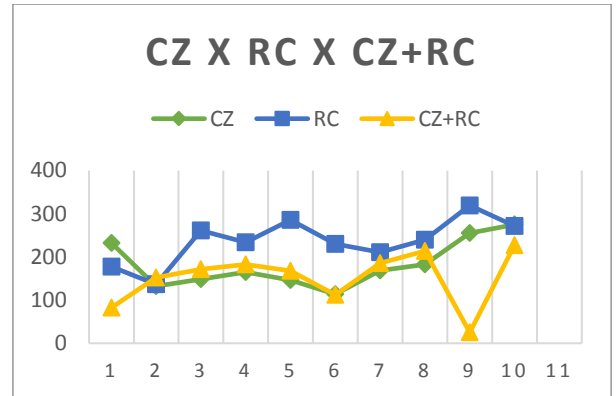
Fonte: do Autor (2020).

Figura 3 – Condutividade no decorrer das 10 semanas.



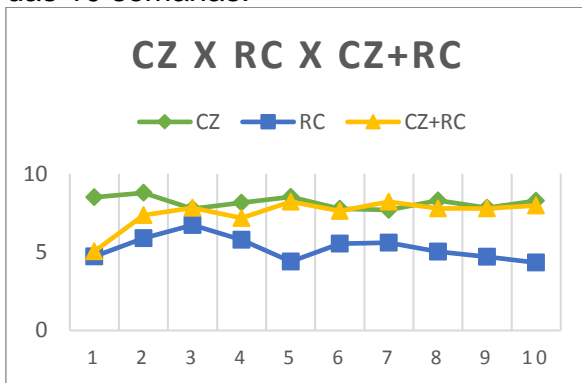
Fonte: do Autor (2020).

Figura 4 – Potencial redox no decorrer das 10 semanas.



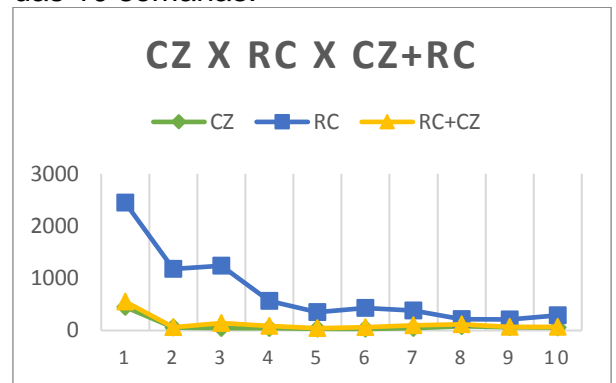
Fonte: do autor (2020).

Figura 5 – Valores de pH no decorrer das 10 semanas.



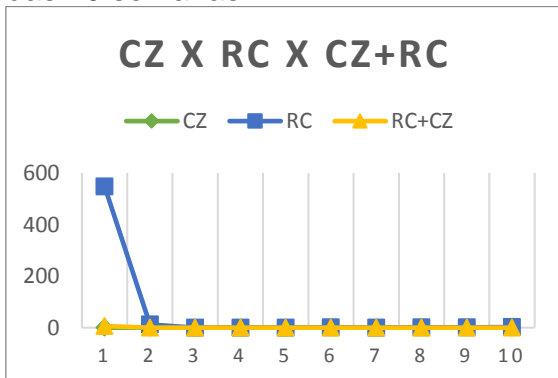
Fonte: do Autor (2020).

Figura 6 – Níveis de sulfato no decorrer das 10 semanas.



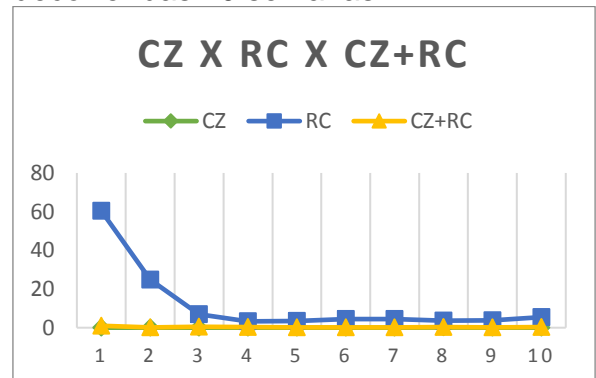
Fonte: do Autor (2020).

Figura 7 – Níveis de ferro no decorrer das 10 semanas.



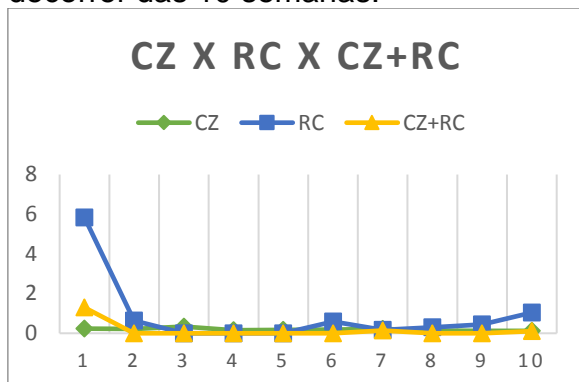
Fonte: do Autor (2020).

Figura 8 – Níveis de manganês no decorrer das 10 semanas.



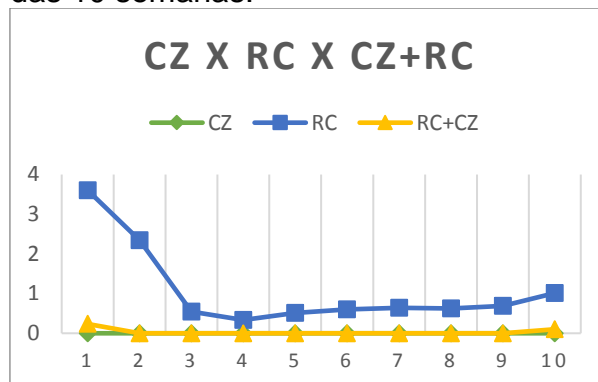
Fonte: do Autor (2020).

Figura 9 – Níveis de alumínio no decorrer das 10 semanas.



Fonte: do Autor (2020).

Figura 10 – Níveis de zinco no decorrer das 10 semanas.



Fonte: do Autor (2020).

4.5 Ensaio cinéticos com areia de fundição e rejeito de carvão

As Fig. 11 a 20 apresentam os resultados dos ensaios cinéticos em célula úmida contendo em um rejeito de carvão, outra com areia de fundição e uma terceira contendo a mistura dos dois a uma proporção 1:70 (rejeito:cinza). Estas proporções foram feitas levando em consideração os valores encontrados no método ABA modificados, por ter uma proporção menor.

Os testes levam em consideração os resultados de rejeito de carvão apresentados no item anterior, e que agora serão comparados com os resultados da areia de fundição e o estudo contendo os dois materiais.

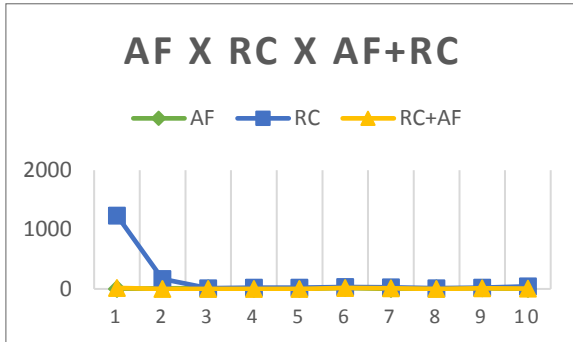
Para a célula contendo areia de fundição o pH se apresentou mais elevado entre 8,3 e 7,6. O potencial redox se manteve mais estável na faixa de 150 mV. Os valores de ferro, manganês e zinco, ficaram abaixo de 0,3 mg/L, apresentando valores maior de alumínio, em torno de 0,5 mg/L.

Os valores de sulfatos apresentaram-se baixo sendo o valor mais alto 20mg/L. Devido ao pH mais elevado apresentou uma acidez bem baixa, e uma maior alcalinidade, já a condutividade ficou estável na faixa de 130 μ S/cm.

A mistura da areia e rejeito de carvão, apresentou um pH mais básico até mesmo na primeira semana que ficou próximo ao 7 e um potencial redox mais elevado na faixa de 180 mV. Os valores de ferro, manganês, alumínio e zinco ficaram abaixo de 0,4 mg/L. O sulfato se apresentou mais alto na primeira semana, estabilizando

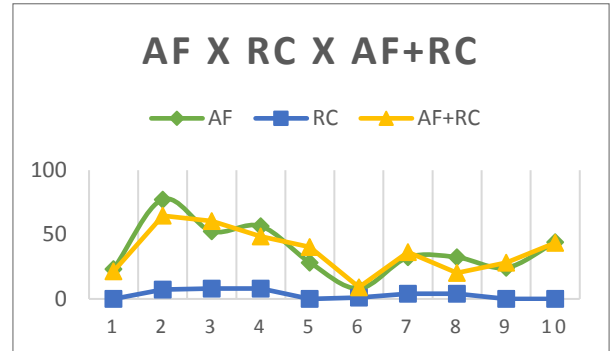
depois na faixa de 40 mg/L. Observou-se também baixa acidez e uma alcalinidade mais elevada e a condutividade estabilizou próximo a 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Figura 11 – Níveis de Acidez no decorrer das 10 semanas.



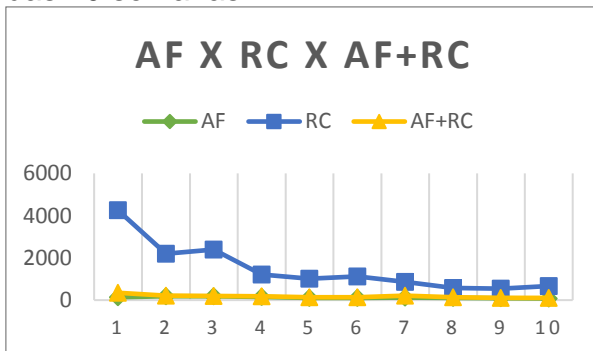
Fonte: do Autor (2020).

Figura 12 - Níveis de alcalinidade no decorrer das 10 semanas.



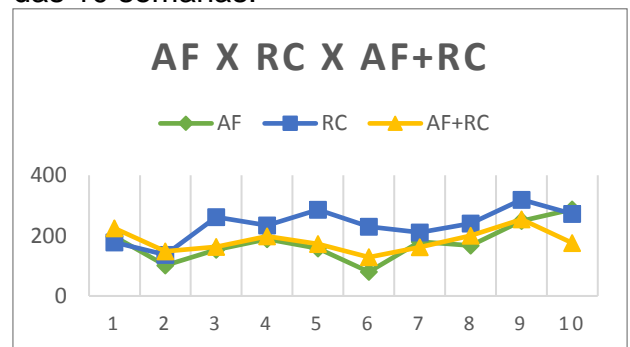
Fonte: do Autor (2020).

Figura 13 – Condutividade no decorrer das 10 semanas



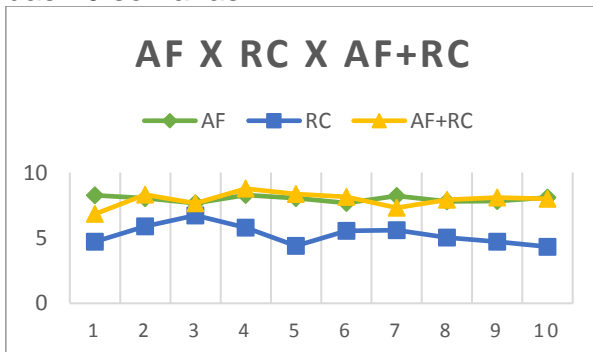
Fonte: do Autor (2020).

Figura 14 – Potencial redox no decorrer das 10 semanas.



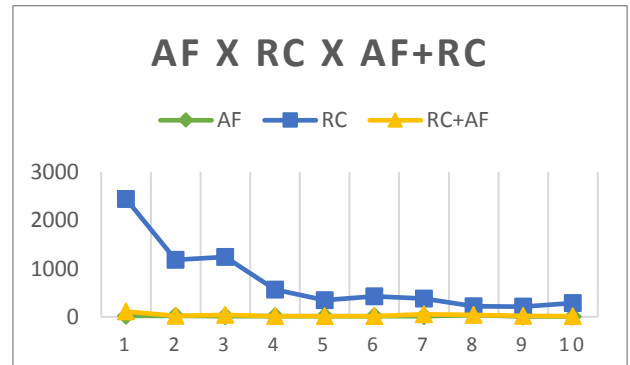
Fonte: do Autor (2020).

Figura 15 – Valores de pH no decorrer das 10 semanas.



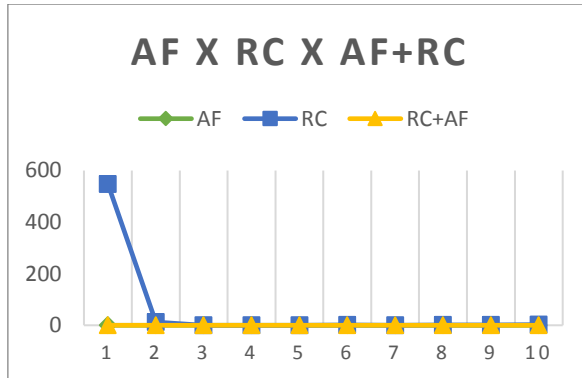
Fonte: do Autor (2020).

Figura 16 - Níveis de sulfato no decorrer das 10 semanas.



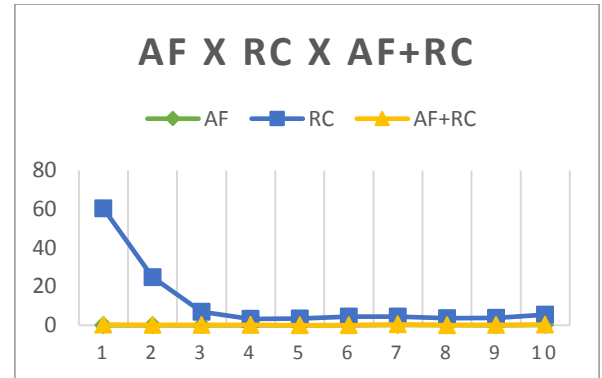
Fonte: do Autor (2020).

Figura 17 – Níveis de ferro no decorrer das 10 semanas.



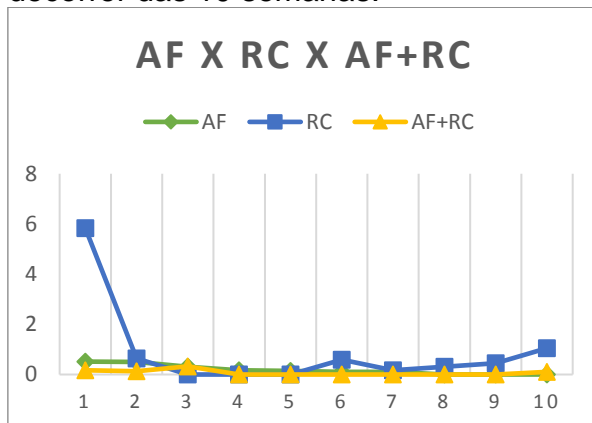
Fonte: do Autor (2020).

Figura 18 - Níveis de manganês no decorrer das 11 semanas.



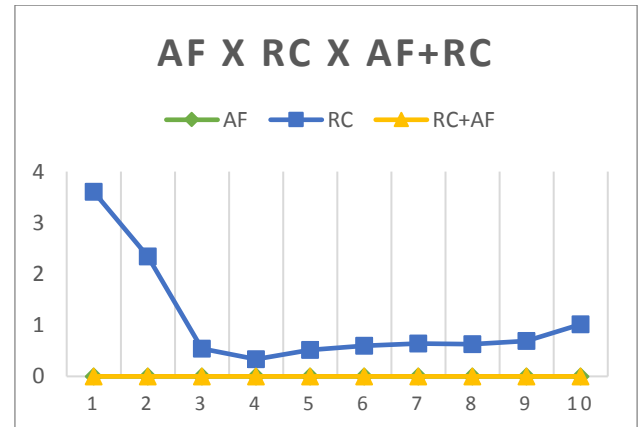
Fonte: do Autor (2020).

Figura 19 – Níveis de alumínio no decorrer das 10 semanas.



Fonte: do Autor (2020).

Figura 20 – Níveis de zinco no decorrer das 10 semanas.



Fonte: do Autor (2020).

5 CONCLUSÃO

Após a realização dos experimentos conclui-se que apesar de terem decorridos apenas 10 semanas de testes, o método ABA modificado é considerado uma forma segura para dosagem da quantidade de material neutralizante. A relação de rejeito: cinza no método ABA tradicional previa uma mistura 1:17 enquanto no método modificado a relação 1:10 já se mostra eficiente. Para rejeito: areia o método tradicional previa uma relação de 1:110 e o método modificado nos indica uma relação 1:70 como suficiente, ao qual pôde ser visto na prática que o modificado já é o suficiente.



Os ensaios realizados tanto com as cinzas quanto com a areia mostram que é possível fazer a utilização desse método para reduzir a drenagem ácida de mina em depósitos superficiais de rejeito de carvão. E que provavelmente reduziria o custo com os atuais métodos de tratamento de DAM.

Formas alternativas com outros rejeitos contendo um maior potencial de neutralização são umas das sugestões para trabalhos futuros.



REFERÊNCIAS

- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21. ed. Washington D.C.: APHA-AWWA-WEF, 2005.
- AMERICAN SOCIETY FOR TEST AND MATERIAL ASTM. **ASTM D 5744**: standard test method for accelerated weathering of solid materials using a modified humidity cell. USA, 1996.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL – ASTM. **ASTM D 5865**: standard test method for gross calorific value of coal and coke. USA, 2004.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL – ASTM. **ASTM D 4239-18e1**: standard teste method for sulfur in the analysis sample of coal and coke using high-temperature tube furnace combustion. USA, 2018.
- ASSOCIAÇÃO DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 8289**: determinação do teor de cinza. Rio de Janeiro, 1983.
- ASSOCIAÇÃO DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 8290**: determinação do teor de matérias voláteis. Rio de Janeiro, 1983.
- ASSOCIAÇÃO DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 8293**: determinação do teor de umidade. Rio de Janeiro, 1983.
- ASSOCIAÇÃO DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 8297**: determinação dos teores das diferentes formas de enxofre. Rio de Janeiro, 1983.
- BATISTA, Danielle Pereira; GRAZZIOTIN, Ingrid Costanzi; BIZANI, Delmar; Avaliação da Citotoxicidade de Drenagem Ácida de Mina de Carvão Após Processo de Biorremediação. *In*: SEFIC UNISALLE, 2015, Canoas. **Anais...** Canoas: Disponível em: <https://scholar.google.com/scholar?hl=pt-BR&as_sdt=0%2C5&q=avalia%C3%A7%C3%A3o+da+citotoxicidade+de+drenagem+%C3%A1cida+de+mina+de+carv%C3%A3o+ap%C3%B3s+processo+de+biorredu%C3%A7%C3%A3o&btnG=>>. Acesso em: 06 abr. 2020.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. **EPA 530-R-94-036**: Acid Mine Drainage Prediction., 1994. Technical Document.
- FARIAS, Eduardo Justi. **Análise da Viabilidade da Redução dos Impactos Ambientais na Mineração do Carvão Mineral Por Meio da Aplicação do Backfill**. 2019. 73 f. TCC (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia de Produção) - Universidade do Sul de Santa Catarina, Palhoça, 2019. Disponível em: <https://riuni.unisul.br/bitstream/handle/12345/8110/TCC_Carv%C3%A3o_Eduardo%20Justi%20de%20Farias%2022_19hs.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 25 mar. 2020.



JÚNIOR, Marcos Rinaldo Carvalho Cunha. **Formulação e Caracterização de Peças Cerâmica Fabricadas a Partir dos Produtos da Combustão do Carvão Mineral**. 2019. 70 f. TCC (Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal, Ceará, 2019. Disponível em: <http://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/49248/1/2019_tcc_mrccj%C3%BAnior.pdf> Acesso em: 05 abr. 2020.

KNISS, Claudia Terezinha; COSTA, Priscila Rezende da; QUONIAM, Luc; SANTOS, André Moraes dos. Utilização do Resíduo Resultante da Combustão de Carvão Mineral em Usinas Termelétricas na Produção de Novos Materiais: Uma Análise a Partir de Artigos Científicos e de Patentes. **Revista de Gestão Social e Ambiental - RGSA**, São Paulo, v.13, n. 1, p. 76-93, jan/abr. 2019. Disponível em: <<https://rgsa.emnuvens.com.br/rgsa/article/view/1786/pdf>>. Acesso em: 06 abr. 2020.

LEMOS, Luis Otávio Silva Pereira. **Tratamento de Drenagem Ácida de Minas**. 2015. 40 f. TCC (Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química) - Universidade Federal de Alfenas, Poço de Caldas, 2015. Disponível em: https://www.unifal-mg.edu.br/engenhariaquimica/system/files/imce/TCC_2015_2/TCC%20-%20Luis%20Lemos.pdf. Acesso em: 05 abr. 2020.

LIMA, Maria Thereza da Silva Lopes; SOUZA, Marina Corrêa. Discorrendo Sobre o Uso das Termoelétricas no Brasil. **Ciência e Natureza**, v. 37, n. 2, p. 17-23. 2015. Disponível em: <<https://www.redalyc.org/pdf/4675/467547642004.pdf>>. Acesso em: 04 abr. 2020.

LOPES, Rui Jorge Aires. **Análise de alternativas de valorização de cinzas volantes de carvão de uma central termoelétrica**. 2018. Dissertação de Mestrado Integral em Engenharia Química – Universidade de Coimbra, 2018. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10316/86481>> Acesso em: 06 mai. 2020.

OBERSCHELP, C; PFISTER, S; RAPTIS C.E. Global Emission Hotspots Of Coal Power Generation. **Nature Sustainability** 2, 113–121, fev 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41893-019-0221-6>>. Acesso em: 05 abr. 2020.

PEREIRA, Leonardo Gadiel de Oliveira. **Estudo Preliminar do Uso de um Processo Eletroquímico Para o Tratamento de Água Contaminada Por Drenagem Ácida de Mina de Carvão**. 2017. 39 f. TCC (Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia de Energia). Universidade Federal de Santa Catarina – Araranguá, 2017. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/182268/ESTUDO%20PRELIMINAR%20DO%20USO%20DE%20UM%20PROCESSO%20ELETROQU%20MICO%20PARA%20O%20TRATAMENTO%20DE%20%C3%81GUA%20CONTAMINADA%20POR%20DRENAGEM%20%C3%81CIDA%20DE%20MINA%20DE%20CARV%C3%83O.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 05 abr. 2020.



RODRIGUES, Viviane Sardilli. **Degradação Bacteriana de Compostos Fenólicos Visando a descontaminação da Areia de Fundição**. 2019. 80 f. TCC (Mestrado em Ciência) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019. Disponível em: <<https://teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-17072019-110443/publico/VivianeSardilliRodriguesCorr19.pdf>>. Acesso em: 05 abr.2020.

SANTOS, Marcos Leonardo Vieira dos. **Reutilização da Areia Residual de Fundição Para Fabricação de Moldes Para Peças Metálicas**. 2018. 40 f. TCC (Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química) – Universidade do Sul de Santa Catarina, Tubarão, 2018. Disponível em: <<https://riuni.unisul.br/bitstream/handle/12345/5265/TCC%20Marcos%20Leonardo.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 07 abr. 2020.

SILVA, Lilian Marcellino da.; FERREIRA, Rafael Lopes. Impacto Ambiental Pela Mineração de Carvão no Sul de Santa Catarina. **Caderno Meio Ambiente e Sustentabilidade**, v. 6, n. 4, p.54-71, 2015. Disponível em: <<https://www.uninter.com/cadernosuninter/index.php/meioAmbiente/article/viewFile/461/396>>. Acesso em: 25 mar. 2020.

SEVERO, Johnny Anderson; MODOLO, Regina Célia Espinosa; MORAES, Carlos Alberto Mendes; ZINANI, Flávia Schwarz Franceschini. Regeneração Térmica de Areia Fenólica de Fundição em Leito Fluidizado em Escala Laboratorial. **Revista Matéria**, v. 23, n. 1, 2018. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rmat/v23n1/1517-7076-rmat-S1517-7076201700010319.pdf>>. Acesso em: 06 abr. 2020.
SOBEK, Andrew; SHULLER, Willian; Freeman, John; SMITH, Richard. Field and Laboratory Methods Applicable to Overburden and Minesoils, **EPA 600/2-78-054**,1978.

VASCONCELOS, Sarah Denise; BARROSO, Suelly Helena de Araújo; VIEIRA, Francisco de Assis Franco; ALMEIDA, Helmer Boris Fernandes. Avaliação do Uso de Cinzas de Carvão Mineral Produzidas em Usina Termelétrica na Construção de Pavimentos. **Transportes**, v. 27, n. 2, 2019. Disponível em: <<https://revistatransportes.org.br/anpet/article/view/1592>>. Acesso em: 02 abr. 2020.
YAO, Zhitong; JI, Xiaosheng; SARKER, Prabir; TANG, Wei Han; GE, Liuqin; XIA, Meisheng; XI, Yongqing. A Comprehensive Review On The Applications Of Coal Fly Ash. **Earth-Science Reviews**, v. 141, p. 105 -121, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2014.11.016>. Acesso em: 05 abr. 2020.