

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**



Estudo do uso de polietileno de baixa densidade reciclado na mitigação dos impactos ambientais gerados pela drenagem ácida provenientes da mineração de carvão do Sul de Santa Catarina

Marcelo Gryczak

Orientador: Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold

Porto Alegre, outubro de 2020



Marcelo Gryczak

Estudo do uso de polietileno de baixa densidade reciclado na mitigação dos impactos ambientais gerados pela drenagem ácida provenientes da mineração de carvão do Sul de Santa Catarina

Versão preliminar da Tese realizada sob a orientação do Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold, e apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, outubro de 2020



#### Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Gryczak, Marcelo

Estudo do uso de polietileno de baixa densidade reciclado na mitigação dos impactos ambientais gerados pela drenagem ácida provenientes da mineração de carvão do Sul de Santa Catarina / Marcelo Gryczak. -- 2020.

140 f.

Orientador: Cesar Liberato Petzhold.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2020.

1. Compósitos. 2. polímeros reciclados. 3. ecotoxicologia. 4. resíduo de carvão mineral. I. Liberato Petzhold, Cesar, orient. II. Título.



Marcelo Gryczak

Estudo do uso de polietileno de baixa densidade reciclado na mitigação dos impactos ambientais gerados pela drenagem ácida provenientes da mineração de carvão do Sul de Santa Catarina

Esta Tese foi julgada e aprovada para obtenção do Grau de Doutor em Ciência dos Materiais no Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade do Federal do Rio Grande do Sul.

Porto Alegre, 16 de outubro de 2020

**BANCA EXAMINADORA**

Professora Doutora Andrea Camardella de Lima Rizzo - (CETEM)

Professora Doutora Julia Niemeyer - (UFSC)

Professora Doutora Marly Maldaner Jacobi - (UFRGS)

Professor Doutor Johnny Ferraz Dias - (UFRGS)

Marcelo Gryczak

Doutorando





*Dedico este trabalho a minha mãe, Geni Gryczak*



## AGRADECIMENTOS

Este trabalho exigiu uma parte significativa da minha vida nesses últimos anos, assim sendo, existe algo tácito entre as palavras e números aqui apresentados, uma força motriz, um ser humano sonhador e um sonho em movimento, que me fez ir quando as coisas pareciam parar.

Muitas instituições acreditaram em meu trabalho, de forma que sou grato: pelo apoio financeiro provido pela Capes, as oportunidades oferecidas pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul e o Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais aos Grupos de Pesquisa Sinpol e Eawag/Ecotox Center.

Encontrei muitas pessoas nesse caminho e como resultado, sou o somatório de cada uma delas, de modo que não posso nomear e vincular suas importâncias, temo que seja injusto não prestar a devida atenção a todos que merecem, para essas pessoas minha gratidão.

Entretanto, gostaria de expressar o quanto sou grato ao Cesar Petzhold, o professor é uma referência para todos que estão em sua volta, sua dedicação e humildade é algo contagiante. Obrigado por me orientar.

Minha família compartilhou esse sonho comigo e quando as coisas ficaram difíceis, alguém estava lá para me impulsionar e as vezes que caí, foram eles que me juntaram do chão, meu muito obrigado. Ao Darwin, meu cachorro e grande amigo, que esteve todo esse tempo ao meu lado.

Quando oferecemos uma ideia, uma perspectiva, isso nos ajuda a vermos quem realmente somos, nos acorda e nos impulsiona, rumo ao nosso potencial coletivo e individual. Aqui estamos nós e agora estou indo ao encontro do resultado daquilo que propus a construirmos, citando Chopra “Eu sou um impulso do universo, neste momento e tempo em particular, faço parte de uma onda coletiva de consciência e depois de Eu ter ido, terei feito o que vim fazer. E isso é o suficiente” que Deus sempre me conduza nas realizações dos meus sonhos.



## RESUMO

O processo de mineração em uma indústria carbonífera é responsável por grande impacto ambiental, 60% do total extraído é rejeito, que é enviado para uma barragem controlada devido ao seu potencial efeito toxicológico quando exposto ao meio ambiente. Por outro lado, o consumo de polímeros tem crescido a uma taxa anual de 5%, superior a 300 milhões de toneladas/ano. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi investigar a formulação de um compósito de matriz polimérica reciclada e rejeito da extração do carvão mineral, visando propriedades de interesse e mitigação dos impactos ambientais gerados pelos resíduos utilizados na formulação do compósito. Desta forma, é apresentada a caracterização do resíduo de carvão mineral, através de fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e avaliação do potencial de formação de drenagem ácida mineral (DAM). Posteriormente, a tese é dedicada em elucidar através de ensaios mecânicos, quais matrizes recicladas dentre: PEBD, PEAD, PP, PS e PET são factíveis no desenvolvimento do compósito, com formulações entre 20 a 80% de resíduo. Diante dos resultados obtidos, visou-se a caracterização das propriedades da matriz PEBD reciclada na formulação do compósito em frações entre 20 a 80% em peso e os parâmetros avaliados foram: granulometria do resíduo, perfil de torque, tração, módulo de elasticidade, dureza Shore D, índice de fluidez, análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), densidade, condutividade térmica, absorção de água e teste de flamabilidade. Diante da necessidade de avaliar a relação dos compósitos formulados com o meio ambiente, foi realizado à investigação ecotoxicológica em relação aos impactos causados pelo resíduo de carvão mineral. As amostras foram submetidas à formação do lixiviado da drenagem ácida mineral em células úmidas e avaliadas em relação aos parâmetros químicos e de toxicologia ambiental. Os solos contaminados pelo lixiviado foram testados pelo comportamento de fuga e atividade alimentar (Bait-lamina) com grupos de *Eisenia fetida*, taxa de mortalidade e reprodução com grupos de *Folsomia candida* e os lixiviados foram testados diretamente em sistemas aquáticos, utilizando como parâmetro a inibição de bioluminescência com grupos de *Allivibrio fischeri*. Os resultados demonstraram a diminuição dos traços de contaminantes com a formulação do compósito polimérico e adesão da fase polimérica ao resíduo, com composições de até 80% de rejeito de carvão na formulação foram consideradas estáticas em relação aos parâmetros ecotoxicológicos avaliados. Portanto, compósitos com

formulações de até 80% de rejeito de carvão apresentaram excelentes propriedades com potencial para aplicação na construção civil e arquitetônicos, posto que direciona dois resíduos em um novo material menos agressivo ao meio ambiente e com versatilidade em seu uso.

**Palavras-chave:** Compósitos, ecotoxicologia, polímeros reciclados, resíduo de carvão mineral.

## ABSTRACT

The mining process in a coal industry is responsible for a great environmental impact, 60% of the total extracted is discarded, which is sent to a controlled dam due to its potential toxicological effect when exposed to the environment. On the other hand, consumption of polymers has grown at an annual rate of 5%, exceeding 300 million tons / year. Therefore, the objective of this work was to investigate the formulation of a recycled polymer matrix composite and waste from the extraction of mineral coal, aiming at properties of interest and mitigation of the environmental impacts generated by the residues used in the formulation of the composite. In this way, the characterization of the coal residue is presented, through X-ray fluorescence (FRX), X-ray diffraction (DRX), thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscopy (SEM) and evaluation of the potential for formation of mineral acid drainage (DAM). Subsequently, the thesis is dedicated to elucidating through mechanical tests, which recycled matrices among: LDPE, HDPE, PP, PS and PET are feasible in the development of the composite, with formulations between 20 to 80% of residue. In view of the results obtained, we aimed to characterize the properties of the recycled LDPE matrix in the formulation of the composite in fractions between 20 to 80% by weight and the parameters evaluated were: residue granulometry, torque profile, traction, elasticity module, hardness Shore D, fluidity index, thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscopy (SEM), density, thermal conductivity, water absorption and flammability test. In view of the need to evaluate the relationship of the composites formulated with the environment, an ecotoxicological investigation was carried out in relation to the impacts caused by the coal residue. The samples were subjected to the formation of leachate from mineral acid drainage in wet cells and evaluated in relation to chemical parameters and environmental toxicology. Soils contaminated by leachate were tested for escape behavior and food activity (bait-lamina) with *Eisenia fetida* groups, mortality and reproduction rate with *Folsomia candida* groups and leachate were tested directly in aquatic systems, using inhibition as a parameter of bioluminescence with groups of *Allivibrio fischeri*. The results demonstrated the reduction of the contaminant traces with the formulation of the polymeric composite and adhesion of the polymeric phase to the residue, with compositions of up to 80% of coal tailings in the formulation were considered static in relation to the ecotoxicological parameters evaluated. Therefore, composites with formulations of up to 80% of coal tailings showed excellent properties with potential for application in civil

and architectural construction, since it directs two residues in a new material less aggressive to the environment and with versatility in its use.

**Keywords:** Composites, ecotoxicology, recycled polymers, coal mining waste.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Barragem de disposição e controle do resíduo de carvão mineral. ....	17
Figura 2: Fluxograma experimental resíduo carvão mineral. ....	19
Figura 3: Distribuição granulométrica pós moagem do resíduo de carvão mineral. ....	23
Figura 4: Resultado de difração de raios-x do resíduo de carvão mineral. ....	25
Figura 5: Curva de TGA e DTG do resíduo de carvão mineral (10°C/min) em atmosfera inerte (A) e oxidante (B). ....	26
Figura 6: Fotomicrografia do resíduo de carvão mineral. ....	27
Figura 7: Ciclo de vida dos polímeros. ....	34
Figura 8: Código de identificação dos polímeros. ....	35
Figura 9: Dimensões corpo de prova ensaio tração à ruptura. ....	38
Figura 10: Tensão-máxima de ruptura dos compósitos de matriz PEBD, PEAD e PP. ....	40
Figura 11: Módulo de elasticidade dos compósitos de PEBD, PEAD e PP. ....	41
Figura 12: Sistema de confecção e caracterização das matrizes poliméricas. ....	42
Figura 13: Representação da polimerização por adição do polietileno. ....	44
Figura 14: Compósito de matriz PEBD/Resíduo de carvão com 20% de PEBD. ....	47
Figura 15: Fluxograma experimental do compósito sustentável. ....	48
Figura 16: Corpo de prova para o ensaio de densidade. ....	50
Figura 17: Esquema ensaio de flamabilidade. ....	51
Figura 18: Sistema da análise de condutividade térmica. ....	52
Figura 19: Corpo de prova teste resistência de impacto. ....	53
Figura 20: Curva de torque dos compósitos de matriz PEBD. ....	55
Figura 21: Perfil de torque dos 8 – 10 min dos compósitos de matriz PEBD. ....	56
Figura 22: Índice de fluidez dos compósitos. ....	57
Figura 23: Densidade dos compósitos de matriz PEBD. ....	58
Figura 24: Absorção de água dos compósitos. ....	59
Figura 25: Condutividade térmica dos compósitos. ....	60
Figura 26: Tração dos compósitos de matriz PEBD. ....	61
Figura 27: Módulo de elasticidade de compósitos de matriz PEBD. ....	62
Figura 28: Deformação máxima dos compósitos de matriz PEBD. ....	63
Figura 29: Curvas de tensão-deformação dos compósitos de matriz PEBD. ....	64
Figura 30: Dureza Shore D dos compósitos de matriz PEBD. ....	65
Figura 31: Resistência ao impacto dos compósitos de matriz PEBD. ....	66

Figura 32: Micrografias MEV dos compósitos. ....	67
Figura 33: Termogravimetria dos compósitos.....	68
Figura 34: Curvas de aquecimento do DSC dos compósitos (10°C/min, 2º aquecimento). ....	70
Figura 35: Curvas de resfriamento do DSC dos compósitos.....	71
Figura 36: Grau de cristalinidade dos materiais compósitos.....	73
Figura 37: Curvas de aquecimento do DSC das matrizes PEBD, PEAD e PEBD reciclado (10°C/min, 2º aquecimento).....	74
Figura 39: Cadeia de casualidade ecotoxicológica.....	78
Figura 40: Sistema de caracterização ecotoxicológica.....	80
Figura 41: Esquema da obtenção do extrato solubilizado.....	81
Figura 42: Identificação do clitelo em minhocas <i>E. fetida</i> .....	82
Figura 43: Sistema preparação do ensaio de comportamento de fuga <i>E. fetida</i> .....	83
Figura 44: Sistema do ensaio de atividade alimentar com <i>E. fetida</i> .....	85
Figura 45: Teste de sobrevivência <i>F. candida</i> .....	85
Figura 46: Teste de reprodução com <i>F. candida</i> .....	86
Figura 47: Teste de inibição de bioluminescência com <i>A. fischeri</i> .....	87
Figura 48: Teste de comportamento de fuga <i>E. fetida</i> .....	90
Figura 49: Teste de atividade alimentar com <i>E. fetida</i> .....	92
Figura 50: Teste de taxa de letalidade com <i>F. candida</i> .....	93
Figura 51: Teste de taxa de reprodução com <i>F. candida</i> .....	93
Figura 52: Teste de taxa de bioluminescência com <i>A. fischeri</i> .....	94

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Balanço de massa no processo de mineração de carvão.....	16
Tabela 2: Pesquisas relacionadas ao uso de resíduo de carvão mineral em novos materiais. ..	18
Tabela 3: Especificações da análise de termogravimetria do resíduo. ....	20
Tabela 4: Distribuição granulométrica pós moagem do resíduo de carvão mineral. ....	22
Tabela 5: Caracterização química elementar da amostra de resíduo de carvão mineral. ....	24
Tabela 6: Resultado da avaliação do potencial de drenagem ácida mineral. ....	28
Tabela 7: Teste estático de contabilização de ácido e base. ....	28
Tabela 8: Origens das matrizes poliméricas recicladas. ....	35
Tabela 9: Especificações do processamento do compósito no misturador dinâmico.....	36
Tabela 10: Especificações moldagem por compressão térmica para corpo de prova para o ensaio de tração.....	37
Tabela 11: Resultados de índice de fluidez das matrizes. ....	39
Tabela 12: Pesquisas relacionadas ao uso de PEBD na formulação de compósitos. ....	45
Tabela 13: Especificações do processamento do compósito de matriz PEBD.....	46
Tabela 14: Especificações de moldagem para os corpos de prova ensaio de tração. ....	47
Tabela 15: Especificações ensaio de perfil de torque compósito. ....	49
Tabela 16: Resultados do teste de flamabilidade do material compósito matriz PEBD. ....	59
Tabela 17: Resultados $T_{inicial}$ da degradação dos materiais compósitos. ....	69
Tabela 18: Resultados da temperatura de fusão ( $T_{pico}$ ) dos materiais compósitos referentes ao primeiro e segundo evento.....	71
Tabela 19: Resultados dos picos das temperaturas de cristalização dos materiais compósitos. ....	72
Tabela 20: Pesquisas relacionadas ao uso de testes ecotoxicológicos em lixiviados de materiais. ....	79
Tabela 21: Caracterização química de amostras de lixiviados. ....	88



## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

**ABNT** – Associação Brasileira de Normas Técnicas  
**ASTM** – American Society for Testing and Materials  
**CP** - Corpo de prova  
**CRA** – Comprimento da radícula na amostra  
**CRC** – Comprimento da radícula no controle negativo  
**DAM** – Drenagem ácida mineral  
**DR-X** – Difração de raios-X  
**DSC** – Calorimetria exploratória diferencial  
**EPA** –Environmental Protection Agency  
**g** – Gramas  
**h** – Horas  
**ICR** – Índice de crescimento relativo  
**IG** – Índice de germinação  
**Kg** –Quilograma  
**MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura  
**min** – Minutos  
**mm** – Milímetros  
**MPa** – Megapascal  
**m<sup>3</sup>**- Metro cúbico  
**N** – Newton  
**NBR** – Denominação de norma da ABNT  
**Nm** – Newton metro  
**PA** – Potencial de acidez  
**PEAD** – Polietileno de alta densidade  
**PEBD** – Polietileno de baixa densidade  
**PET** – Poli(tereftalato de etileno)  
**PN** – Potencial de neutralização  
**PNL** – Potencial neutralização líquida  
**PP** – Polipropileno  
**PS** – Poliestireno  
**PVC** – Policloreto de vinila  
**RC** - Resíduo de carvão mineral

**rpm** – Rotação por minuto

**SAT** – Solo artificial tropical

**SGA** – Número de sementes germinadas na amostra

**SGC** – Número de sementes germinadas no controle negativo

**SINPOL** – Laboratório de Síntese Orgânica e de Polímeros

**Tc** – Temperatura de cristalização

**TGA** – Análise termogravimétrica

**Tm** – Temperatura de fusão

**Ton** – Toneladas

**UFRGS** – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

**W/mk** – Watt por metro por kelvin

**°C** – Celsius

**%** - Porcentagem

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>27</b>
<b>OBJETIVO GERAL</b> .....	<b>29</b>
<b>OBJETIVO ESPECÍFICOS</b> .....	<b>29</b>
<b>CAPÍTULO I – RESÍDUO DE CARVÃO MINERAL</b> .....	<b>14</b>
1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	14
2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	18
2.1 Obtenção e caracterização do resíduo de carvão.....	18
2.2 Granulometria .....	19
2.3 Fluorescência de raios X .....	19
2.4 Difração de raios X.....	20
2.5 Termogravimetria .....	20
2.6 Microscopia eletrônica de varredura.....	20
2.7 Potencial de formação drenagem ácida mineral.....	21
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	22
3.1 Granulometria do resíduo de carvão mineral.....	22
3.2 Fluorescência de raios X .....	23
3.3 Difração de raios X.....	24
3.4 Termogravimetria .....	25
3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	27
3.6 Potencial de formação drenagem ácida mineral.....	28
4 CONCLUSÃO.....	29
<b>CAPÍTULO II – MATRIZ POLIMÉRICA RECICLADA</b> .....	<b>32</b>
1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	32
2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
2.1 Preparação dos corpos de prova .....	35
2.2 Índice de fluidez.....	37
2.3 Ensaio de tração.....	37
2.4 Módulo de elasticidade.....	38
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	38
3.1 Índice de fluidez.....	39
3.2 Ensaio de tensão-deformação .....	40
3.3 Módulo de elasticidade.....	41

4 CONCLUSÃO.....	42
<b>CAPÍTULO III – COMPÓSITO PEBD RECICLADO /RESÍDUO DE CARVÃO MINERAL.....</b>	<b>44</b>
1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	44
2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
<b>2.1 Preparação dos corpos de prova .....</b>	<b>46</b>
<b>2.2 Perfil de torque .....</b>	<b>48</b>
<b>2.3 Densidade .....</b>	<b>49</b>
<b>2.4 Absorção de água.....</b>	<b>50</b>
<b>2.5 Flamabilidade .....</b>	<b>51</b>
<b>2.6 Condutividade térmica.....</b>	<b>52</b>
<b>2.7 Dureza Shore D.....</b>	<b>53</b>
<b>2.8 Resistência ao impacto .....</b>	<b>53</b>
<b>2.9 Microscopia eletrônica de varredura.....</b>	<b>54</b>
<b>2.10 Calorimetria exploratória diferencial.....</b>	<b>54</b>
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	54
<b>3.1 Perfil de torque .....</b>	<b>54</b>
<b>3.2 Índice de fluidez.....</b>	<b>56</b>
<b>3.3 Densidade .....</b>	<b>57</b>
<b>3.4 Absorção de água.....</b>	<b>58</b>
<b>3.5 Flamabilidade .....</b>	<b>59</b>
<b>3.6 Condutividade térmica.....</b>	<b>60</b>
<b>3.7 Ensaio de tração.....</b>	<b>61</b>
<b>3.8 Módulo de elasticidade.....</b>	<b>62</b>
<b>3.9 Dureza Shore D.....</b>	<b>64</b>
<b>3.10 Resistência ao impacto .....</b>	<b>65</b>
<b>3.11 Microscopia eletrônica de varredura.....</b>	<b>66</b>
<b>3.12 Termogravimetria .....</b>	<b>67</b>
<b>3.13 Calorimetria exploratória diferencial.....</b>	<b>69</b>
<b>3.13.1 Avaliação da matriz de PEBD reciclado.....</b>	<b>74</b>
4 CONCLUSÃO.....	75
<b>CAPÍTULO IV – AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA .....</b>	<b>76</b>
1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	76
2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	79



2.1 Obtenção do extrato lixiviado.....	80
2.2 Caracterização química do lixiviado .....	81
2.2 Comportamento de fuga com <i>E. fetida</i> .....	82
2.3 Atividade alimentar utilizando Bait-lamina com <i>E. fetida</i> .....	84
2.4 Taxa de letalidade e reprodução com <i>F. candida</i> .....	85
2.5 Teste de bioluminescência com <i>A. fischeri</i> .....	86
2.6 Análise estatística.....	87
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	87
3.1 Caracterização química do lixiviado .....	88
3.2 Comportamento de fuga com <i>E. fetida</i> .....	89
3.3 Atividade alimentar utilizando Bait-lamina com <i>E. fetida</i> .....	91
3.4 Taxa de letalidade e reprodução com <i>F. candida</i> .....	92
3.5 Teste de bioluminescência com <i>A. fischeri</i> .....	94
4 CONCLUSÃO.....	95
<b>CAPÍTULO V – CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>96</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>116</b>
<b>ANEXO A – PERFIL DE TORQUE COMPÓSITOS COM PEBD VIRGEM.....</b>	<b>117</b>
<b>ANEXO B – ÍNDICE DE FLUIDEZ COMPÓSITOS COM PEBD VIRGEM.....</b>	<b>117</b>
<b>ANEXO C – DENSIDADE COMPÓSITOS COM PEBD VIRGEM.....</b>	<b>118</b>
<b>ANEXO D – ABSORÇÃO DE ÁGUA COMPÓSITOS COM PEBD VIRGEM .....</b>	<b>118</b>
<b>ANEXO E – TESTE DE FLAMABILIDADE COMPÓSITOS COM PEBD VIRGEM .....</b>	<b>119</b>
<b>ANEXO F – TESTE DE CONDUTIVIDADE TÉRMICA.....</b>	<b>119</b>
.....ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.	
<b>ANEXO G – TRAÇÃO COMPÓSITOS COM PEBD VIRGEM.....</b>	<b>120</b>
<b>ANEXO H – MÓDULO DE ELASTICIDADE COMPÓSITOS COM PEBD VIRGEM .....</b>	<b>120</b>
<b>ANEXO I – DUREZA SHORE D COMPÓSITOS COM PEBD VIRGEM.....</b>	<b>121</b>
<b>ANEXO J – RESISTÊNCIA AO IMPACTO COMPÓSITOS COM PEBD VIRGEM</b>	<b>121</b>
<b>ANEXO K – TERMOGRAVIMETRIA DOS COMPÓSITOS PEBD VIRGEM.....</b>	<b>122</b>
<b>ANEXO L – CURVAS DE RESFRIAMENTO DO DSC DOS COMPÓSITOS PEBD VIRGEM .....</b>	<b>122</b>
<b>ANEXO M – CURVAS DE AQUECIMENTO DO DSC DOS COMPÓSITOS PEBD VIRGEM .....</b>	<b>123</b>

**ANEXO N – GRAU DE CRISTALINIDADE DOS COMPÓSITOS PEBD VIRGEM 123**

## INTRODUÇÃO

A acumulativa e demasiada intervenção humana no ambiente durante milhares de anos acarretou mudanças significativas que são evidenciadas na atualidade. O aumento da capacidade de produção industrial tem gerado intermitentemente uma grande quantidade de resíduos.

Diante deste contexto, faz-se necessárias alternativas que busquem a destinação correta ou, preferivelmente, a agregação de valor aos resíduos gerados. Além dos problemas econômicos e políticos enfrentados ao explorar um destino correto ou ao beneficiar os resíduos, há uma carência de técnicas que aliem o processamento e beneficiamento de forma efetiva para a solução dos problemas causados por sua geração e sua intervenção/ação sobre o meio ambiente.

O carvão mineral desempenha papel fundamental no fornecimento de energia elétrica. Entretanto, a extração, beneficiamento e uso do carvão mineral estão associados a uma série de impactos ambientais. Posto que, o principal problema da mineração de carvão é a geração de resíduos (BIAN et al., 2009).

O enxofre é um dos componentes dos depósitos de resíduos de carvão mineral, que pode estar presente como  $\text{FeS}_2$  (pirita) e  $\text{SO}_4^{2-}$  (íons sulfato). A pirita, na presença de meio aquoso, oxigênio e bactéria acidófila, é oxidada e, se não possuir minerais neutralizantes como carbonatos, gera drenagem ácida mineral, sua formação nessas circunstâncias pode causar contaminação extensiva de águas e solo através da acidificação desses sistemas e dissolução de metais (AKCIL; KOLDAS, 2006).

A invenção dos plásticos é um marco importante que levou à melhoria da qualidade de vida dos seres humanos. Desde sua primeira síntese no início do século XX, os plásticos substituíram muitos tipos de materiais como a madeira, os metais e a cerâmica na produção de produtos de consumo. Estudos mostraram que os produtos à base de plásticos são responsáveis pela redução do custo de produção em diferentes campos do empreendimento humano (SARTORIUS, 2010).

Por outro lado, apesar dos benefícios mencionados, surgem problemas ambientais devido à acumulação de resíduos plásticos desde o início da invenção. Como os resíduos plásticos praticamente não se biodecompõem, estes ocupam um grande espaço nos aterros por centenas de anos após sua disposição e compreendem de 8 a 12% do fluxo de resíduos municipais (WONG et al., 2015).

Torna-se assim urgente o desenvolvimento e comercialização de compósitos constituídos por materiais obtidos de fontes residuais, o que resultaria na diminuição da dependência das fontes não renováveis, reduzindo assim os impactos ambientais gerados (JOSHI et al, 2004).

O progresso de uma tecnologia passa por estágios de desenvolvimento específicos da pesquisa básica ao material, representando a abordagem baseada em recursos do material e na viabilidade de um produto. Os indicadores compreendem e são expressos em nível tecnológico, econômico, aspectos sociais e ambientais (HELBIG et al., 2017).

Nos últimos anos, uma grande quantidade de pesquisas concentrou sua atenção no impacto que o uso indevido dos recursos naturais apresenta sobre o meio ambiente. Essa tendência, juntamente com a maior conscientização sobre os problemas ambientais, a limitação dos recursos naturais e o aumento da população mundial, destaca a necessidade de descobrir novas maneiras de usar esses recursos de forma mais eficiente para alcançar um equilíbrio entre as necessidades de consumo e a sustentabilidade (GARCÍA-GRANERO; PIEDRA-MUÑOZ; GALDEANO-GÓMEZ, 2018).

O Laboratório de Síntese Orgânica e de Polímeros (SINPOL) da UFRGS tem investigado nos últimos anos o desenvolvimento de materiais poliméricos provenientes de fontes renováveis e resíduos agrícolas e industriais. Com este trabalho pretende-se estudar a potencialidade na mitigação dos impactos ambientais dos resíduos de carvão mineral, através da formulação de compósitos provenientes de matriz polimérica reciclada e o resíduo de carvão mineral.

## **OBJETIVO GERAL**

Esudar o uso de uma matriz hidrofóbica reciclada na mitigação dos impactos ambientais causados pela drenagem ácida mineral provenientes do resíduo de carvão mineral do Sul de Santa Catarina.

## **OBJETIVO ESPECÍFICOS**

As estratégias específicas utilizadas para alcançar o objetivo geral desta tese estão subdivididas em:

### Capítulo I

- Determinar as propriedades físico-químicas do resíduo de carvão mineral.
- Preparar o resíduo de carvão mineral para uso como matéria-prima na formulação de compósitos.

### Capítulo II

- Avaliar o efeito da relação de diferentes matrizes poliméricas recicláveis e da fração matriz/resíduo de carvão, em relação às propriedades mecânicas dos compósitos.
- Estabelecer a matriz polimérica utilizada na formulação e confecção do compósito.

### Capítulo III

- Determinar as propriedades físico-químicas do compósito desenvolvido de PEBD reciclado/resíduo de carvão mineral.
- Avaliar o efeito da fração matriz/resíduo de carvão na formulação do material.

### Capítulo IV

- Avaliar os efeitos ecotoxicológicos do compósito desenvolvido em relação ao resíduo de carvão.

## Capítulo V

- Estabelecer as considerações relacionadas aos objetivos e resultados dos capítulos anteriores, sugerir e prospectar possibilidades de estudos futuros.

## CAPÍTULO I – RESÍDUO DE CARVÃO MINERAL

### 1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O carvão mineral é uma importante fonte de energia e a fim de superar os problemas operacionais e questões ambientais ao seu uso, as pesquisas atuais estão concentradas no maior rendimento e qualidade do carvão, como também na mitigação e superação dos problemas ambientais relacionados ao processo produtivo (WARD, 2016).

De acordo com Agência Internacional de Energia (2016), a eletricidade continuará a ser um dos componentes energéticos de crescimento mais rápido nas duas próximas décadas e prevê-se que o carvão continue a ser o principal combustível na geração de energia. A demanda de carvão mineral na União Europeia e nos Estados Unidos (que juntos representam cerca de um sexto do consumo global) deve cair até 2040. Entretanto, economias emergentes encontram dificuldades para atender o rápido crescimento de consumo e não negligenciam o uso desta fonte de energia de baixo custo e estabilidade de oferta, alavancando desta forma o seu uso.

Cerca de 45% de toda energia elétrica gerada no mundo está relacionada ao uso de centrais térmicas, usando recursos energéticos tradicionais como carvão, turfa, óleo combustível, entre outros (CHEN; XU, 2010).

Sobre a formação do carvão mineral Rao; Gouricharan (2016, p.8), descrevem:

O carvão é um combustível natural, ocorrendo em camadas da crosta terrestre composta principalmente de material que sofreu sobreposição de camadas geológicas e foi posteriormente alterado pelo calor e pressão. Este sedimento inicialmente formado, é um material esponjoso, chamado de turfa, modificado em textura e composição devido à diagênese associada à atividade tectônica. O carvão é uma pedra estratificada, que se forma ao longo de milhões de anos dos restos de vegetação e animais em decomposição. O carvão é único entre as rochas, porque tem composição orgânica, contém os elementos: carbono, hidrogênio e oxigênio com pequenas quantidades de nitrogênio e enxofre e vestígios de material inorgânico que não são combinados quimicamente com o material orgânico que forma o carvão.

As características físico-químicas do carvão dependem dos eventos ocorridos durante o acúmulo de vegetação em pântanos e turfeiras, e sua história orogênica (DA SILVA, et al., 2018).

Os carvões brasileiros são do período Permiano da era paleozoica, entre 240 e 280 milhões de anos atrás. Na história da utilização do carvão no Brasil, o carvão metalúrgico de Barro Branco e Bonito, apesar da baixa qualidade atuou nos primeiros anos da produção de aço (CALDEIRA, 2013). Este campo de carvão corresponde a carvão betuminoso (baixo nível de carvão), com altos teores de cinzas e matéria volátil (RESTREPO; BAZZO; MIYAKE, 2015).

A bacia carbonífera de Santa Catarina e Rio Grande do Sul é representada por xistos, arenitos, conglomerados e camadas argilosas da Formação Rio Bonito no início do Grupo Permiano de Guata, as camadas exploradas nessa região são Barro Branco e Bonito (CUTRUNEO et al., 2014).

Os depósitos de carvão mais importantes do Brasil ocorrem na porção sul do Brasil, com grande desenvolvimento nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina. Com reservas na ordem de  $32 \times 10^9$  toneladas, das quais 89,2% estão localizadas no Rio Grande do Sul, 10,4% em Santa Catarina e o restante, 0,4% no Paraná (MENDONÇA FILHO; SOMMER; KLEPZIG, 2013).

A produção interna de carvão mineral no Brasil anualmente é de cerca de 10 milhões de toneladas, com a seguinte participação: Rio Grande do Sul (35,5%), Santa Catarina (62,5%) e Paraná (2%) e faturamento total de R\$ 977 milhões (MINERAL, 2018).

O carvão ainda é uma das principais fontes de energia fóssil utilizada durante séculos, desde a evolução industrial, para impulsionar a economia de vários países. No entanto, a atividade de mineração do carvão é criticada pelo impacto ambiental e, especialmente, pela grande quantidade de resíduos gerados durante a mineração (FAN; ZHANG; WANG, 2014).

Com o crescente uso do carvão mineral, há também uma crescente preocupação com os impactos ao meio ambiente e à saúde humana gerados pelos elementos potencialmente perigosos liberados no curso da mineração de carvão, limpeza, transporte e combustão (SILVA, 2013).

A Tabela 1 ilustra os percentuais de material extraído no processo de mineração, os percentuais de produtos resultantes do beneficiamento, como também a quantidade de rejeito destinado à barragem.



Tabela 1: Balanço de massa no processo de mineração de carvão.

	<b>Carvão extraído</b>	<b>(%)</b>
	Rejeito	50,4
Barragem de rejeitos	Finos de rejeito	7,8
	Total de rejeito controlado	58,2
	Carvão energético	33,6
Produtos	Finos do carvão	7,8
	Carvão flutuante	0,4
	Total de produtos	41,8

Fonte: RESTREPO; BAZZO; MIYAKE, 2015.

Vários impactos ambientais estão relacionados a este tipo de resíduo, como instabilidade geotécnica por declive ou erosão, geração de ácido e liberação de metais no solo, águas superficiais e subterrâneas e poluição do ar causado por dispersão da poeira do resíduo (SONG et al., 2015; BANERJEE, 2014; ADIBEE et al., 2014).

Os impactos ambientais e sociais mais perigosos causados pela mineração de carvão no Brasil afetam principalmente os corpos d'água, o solo e a paisagem das áreas vizinhas. Outro impacto ambiental importante e perigoso é a formação de drenagem ácida mineral. A água residual é descarregada aumentando a concentração de sulfato e ferro e diminuindo o pH no local de drenagem (BOOGS, 2006).

A drenagem ácida mineral é gerada principalmente por rejeitos de carvão mineral, que em sua composição apresentam traços de pirita, através da percolação da água da chuva nos resíduos (AKCIL; KOLDAS, 2006). Quando a drenagem ácida mineral formada pelos rejeitos de carvão atinge os corpos hídricos superficiais e subterrâneos, ocorre uma diminuição da qualidade da água, alterando os níveis de pH e liberando metais pesados, cujo alto potencial de toxicidade tem sido amplamente descrito (BANKS; BANKS, 2001). Esses efeitos nocivos são particularmente prejudiciais se os rejeitos de mineração de carvão apresentarem alto teor

de enxofre, o que aumenta a formação de drenagem ácida mineral e acidificação dos sistemas em contato (PALLARÉS; HERCE; BARTOLOMÉ et al., 2017).

A mineração de carvão e a produção de energia têm impactos significativos no meio ambiente e na saúde humana, o que prejudica seu uso sustentável como fonte primária de energia, se não forem realizados de forma conjunta estratégias eficientes de gerenciamento de resíduos (RIBEIRO; SUAREZ-RUIZ; FLORES, 2016).

A NBR 13028 (ABNT, 2017) define as barragens de mineração, como sendo: “barragens, barramentos, diques, reservatórios, cavas exauridas com barramentos construídos, associados às atividades desenvolvidas com base em direito minerário, utilizados para fins de contenção, acumulação ou decantação de rejeito de mineração ou desresíduo de carvão de sedimentos provenientes de atividades em mineração, com ou sem captação de água associada, compreendendo a estrutura do barramento e suas estruturas associadas”. A disposição adequada e controlada do resíduo está ilustrada na Figura 1, em uma barragem de disposição e controle do resíduo de carvão mineral.

Figura 1: Barragem de disposição e controle do resíduo de carvão mineral.



Fonte: AMARAL FILHO et al., 2013.

Os problemas relacionados ao resíduo de carvão mineral tornam-se críticos devido ao fato de geralmente possuírem concentrações de metais e enxofre (SHAO et al., 2010). De tal forma, que exista a necessidade de redução dos impactos relacionados ao resíduo de carvão mineral, o que pode ocorrer viabilizando a reutilização deste material residual (ZHENG et al., 2010).

A Tabela 2 descreve estudos relacionados ao uso do resíduo de carvão mineral para diferentes finalidades, com ênfase no desenvolvimento de novos materiais.

Tabela 2: Pesquisas relacionadas ao uso de resíduo de carvão mineral.

Cerâmica e agregados leves (HAIBIN; ZHENLING, 2010).
Composto cimentício (BELKHEIRI et al., 2015).
Composto tijolos queimados (TAHA; BENZAAZOVA; EDAHBY et al., 2018)
Agregado em concreto (WANG et al., 2016).
Composto tijolos (JUNG et al, 2005).
Enchimento de asfalto (MODARRES; RAHMANZADEH, 2014).
Tintura e esmalte (DARMANE et al.,2009).
Recuperação de ácido sulfúrico do lixiviado de DAM (WANG et al.,2017).

Fonte: Do Autor, 2020.

De acordo com revisões realizadas, a valorização e reutilização destes resíduos é uma das alternativas na disposição final destes materiais. Devido a sua composição, os resíduos de carvão podem ser utilizados de forma eficiente como matéria prima na formulação de novos materiais (TAHA et al., 2017).

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

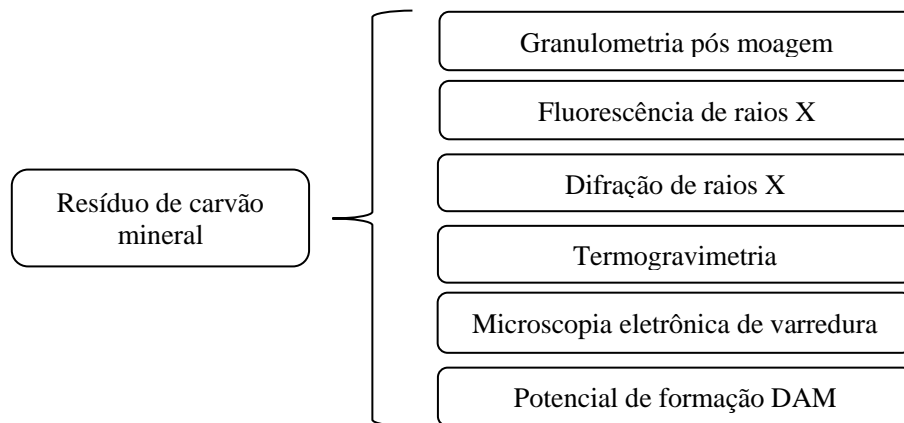
### 2.1 Obtenção e caracterização do resíduo de carvão

Inicialmente foi adquirido o resíduo de carvão mineral em uma mineradora localizada na cidade de Treviso em Santa Catarina. A amostragem foi identificada como sendo o lote padrão de uso no projeto.

Para os ensaios, as amostras foram secas em estufa entre 105°C e 110°C, até apresentar constância de massa (cerca de 16 h). Após, as amostras foram moídas em moinho de bolas planetário até atingir granulometria passante em peneira com abertura de 0,05 mm.

Com as amostras preparadas, elas foram caracterizadas e o fluxograma experimental do resíduo de carvão mineral utilizado no projeto está ilustrado na Figura 2, a caracterização do resíduo e suas metodologias são detalhadas nas próximas seções.

Figura 2: Fluxograma experimental resíduo carvão mineral.



Fonte: Do autor, 2020.

## 2.2 Granulometria

A caracterização granulométrica do resíduo de carvão mineral pós moagem, utilizado na formulação do material compósito foi conduzido em um equipamento de dispersão a Laser CILAS®, modelo 1180 Liquid.

O material pulverizado foi mantido em solução aquosa com hexametáfosfato de sódio como reagente de dispersão, a solução foi agitada por ultrassom antes da realização do teste.

## 2.3 Fluorescência de raios X

Para o ensaio elementar do resíduo de carvão mineral, foi empregada a norma ASTM D4326 (2013), a qual descreve os procedimentos para análise dos elementos principais e secundários comumente determinados usando técnicas de fluorescência de raios X. A caracterização foi realizada em um espectrômetro de comprimento de onda sequencial Shimadzu XRF-1800.

## 2.4 Difração de raios X

O difratograma foi obtido em um equipamento Siemens D-500. Os dados foram obtidos com radiação  $K\alpha$  de Cu, com comprimento de onda de 0,15418 nm, com varredura angular de  $10^\circ$  para  $100^\circ$ .

## 2.5 Termogravimetria

A norma utilizada para o ensaio de termogravimetria foi ASTM E1131 (2014), a qual define o método de perda de massa em intervalos de temperatura específicos e em uma determinada atmosfera, fornecendo uma análise composicional da amostra. O ensaio foi conduzido no equipamento TGA-Q50. As especificações do ensaio são descritas na Tabela 3.

Tabela 3: Especificações da análise de termogravimetria do resíduo.

<b>Especificações</b>	<b>Condições</b>
Faixa de temperatura	$20^\circ\text{C} - 800^\circ\text{C}$
Taxa de aquecimento	$10^\circ\text{C}/\text{min}$
Atmosfera inerte	Nitrogênio
Atmosfera oxidante	Ar sintético

Fonte: Do Autor, 2020.

## 2.6 Microscopia eletrônica de varredura

Para o ensaio de microscopia eletrônica de varredura, a amostra foi preparada por secagem e moagem. Retirada a alíquota necessária para a análise, a amostra foi metalizada com Au (ouro). O ensaio foi conduzido no equipamento MEV Zeiss EVO MA10 de filamento de tungstênio em tensões de 0,2 – 30 kV.

## 2.7 Potencial de formação drenagem ácida mineral

O potencial de formação de drenagem ácida mineral do resíduo foi realizado conforme o método de contabilização de ácidos e bases e baseado na normativa 530 da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA, 1994).

O método de contabilização de ácido e base da amostra foi realizado com a determinação do potencial de acidez (PA) e o potencial de neutralização (PN).

A determinação do potencial de acidez foi realizada através da análise de enxofre total, foi quantificado em um equipamento Analisador de Enxofre Marca LECO modelo S-144DR.

O potencial de acidez foi calculado de acordo com a equação em sequência (um mol de  $\text{CaCO}_3$  é requerido por mol de enxofre).

Equação do potencial de acidez:

$$PA (Kg \text{ CaCO}_3) = \frac{1000}{32} \times \% \text{ enxofre}$$

A determinação do potencial de neutralização foi realizada pelo ataque da amostra com ácido clorídrico aquecido a  $90^\circ\text{C}$  durante 1 hora, com o intuito de consumir os minerais neutralizantes, seguida da titulação com NaOH até o pH 7. Os cálculos para determinação do potencial de neutralização são apresentados na sequência.

Equação do potencial de neutralização:

$$C = \frac{(\text{mL ácido na prova em branco}) \times (N \text{ ácido})}{(\text{mL base na prova em branco}) \times (N \text{ base})}$$

Onde:

C: constante;

N ácido: molaridade do ácido;

N base: molaridade da base.

$$Eq. \text{ ácido consumido} = \frac{(\text{mL ácido adicionado}) \times (N \text{ ácido}) - (\text{mL base adicionado}) \times (N \text{ base}) \times C}{1000}$$

$$PN = \frac{(Eq. \text{ ácido consumido}) \times 50 \times 1000}{\text{massa da amostra (gramas)}}$$

Onde:

*PN*: potencial de neutralização;

Com a obtenção dos dados do potencial de acidez (*PA*) e o potencial de neutralização (*PN*) da amostra, foi realizado o cálculo de potencial de neutralização líquido (*PNL*), o qual possibilitou a avaliação do potencial de geração de drenagem ácida mineral da amostra.

Equação do potencial de neutralização líquido:

$$PNL = PN - PA$$

Onde:

*PNL*: potencial de neutralização líquido;

*PN*: potencial de neutralização;

*PA*: potencial de acidez.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados os resultados e discussões da caracterização do resíduo de carvão mineral. Em subsequência os itens são divididos em relação aos métodos utilizados na caracterização.

#### 3.1 Granulometria do resíduo de carvão mineral

A Tabela 4 apresenta a distribuição granulométrica das partículas de resíduo de carvão mineral utilizados na formulação dos materiais compósitos.

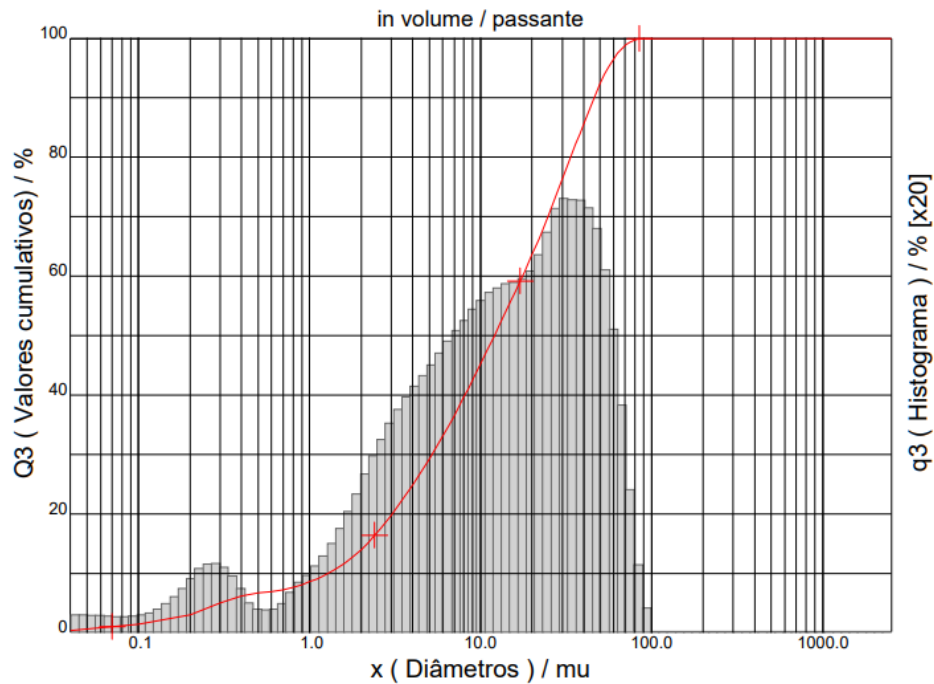
Tabela 4: Distribuição granulométrica pós moagem do resíduo de carvão mineral.

<b>Diâmetro a 10%</b>	<b>Diâmetro a 50%</b>	<b>Diâmetro a 90%</b>	<b>Diâmetro médio</b>
1,29 µm	12,04 µm	46,04 µm	18,52 µm

Fonte: Do Autor, 2020.

Verificou-se um diâmetro médio de 18,52  $\mu\text{m}$  para as partículas do resíduo de carvão mineral e a curva de distribuição apresentou duas populações granulométricas pós moagem (Figura 3) uma pequena fração (<10%) com tamanho de 0,1 a 1  $\mu\text{m}$  e cerca de 90% das partículas com tamanho entre 1 e 100  $\mu\text{m}$ .

Figura 3: Distribuição granulométrica pós moagem do resíduo de carvão mineral.



Fonte: Do autor, 2020.

O processo de moagem do resíduo de carvão mineral mostrou-se eficiente e obteve-se grãos pequenos resultando em um aumento da área superficial, o qual irá favorecer uma maior molhabilidade no momento da formulação do resíduo de carvão pela matriz polimérica. Entende-se que uma condição para o material compósito mostrar melhor desempenho é a distribuição homogênea do tamanho do resíduo de carvão, posto que, a aglomeração de partículas de diferentes tamanhos prejudica as propriedades mecânicas dos compósitos (TORRES; SCHAEFFER, 2010).

### 3.2 Fluorescência de raios X

A caracterização química elementar por fluorescência de raios X dos resíduos de mineração de carvão é descrita na Tabela 5.



Tabela 5: Caracterização química elementar da amostra de resíduo de carvão mineral.

<b>Analitos</b>	<b>Resultados (%)</b>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28.99
SO <sub>3</sub>	24.14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.49
CaO	7.91
K <sub>2</sub> O	5.05
SiO <sub>2</sub>	4.68
MgO	2.86
Na <sub>2</sub> O	2.05
TiO <sub>2</sub>	1.18
ZnO	0.35
SrO	0.30

Fonte: Do autor, 2020.

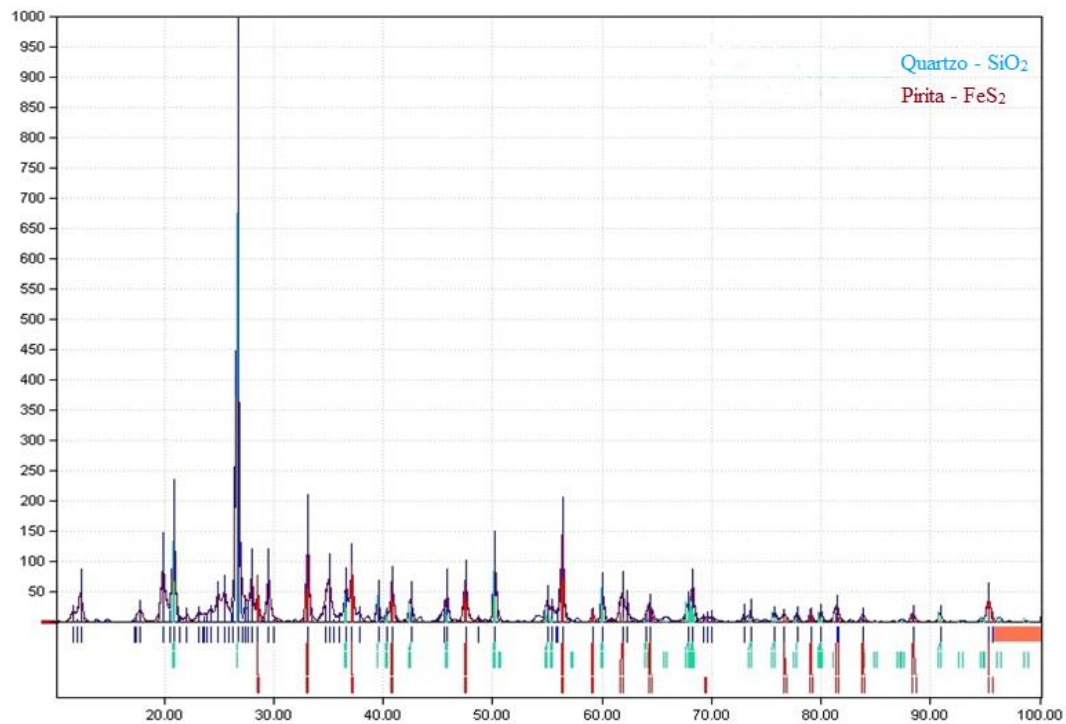
Os resultados mostram a predominância de óxidos de ferro, enxofre e alumínio, representando 75% dos resíduos de mineração de carvão. Esses compostos estão intimamente ligados ao material comumente encontrado nos resíduos de mineração de carvão.

Os materiais geológicos predominantes nos resíduos de carvão mineral no Brasil são materiais amorfos, argilas, sulfetos, sulfatos, óxidos de ferro e materiais carbonosos residuais, constituindo frequentemente mais de 85% de todo o resíduo (DIAS et al., 2014).

### 3.3 Difração de raios X

O resultado de difratometria de raios-x obtido na caracterização do resíduo de carvão mineral é apresentado na Figura 4.

Figura 4: Resultado de difração de raios-x do resíduo de carvão mineral.



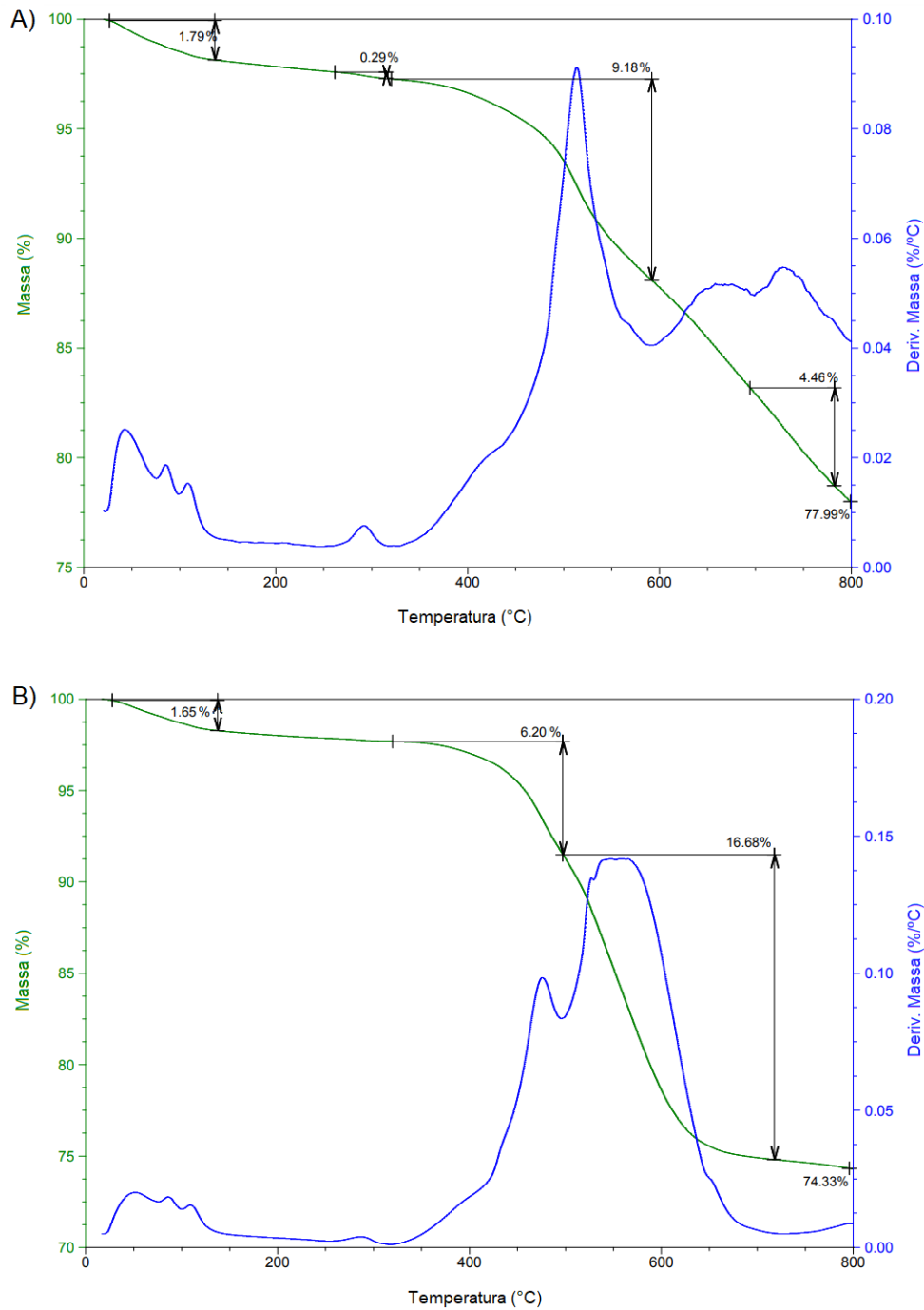
Fonte: Do autor, 2020.

No difratograma da amostra de resíduo de carvão foram identificados a presença da pirita ( $\text{FeS}_2$ ), o mineral responsável pela formação de drenagem ácida mineral (sinais destacados em vermelho), e do quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), sinais destacados em azul claro.

### 3.4 Termogravimetria

O resultado da análise termogravimétrica realizado na caracterização do resíduo de carvão mineral é apresentado na Figura 5. As análises foram realizadas respectivamente em atmosfera oxidante e inerte. Observa-se um perfil de perda de massa bastante diferente em cada atmosfera a temperaturas superiores a 400°C.

Figura 5: Curva de TGA e DTG do resíduo de carvão mineral (10°C/min) em atmosfera inerte (A) e oxidante (B).



Fonte: Do autor, 2020.

Em atmosfera inerte ( $N_2$ ) (Figura 5A), observou-se três processos de perda de massa: 25 a 200°C, devido água higroscópica correspondendo a 1,79%, de 300 a 600°C, devido a degradação de matéria orgânica (9,18%) e de 600 a 800°C, referente, provavelmente, à decomposição de sulfetos (4,46%) (MARCELLLO et al., 2008). Este processo não foi

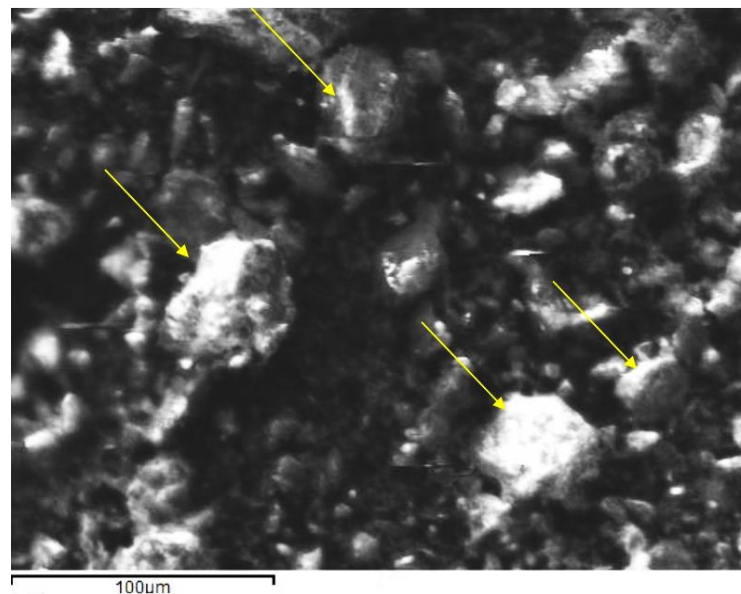
observado em atmosfera oxidante, pois o sulfeto oxida a óxidos de enxofre a temperaturas inferiores. Ao final da análise a amostra apresentou uma massa residual de 77,99%, superior ao da análise em atmosfera oxidante devido a presença de carbono puro.

Em atmosfera oxidante (Figura 5B), o resíduo de carvão mineral apresentou também três etapas de perda de massa, sendo as mais pronunciadas na faixa de 500 a 700°C, correspondendo a uma perda de massa de 16,68%. Ao final da análise a amostra apresentou uma massa residual de 74,33%. A perda de massa no resíduo de carvão é basicamente explicada por: (i) água higroscópica (25 – 200 °C), (ii) oxidação da pirita e decomposição da matéria orgânica (350 – 500°C), (iii) decomposição de sulfatos (500 – 700°C) (PETERSON, 2008).

### 3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A fotomicrografia obtida na microscopia eletrônica de varredura é apresentada na Figura 6.

Figura 6: Fotomicrografia do resíduo de carvão mineral.



Fonte: Do autor, 2020.

A análise morfológica dos grãos do resíduo de carvão mineral pós moagem demonstra tamanhos inferiores a 100 µm (em acordo com resultados obtidos na análise granulométrica) e forma anédrica, não possuindo formato dimensional homogênea em decorrência da moagem, conforme destacado pelas setas amarelas na Figura 6.

### 3.6 Potencial de formação drenagem ácida mineral

Os dados obtidos na análise do resíduo de carvão mineral para predição de drenagem ácida mineral são apresentados na Tabela 6. Este método consiste na determinação do balanço ou contabilização ácido-base dos minerais potencialmente geradores de acidez e dos minerais potencialmente consumidores de acidez de uma amostra. A diferença entre a capacidade de produção ácida (PA) e o potencial de neutralização (PN), fornece o valor do potencial de neutralização líquida (PNL), sendo o valor expresso em Kg CaCO<sub>3</sub>/ton de rocha.

Tabela 6: Resultado da avaliação do potencial de drenagem ácida mineral.

<b>Ensaio</b>	<b>Resultado</b>
Enxofre total	5,30%
Potencial de neutralização (PN)	3,39 kgCaCO <sub>3</sub> /ton
Potencial de acidez (PA)	165,70 kgCaCO <sub>3</sub> /ton
Potencial de neutralização líquida (PNL)	- 162,30 kgCaCO <sub>3</sub> /ton

Fonte: Do autor, 2020.

Com os resultados obtidos é possível prever o potencial de formação ácida, comparando o resultado de PNL com os valores apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Teste estático de contabilização de ácido e base.

<b>Resultado</b>	<b>Predição de formação ácida</b>
PNL < - 20	Potencial de formação ácida
PNL > 20	Potencial de não formação ácida
- 20 > PNL < 20	Sem previsão

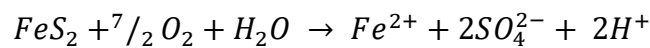
Fonte: EPA, 1994.

O valor de PNL demonstra alto potencial na formação de drenagem ácida mineral do resíduo de carvão em estudo, posto que o resultado de PNL da amostra apresenta uma taxa de diferença de 10 vezes o limite mínimo previsto para uma amostra que não tenha potencial de formação ácida.

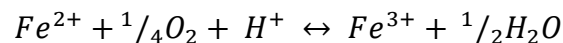
A principal causa da formação de drenagem ácida mineral é a oxidação de sulfeto, no caso, a pirita,  $FeS_2$ , sendo resultante da exposição desse mineral ao oxigênio, água e microrganismos (JOHNSON; HALLBERG, 2005).

De acordo com Dold (2010), o processo de formação ácida dos resíduos de carvão ocorre através dos seguintes processos:

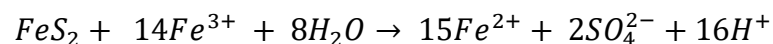
(i) oxidação do enxofre na presença de oxigênio atmosférico:



(ii) oxidação de íons, uma vez que o  $Fe^{+3}$  é produzido por oxidação do  $Fe^{+2}$ :



(iii) a oxidação pode ser, especialmente em condições de baixo pH, fortemente acelerada pela atividade microbológica (*Acidithiobacillus spp.* ou *Leptospirillum spp.*).



A drenagem ácida mineral pode causar contaminação extensiva de águas superficiais, águas subterrâneas e solos, níveis relevantes de toxicidade, alteração de pH e concentração de metais dissolvidos (SIMATE; NDLOVU, 2014).

#### 4 CONCLUSÃO

A caracterização do resíduo de carvão mineral segundo o planejamento experimental utilizado permitiu concluir que:

A granulometria do resíduo de carvão mineral é heterogênea, propondo a necessidade de processá-la através de moagem, com o intuito de diminuição e uma maior homogeneidade em relação ao diâmetro dos grãos. O processamento utilizado gerou uma amostra moída com morfologia heterogênea e irregular e um diâmetro médio de 18,52  $\mu m$ .

O resultado de FR-X demonstrou a presença majoritária de enxofre e ferro e o resultado de DR-X confirmou a presença de pirita e quartzo, favorecendo a formação de drenagem ácida mineral nestes sistemas, conforme resultado de previsão de formação.

O resíduo de carvão mineral apresentou, através do ensaio termogravimétrico, 78,05% de massa residual em atmosfera inerte e 74,33% em atmosfera oxidante quando aquecido até temperaturas de 800° C.

Diante dos resultados obtidos, o próximo capítulo será dedicado ao desenvolvimento de compósitos com diferentes matrizes poliméricas recicladas, com objetivo de avaliar o desempenho mecânico e definir a matriz factível para a preparação do compósito.





## CAPÍTULO II – MATRIZ POLIMÉRICA RECICLADA

### 1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Os polímeros assumiram um papel vital no setor de materiais, em todo o mundo o consumo de polímeros cresce a uma taxa anual de 5%, com um consumo anual total superior a 300 milhões de toneladas (ORZOLEK, 2017).

De acordo com Callister, (2016, p.7):

Os polímeros incluem os materiais plásticos e de borracha. Muitos deles são compostos orgânicos que têm sua química baseada no carbono, no hidrogênio e em outros elementos não metálicos (por exemplo, O, N e Si). Além disso, eles têm estruturas moleculares muito grandes, em geral na forma de cadeias, que com frequência possuem uma estrutura composta por átomos de carbono. Tipicamente, esses materiais possuem baixas massas específicas, enquanto suas características mecânicas são, em geral, diferentes das características exibidas pelos materiais metálicos e cerâmicos, eles não são tão rígidos nem tão resistentes quanto esses outros tipos de materiais. Entretanto, em função de sua densidade reduzida, muitas vezes sua rigidez e sua resistência mecânica em relação à sua massa são comparáveis às dos metais e das cerâmicas.

Os polímeros são materiais de relativamente baixo custo, leves, duráveis, derivados da indústria do petróleo que são facilmente moldados em uma variedade de produtos que possibilitam ser usados em uma gama de aplicações (BHADRA; AL-THANI; ABDULKAREEM, 2017).

Diante da alta produção e consumo dos materiais poliméricos, eles tendem a gerar uma grande quantidade de resíduos, sendo de grande preocupação ambiental e de crescente importância global, com até 6,3 bilhões de toneladas de resíduos gerados (GEYER; JAMBECK; LAW, 2017). Os principais resíduos plásticos gerados no Brasil são: poli(tereftalato de etileno) (PET) 32%, polietileno de alta densidade (PEAD) 18%, polipropileno (PP) 16%, polietileno de baixa densidade (PEBD) 6% e poliestireno (PS) 3% (DE SANTI; CORREA, 2018).

O polietileno é um material termoplástico claro esbranquiçado ou translúcido, podendo ser obtido em diversas cores mediante o uso de corantes/pigmentos. De modo geral, o polietileno de baixa densidade possui uma estrutura de cadeia com ramificações longas, que

diminui o grau de cristalinidade e densidade, também diminui a resistência, porque reduz as forças de ligação intermoleculares. O polietileno de alta densidade possui essencialmente uma estrutura de cadeia linear, com poucas ramificações e curtas na sua cadeia principal, de modo que apresenta uma maior cristalinidade e resistência (SMITH; HASHEMI, 2013).

O polipropileno isotático é um termoplástico bastante usado por sua facilidade de processamento, resistência mecânica, flexibilidade e baixo custo (BROSTOW et al., 2017). Conseqüentemente, a quantidade de resíduos também aumentou, devido ao uso em materiais descartáveis (JEON; KIM, 2016). Assim como o polietileno, consiste em hidrocarbonetos e sua hidrofobia é muito alta. Além disso, não possui grupos funcionais disponíveis para a hidrólise ou para a ação de microorganismos, portanto, a degradação no meio natural é muito lenta (SEPPERUMAL; MARKANDAN, 2014).

O poliestireno é um polímero termoplástico amorfo bastante utilizado em vários setores industriais, principalmente na indústria de alimentos, devido sua transparência, não tóxico, excelente brilho na superfície e boa capacidade de processamento e usinagem. Entretanto sua fragilidade limita o uso deste material (AKBARI; BAGHERI, 2016). O poliestireno é um dos principais poluentes em solos, rios, lagos e oceanos e está entre os principais microplásticos acumulados nos oceanos (WU; YANG; CRIDDLE, 2017).

O poli (tereftalato de etileno) é um polímero termoplástico transparente, com alto ponto de fusão, boa resistência mecânica devido a presença do anel aromático em sua cadeia. É resistente ao calor e a muitos produtos químicos, possui baixa permeabilidade a gases e, portanto, tem amplas aplicações (AARYA, 2012). Um dos grandes problemas ambientais está relacionado ao seu grande uso como garrafa não retornável e com isso o problema dos resíduos sólidos cresceu significativamente. Nos últimos anos realizaram-se pesquisas sobre sua reciclagem. O uso deste material reciclado é potencial para a fabricação de novos produtos, cujas propriedades são geralmente inferiores ao original (VIDALES et al., 2014).

Um dos principais problemas atuais na produção e consumo de polímeros é o impacto ambiental dos resíduos plásticos acumulados no meio ambiente ou em aterros sanitários, devido a sua longevidade em meio natural para que seja degradado (SANCHEZ et al., 2017).

As propriedades dos polímeros motivaram seu uso em inúmeros produtos e aplicações. No entanto, essa proliferação implica um risco ambiental se não forem tratadas corretamente no final de sua vida útil (LASTRA-GONZALEZ et al., 2016).

A acumulação de resíduos plásticos no solo e a disposição inadequada também pode produzir efeitos negativos em sua estrutura como a redução da disponibilidade de nutrientes, espécies e microorganismos que influenciam o crescimento e desenvolvimento das culturas,

prejudicando a estrutura do solo, pode reduzir as propriedades físicas do mesmo e afetar a velocidade de movimento de nutrientes e a penetração de umidade no solo (LIU et al., 2014; YAN et al., 2014; BAI et al., 2015; GONG et al., 2015; KIM et al., 2014).

Outro potencial sistema contaminado por resíduos plásticos, são os sistemas marinhos. Estima-se que anualmente 6 a 10% da produção global de plástico acaba no meio marinho. Sem melhoria na infraestrutura de gestão de resíduos, os resíduos plásticos irão aumentar consideravelmente até 2025 (JAMBECK; GEYER; WILCOX et al., 2015).

Uma parte significativa destes resíduos plásticos pode atingir escalas microscópicas, formando assim o que é denominado de microplástico, isto é, partículas de plástico com um tamanho máximo de 5 mm até à escala nanométrica (ARTHUR; BAKER; BAMFORD, 2009).

Como os resíduos plásticos praticamente não se biodecompõem, estes ocupam um grande espaço nos aterros por centenas de anos após sua disposição e compreendem de 8 a 12% do fluxo de resíduos municipais (WONG et al., 2015). O setor de tratamento de resíduos deve ser entendido, como sendo uma parte necessária no desenvolvimento sustentável, exigindo soluções que levem em conta os conceitos de produção e consumo sustentável (SILVA, et al., 2017). Conforme é ilustrado na Figura 7, o ciclo de vida dos materiais poliméricos dependendo da rota escolhida, sendo os principais destinos dos polímeros a reciclagem mecânica, a recuperação de energia e o aterro sanitário.

Figura 7: Ciclo de vida dos polímeros.



Fonte: Adaptado de Plastics Europe et al., 2015.

A reciclagem mecânica e reciclagem energética são as mais utilizadas. No entanto, do ponto de vista industrial a reciclagem mecânica é a mais adequada, devido ao fato de ser confiável e de baixo custo. Na reciclagem mecânica, basicamente o material plástico é reduzido e depois reprocessado originando um novo produto (HAMAD; KASEEM; DERI, 2013), através de processos de conversão, como moldagem por injeção, extrusão etc.

(RAGAERTE; DELVA; VAN GEEM, 2017). Diante disto, as matrizes poliméricas utilizadas neste estudo correspondem juntas a cerca de 75% do total dos materiais termoplásticos consumidos no Brasil (ABIPLAST, 2019).

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente foi realizada a triagem dos resíduos pelo código de identificação ilustrado na Figura 8, de acordo com o tipo de polímero utilizado: Polietileno de Baixa Densidade (PEBD), Polietileno de Alta Densidade (PEAD), Polipropileno (PP), Poliestireno (PS) e Poli(tereftalato de etileno) (PET).

Figura 8: Código de identificação dos polímeros.



Fonte: ABNT, 2008.

### 2.1 Preparação dos corpos de prova

A preparação dos polímeros para formulação dos compósitos consistiu na separação dos materiais pelo tipo de polímero, posto que o desenvolvimento do projeto tem como matriz polimérica reciclada, a origem dos polímeros é detalhada na Tabela 8.

Tabela 8: Origens das matrizes poliméricas recicladas.

<b>Material</b>	<b>Produtos</b>
PEBD	Sacolas para lixo
PEAD	Frascos diversos
PP	Frascos diversos
PET	Garrafas
PS	Copos e pratos descartáveis

Fonte: Do Autor, 2020.

Com os materiais separados, foi realizado o processo de secagem dos polímeros a 60°C durante 24 horas, após foram triturados em moinho de navalha. O resíduo de carvão mineral foi preparado com a secagem em estufa de 105°C a 110°C, até apresentar constância de massa, cerca de 16 h. Após, a amostra foi pulverizada em moinho de bolas planetário até atingir granulometria passante em peneira com abertura de 0,05 mm. A confecção dos compósitos foi realizada inicialmente com a homogeneização dos materiais por fusão em uma câmara de mistura com composições variando entre 20 a 80%, com intervalos de 20% em peso de resíduo de carvão mineral. O equipamento utilizado foi o Thermo Scientific™ HAAKE™ Rheomix. As especificações do processamento do compósito para cada tipo de matriz reciclada estão detalhadas na Tabela 9.

Tabela 9: Especificações do processamento do compósito no misturador dinâmico.

<b>Amostra</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo (min)</b>	<b>Velocidade (rpm)</b>
PEBD	130	10	50
PEAD	145	10	50
PP	180	10	50
PS	230	10	50
PET	280	10	50

Fonte: Do autor, 2020.

Para confecção dos corpos de prova, após a homogeneização das amostras no misturador dinâmico, estas foram trituradas em um moinho de navalhas, com o intuito de obter grãos homogêneos para prensagem dos corpos de prova, para os ensaios de tração.

A moldagem foi realizada em uma prensa hidráulica Carver Monarch Modelo 371, as especificações utilizadas na moldagem para cada tipo de matriz são descritas na Tabela 10.

Tabela 10: Especificações moldagem por compressão térmica para corpo de prova para o ensaio de tração.

<b>Amostra</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Contato (min)</b>	<b>Prensagem (min)</b>	<b>Carga (ton)</b>
PEBD/RC	4;;130	5	3	5
PEAD/RC	145	5	3	5
PP/RC	180	5	3	5
PS/RC	230	5	3	5
PET/RC	280	5	3	5

Fonte: Do Autor, 2020.

## 2.2 Índice de fluidez

O ensaio foi realizado conforme a ASTM D1238 (2013), através da avaliação do índice de fluidez pelo método de fluxo de materiais termoplásticos fundidos no plastômetro de extrusão.

Após um tempo de pré-aquecimento especificado, o material é extrudado através de uma matriz com comprimento e diâmetro do orifício pré-determinado.

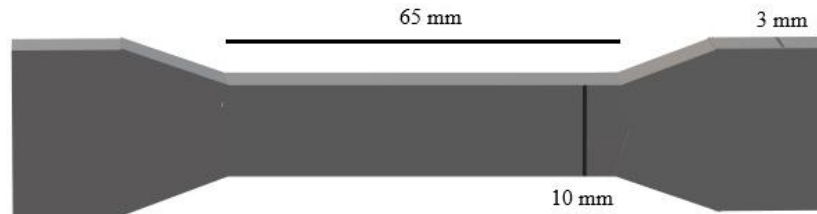
Desta forma, o método baseia-se na medição da massa de material que extruda da matriz durante um determinado período. Conforme especificado na norma, para as amostras de PEBD e PEAD o ensaio foi conduzido em temperatura de 190°C e 2,16 Kg de resíduo de carvão, na amostra de PP as condições foram 220°C e 2,16 Kg de resíduo de carvão, como unidade foram utilizadas g/10min.

## 2.3 Ensaio de tração

A norma utilizada para caracterização de ensaio mecânico de tração do compósito foi a ASTM D3039 (2004), que define o método padrão para propriedades de tração de materiais compósitos de matriz polimérica.

A norma estabelece dimensões padronizadas aos corpos de prova utilizados no ensaio de tração à ruptura. As dimensões do corpo prova estão ilustradas na Figura 9.

Figura 9: Dimensões corpo de prova ensaio tração à ruptura.



Fonte: Do autor, 2020.

O ensaio foi realizado no equipamento de ensaios mecânicos destrutivos Emic DL10000, com velocidade de ruptura de 50mm/min e célula de resíduo de carvão de 5000N. O ensaio foi conduzido em quintuplicata até a ruptura dos corpos de prova.

## 2.4 Módulo de elasticidade

A norma utilizada para determinação do módulo de elasticidade do compósito foi a ASTM E111 (2017), que define o método de teste padrão para o módulo de elasticidade.

O ensaio base para a obtenção dos dados de módulo de elasticidade dos compósitos foram os ensaios de tração à ruptura.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta sessão é dedicada a apresentar e discutir o potencial dos diferentes polímeros utilizados em relação às frações matriz/resíduo de carvão. Posto que, dessa forma julga-se entender qual deles é mais factível a ser utilizado na formulação dos compósitos.

No processo de confecção dos corpos de prova empregado nesse trabalho, os compósitos de matriz de poliestireno (PS) com frações de resíduo de carvão acima de 40% não puderam ser moldados. As amostras romperam no momento da retirada dos moldes. De acordo com Henglein (2013), o poliestireno é um material amorfo, tem transição vítrea por volta de 100°C, sendo um material duro e quebradiço.

As amostras de compósitos com matriz de poli (tereftalato de etileno) (PET), quando moldadas apresentaram alto consumo energético, impossibilitando a moldagem, posto a

limitação do equipamento. O reprocessamento de poli tereftalato de etileno ocorre em alta temperatura em relação aos demais polímeros, sendo reprocessados a 280°C (AL-SABAGH et al.,2016).

Com as amostras moldadas, os ensaios de caracterização foram concentrados nos polímeros reciclados de PEBD, PEAD e PP. Os resultados e discussões dos ensaios de índice de fluidez das matrizes poliméricas recicladas, propriedades de tração à ruptura e módulo de elasticidade dos compósitos são apresentados em subseqüência.

### 3.1 Índice de fluidez

Os resultados de índice de fluidez das matrizes poliméricas avaliadas são mostrados na Tabela 11.

Tabela 11: Resultados de índice de fluidez das matrizes.

<b>Amostra</b>	<b>Índice de fluidez (g/10 min)</b>	<b>Desvio padrão</b>
PEBD	0,81	± 0,26
PEAD	2,51	± 0,39
PP	3,12	± 0,33

Fonte: Do Autor, 2020.

A matriz PEBD apresentou um índice de fluidez cerca de 200% menor em relação ao PEAD e PP. Posto que, o índice de fluidez é inversamente proporcional a massa molar, a amostra de PEBD reciclado deve possuir uma massa molar mais elevada e, conseqüentemente, maior viscosidade.

Geralmente as propriedades mecânicas e físicas de determinados compósitos de matriz polimérica dependem, do estado de dispersão das partículas de resíduo de carvão na matriz (LIANG, 2017).

A diferença de viscosidade nas matrizes proporciona ao PEBD uma maior homogeneidade na dispersão, aderência e aglutinação dos grãos do resíduo de carvão no momento da formulação do compósito, posto que este mecanismo contribui para uma interface



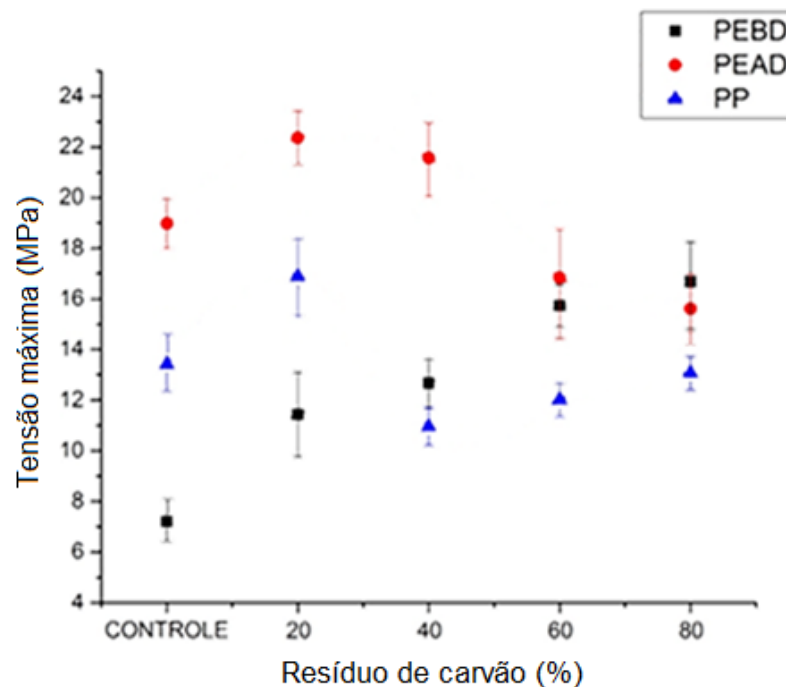
eficiente proporcionando ao material um melhor desempenho mecânico, em relação as outras matrizes. A matriz é um importante componente em um compósito protegendo a resíduo de carvão e conferindo-lhe determinadas características (MITTAL; RHEE; MISKOVIC-STANKOVIC; HUI, 2017).

### 3.2 Ensaio de tensão-deformação

Os resultados de tensão máxima na ruptura das amostras com as diferentes matrizes de PEBD, PEAD e PP são apresentados na Figura 10. Observa-se para os compósitos de PEAD e PP uma queda na tensão de ruptura a partir de 40% de resíduo de carvão mineral, provavelmente devido a formação de microfissuras entre a matriz e resíduo de carvão.

De acordo com os resultados de tensão-máxima de ruptura observa-se um aumento na resistência mecânica com o aumento da fração de resíduo de carvão nos compósitos de matriz de PEBD. Esse aumento é devido à alta viscosidade da matriz PEBD em relação às outras matrizes utilizadas neste estudo, assim sendo a matriz PEBD tende a sustentar os grãos de resíduo de carvão, diminuindo a possibilidade de agregação no momento da formulação do compósito e, conseqüentemente, favorece uma distribuição homogênea da resíduo de carvão na matriz.

Figura 10: Tensão-máxima de ruptura dos compósitos de matriz PEBD, PEAD e PP.



Fonte: Do autor, 2020.

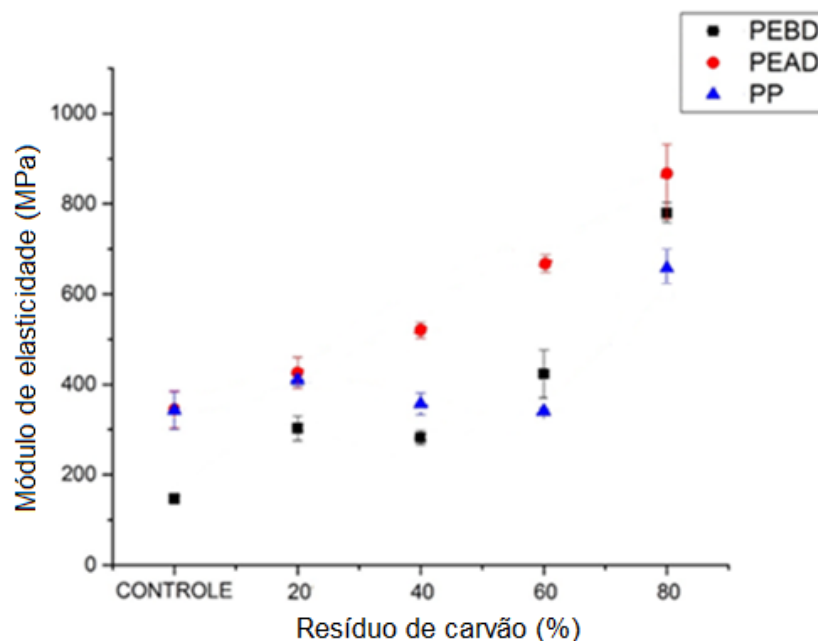
De acordo com Sumitomo et al. (2018), para ocorrer uma dispersão homogênea do resíduo de carvão na formação do compósito, é essencial grãos com pequenos diâmetros para melhor eficiência entre matriz/resíduo de carvão.

Uma interface eficiente entre o polímero e resíduo de carvão proporciona um aumento nas características mecânicas do compósito, através do melhoramento do mecanismo de transferência de tensão entre resíduo de carvão e matriz (SHEKAR; PRASAD; PRASAD, 2014).

### 3.3 Módulo de elasticidade

Os resultados dos módulos de elasticidade dos compósitos de PEBD, PEAD e PP são apresentados na Figura 11.

Figura 11: Módulo de elasticidade dos compósitos de PEBD, PEAD e PP.



Fonte: Do autor, 2020.

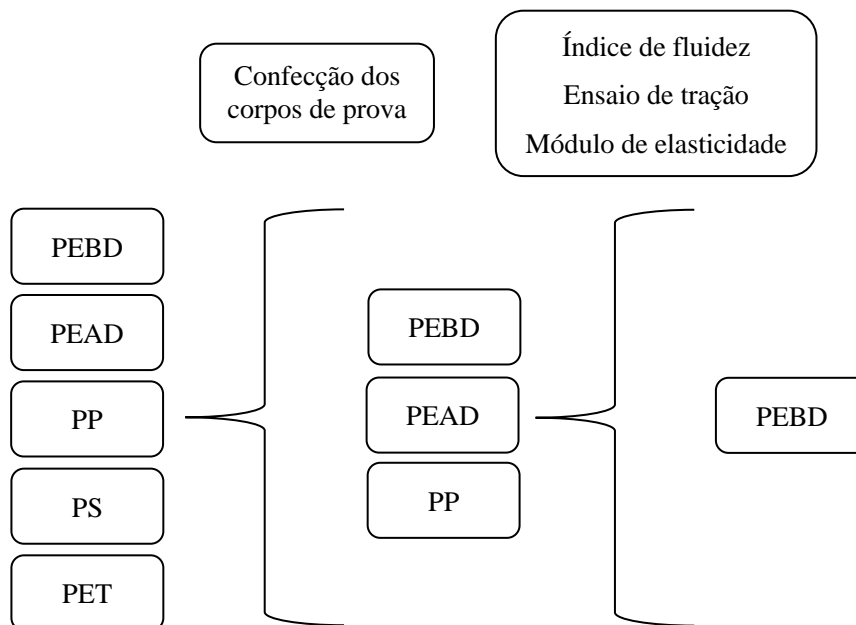
Os resultados demonstram a influência do resíduo de carvão na rigidez do compósito, onde o acréscimo do módulo de elasticidade do compósito está relacionado ao aumento da fração de resíduo de carvão na formulação do compósito. Para os compósitos de PEAD um aumento de 200% do módulo foi observado para o compósito contendo 80% de resíduo de carvão mineral. No caso do PEBD esse aumento foi de 300% e no PP de 150% em relação aos seus respectivos controles.

De acordo com Ndlovu et al. (2013), o módulo de elasticidade em determinados compósitos aumenta à medida que também aumenta o teor de resíduo de carvão particulada, devido a rigidez conferida pelo resíduo de carvão.

#### 4 CONCLUSÃO

Um resumo prévio do processo de confecção e caracterização dos compósitos em relação à matriz e sua potencialidade referente ao uso na formulação dos compósitos ecológicos é apresentado na Figura 12.

Figura 12: Sistema de confecção e caracterização das matrizes poliméricas.



Fonte: Do autor, 2020.

Diante da apresentação do organograma ilustrando o processo das diferentes matrizes e sua resposta aos processos de confecção e caracterização, conclui-se que:

As amostras de PS e PET não foram factíveis nas confecções de corpos de prova neste estudo, conforme o objetivo de formular um compósito com maior fração de resíduo de carvão e às limitações dos equipamentos utilizados.

A tensão à ruptura das amostras com matriz PEBD aumenta continuamente com o aumento da fração de resíduo de carvão. Em contrapartida, nas amostras com matrizes PEAD

e PP, frações superiores a 40% de resíduo de carvão tendem à diminuição da tensão máxima de tensão à ruptura. Infere-se que essa característica está vinculada a maior viscosidade (maior massa molar) do PEBD reciclado em relação ao PEAD e PP, conferindo-lhe maior capacidade de dispersão e sustentação dos grãos de resíduo de carvão no momento da confecção dos corpos de prova.

O aumento da fração de resíduo de carvão confere ao material compósito independente da matriz, o aumento da rigidez do material (módulo de elasticidade).

Diante dos resultados, o Capítulo III é destinado à caracterização do compósito de matriz PEBD reciclado com diferentes frações de resíduo de carvão.

## CAPÍTULO III – COMPÓSITO PEBD RECICLADO /RESÍDUO DE CARVÃO MINERAL

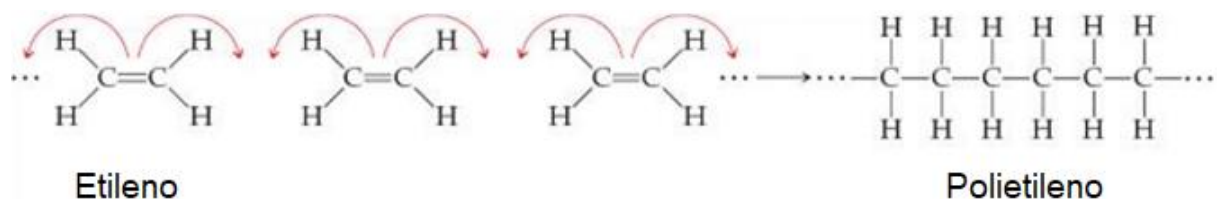
### 1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Os polietilenos são o terceiro plástico mais produzido no mundo por ser muito versátil, abundante, ter boa processabilidade e baixo custo (VAZQUEZ; BARBOSA, 2016).

O polímero é sintetizado a partir de um processo de polimerização em cadeia, o qual consiste na reação de adição à dupla ligação do etileno de uma espécie radicalar gerada por um iniciador de forma a gerar sucessivas reações com outras ligações duplas de outras moléculas do monômero resultando na formação da cadeia polimérica (CANEVAROLO, 2013).

Convencionalmente, a síntese de polietilenos ocorre a partir do monômero etileno ( $C_2H_4$ ) (UGBAJA et al., 2013). Os processos de polimerização variam com o tipo de polietileno, de uma maneira geral ocorre em reatores tubulares em condições de altas pressões e temperaturas, são obtidos através polimerização por adição de moléculas de etileno, devido à alta reatividade da espécie radicalar formada, ocorrem reações de transferência de cadeia para o polímero, levando a formação de ramificações longas e curtas (aproximadamente apresenta de 15 a 30 ramificações a cada 1000 átomos de carbono) (COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA, 2003), conforme ilustrado na Figura 13.

Figura 13: Representação da polimerização por adição do polietileno.



Fonte: PEDROSO; ROSA, 2005.

Dentre os setores que utilizam o polietileno de baixa densidade (PEBD), as embalagens são o setor de maior destaque, na qual aproximadamente 50% dos resíduos de embalagens plásticas das famílias são filmes plásticos (MEPEX CONSULT, 2017). Os filmes plásticos incluem todas as embalagens flexíveis, como sacos de supermercado, sacos de armazenamento de alimentos, embalagens de produtos etc. São principalmente produtos

plásticos não biodegradáveis de uso único, levando a alta contaminação com implicações ecológicas negativas (WASTE, 2011).

Por sua vez, a propriedade de alta durabilidade faz do descarte de resíduos plásticos um problema ambiental muito sério, sendo o aterro o caminho de descarte mais utilizado (PASSAMONTI; SEDRAN; 2012). No entanto, a reciclagem do PEBD fortaleceria a economia circular no setor de polímeros, pois os resultados da avaliação de impacto no ciclo de vida indicam que a substituição do PEBD virgem por reciclado pós-consumo traz benefícios substanciais em termos de esgotamento de recursos naturais e aquecimento global (HOU et al., 2018).

No Brasil, o consumo de PEBD corresponde a cerca de 12% do total dos polímeros sintéticos consumidos (ABIPLAST, 2019) e os plásticos compõem cerca de 15% do total gravimétrico do resíduo sólido gerado no Brasil (DRUDI et al., 2019).

Os termoplásticos mostram-se vantajosos quanto a sua função de matriz em compósitos quanto a sua baixa temperatura de processamento, o que previne a degradação no processamento, e sua fluidez, que por sua vez auxilia na dispersão da carga por toda a matriz. (MOTAUNG; MOCHANE, 2018).

Devido a isso muitas pesquisas têm sido realizadas propondo a preparação de compósitos empregando PEBD reciclado como matriz polimérica. A Tabela 12 descreve estudos recentes relacionados a esse tema e até o momento nenhum empregando resíduo de carvão mineral como resíduo de carvão foi encontrado.

Tabela 12: Pesquisas relacionadas ao uso de PEBD na formulação de compósitos.

Compósito PEBD/fósforo para aplicações ópticas (CARMONA-TÉLLEZ et al., 2019).
Compósito PEBD reforçado com fibra de celulose (FERREIRA et al., 2019).
Compósito PEBD reforçado com pó de mármore (AWAD; ABDELLATIF, 2019)
Compósito PEBD/ resíduos de madeira de pinus (MORENO et al., 2018).
Compósito PEBD reforçados com resíduo de pedreiras (BAHORIA et al., 2018).

Fonte: Do Autor, 2020.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

A seção de materiais e métodos deste capítulo é dedicada à caracterização do compósito de matriz polimérica PEBD e sua relação com diferentes frações de resíduo de carvão.

### 2.1 Preparação dos corpos de prova

A preparação das matérias-primas consistiu na secagem e moagem do resíduo de carvão mineral com grãos passante em peneira com abertura de 0,05 mm e na triagem do resíduo de PEBD, onde elas também foram secas e trituradas, conforme descrito anteriormente.

A confecção dos compósitos foi realizada inicialmente com a homogeneização dos materiais em um misturador dinâmico, o equipamento utilizado foi o Thermo Scientific™ HAAKE™ Rheomix.

As condições de formulação dos compósitos de matriz PEBD no misturador dinâmico estão descritas em subseqüência.

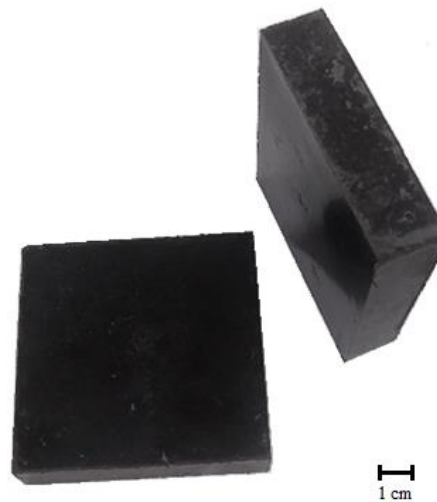
Tabela 13: Especificações do processamento do compósito de matriz PEBD.

<b>Amostra</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo (min)</b>	<b>Velocidade (rpm)</b>
PEBD/RC	130	10	50

Fonte: Do autor, 2020.

As frações de matriz/resíduo de carvão utilizadas na formulação dos compósitos foram de 20% até 80% em peso, com intervalos de 20% em relação a resíduo de carvão, resultando em quatro formulações diferentes de compósitos e o controle com 0% de resíduo de carvão, a Figura 14 ilustra um corpo de prova do compósito formulado com fração de 20% de PEBD.

Figura 14: Compósito de matriz PEBD/Resíduo de carvão com 20% de PEBD.



Fonte: Do autor, 2020.

Para confecção dos corpos de prova após a homogeneização das amostras no misturador dinâmico, as amostras foram trituradas em um moinho de navalhas, com o intuito de obter grãos homogêneos para prensagem dos corpos de prova.

A moldagem térmica por compressão para os ensaios de tração, módulo de elasticidade, dureza Shore D, resistência ao impacto, densidade, condutividade térmica, absorção de água e flamabilidade foi realizada em uma prensa hidráulica Carver Monarch Modelo 371, as especificações utilizadas na moldagem são descritas na Tabela 14.

Tabela 14: Especificações de moldagem para os corpos de prova ensaio de tração.

<b>Amostra</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Contato (min)</b>	<b>Prensagem (min)</b>	<b>Carga (ton)</b>
PEBD/RC	130	5	3	5

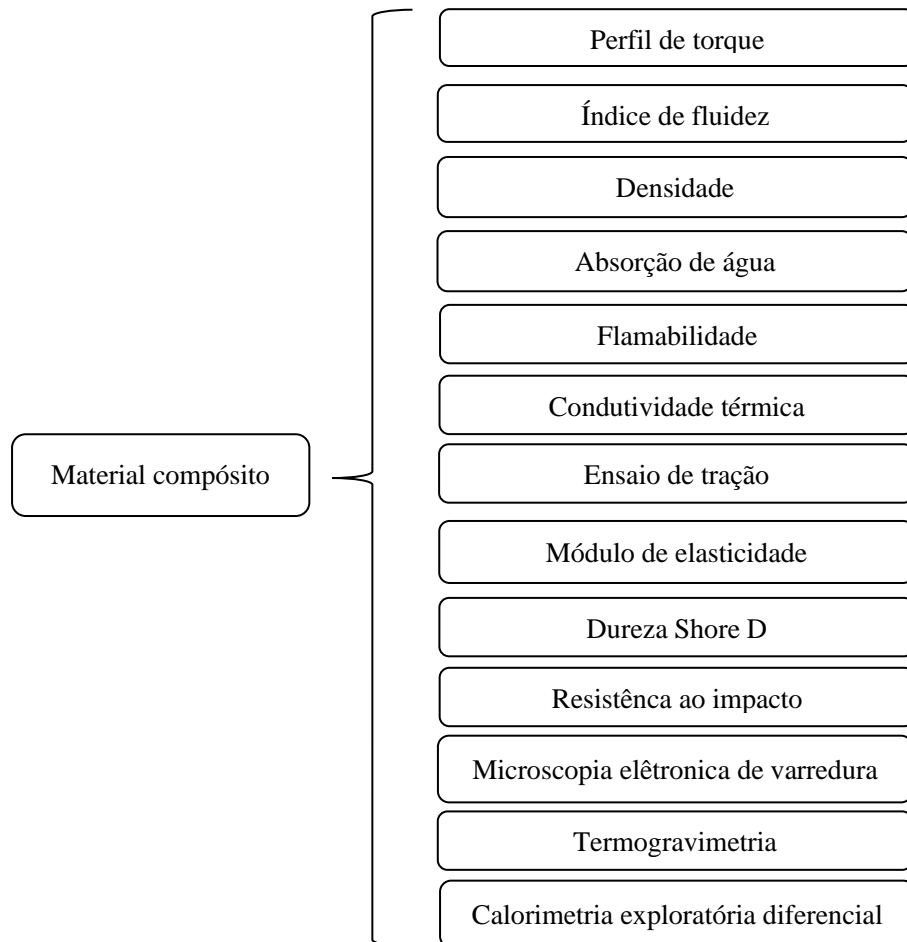
Fonte: Do Autor, 2020.

Com a confecção dos corpos de prova foi realizada a caracterização do compósito. Os métodos utilizados estão descritos e detalhados em subsequência. O fluxograma experimental do compósito é apresentado na Figura 15.



O ensaio de termogravimetria (TGA) foi realizado nas mesmas condições descritas no Capítulo I. A análise de índice de fluidez e os ensaios mecânicos de tração e módulo de elasticidade foram realizados nas mesmas condições descritas no Capítulo II.

Figura 15: Esquema experimental do compósito sustentável.



Fonte: Do autor, 2020.

## 2.2 Perfil de torque

Os ensaios de perfis de torque das misturas foram realizados em câmara de mistura acoplada em um misturador dinâmico Thermo Scientific™ HAAKE™ Rheomix, utilizando a capacidade de 70% da câmara, as especificações utilizadas no ensaio estão descritas na Tabela 15.

Tabela 15: Especificações ensaio de perfil de torque compósito.

<b>Especificação</b>	<b>Condição</b>
<b>Rotores</b>	Roller
<b>Rotação</b>	50 rpm
<b>Temperatura</b>	130°C
<b>Tempo</b>	10 min
<b>Volume</b>	50 mL

Fonte: Do autor, 2020.

As frações utilizadas no ensaio foram de 20, 40, 60 e 80% de matriz em relação a resíduo de carvão.

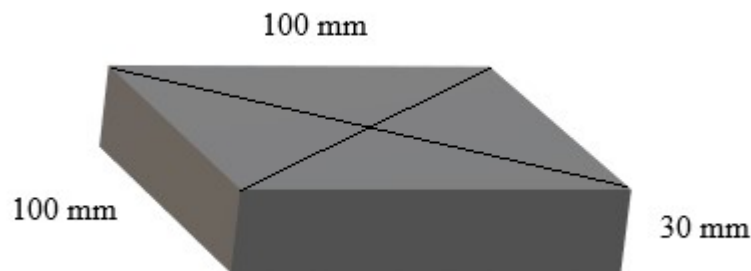
### 2.3 Densidade

Os ensaios de densidade foram realizados de acordo com a norma NBR 13440 (2013) em triplicata, após a identificação dos corpos de prova foi determinada a espessura utilizando paquímetro com resolução de 0,01 mm.

A espessura foi medida no ponto de intersecção das diagonais em cada corpo de prova. Após a determinação de espessura, os corpos de prova foram medidos em dois pontos paralelos às extremidades, ao longo de linhas que passam pelos centros de extremidades opostas conforme ilustrado na Figura 16.

Os corpos de prova foram pesados em balança com resolução de 0,1 g, as medidas foram anotadas e a determinação do valor da densidade expresso em  $\text{Kg/m}^3$

Figura 16: Corpo de prova para o ensaio de densidade.



Fonte: Do autor, 2020.

Equação da densidade aparente:

$$\rho_a = \frac{m}{V}$$

Onde:

$\rho_a$ : densidade de massa aparente;

$m$ : massa do corpo de prova;

$V$ : volume do corpo de prova.

## 2.4 Absorção de água

Os ensaios de absorção de água foram realizados de acordo com a norma NBR 10836 (2013).

Após a identificação dos corpos de prova, o ensaio foi realizado em triplicata conforme a norma estabelece. As dimensões utilizadas nos corpos de prova foram semelhantes as utilizadas no ensaio de densidade descrito anteriormente.

Inicialmente as amostras foram pesadas em balança com resolução de 0,01 g, obtendo-se assim a massa  $m_1$  do corpo de prova seco, em gramas. Em subsequência, os corpos de prova foram emergidos em água durante 24 horas com temperatura controlada a 20°C. Após o tempo de imersão as amostras foram retiradas e enxugadas superficialmente com um pano levemente umedecido e novamente pesadas, obtendo-se assim a massa do corpo de prova saturado  $m_2$ , em gramas.

Por meio da equação em sequência foram calculadas as porcentagens de absorção de água dos compósitos.

Equação de absorção de água:

$$A = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100$$

Onde:

A: absorção de água, porcentagem;

$M_1$ : massa do corpo de prova seco, gramas;

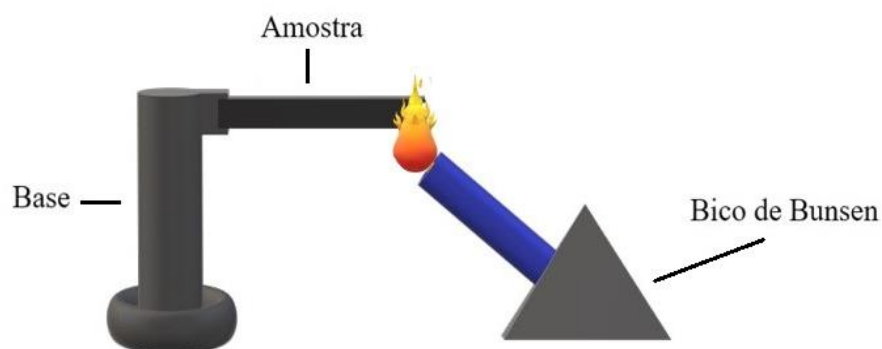
$M_2$ : massa do corpo de prova saturado, gramas.

## 2.5 Flamabilidade

Os ensaios de flamabilidade foram realizados de acordo com a norma ASTM D635 (2014), a qual estabelece o método de flamabilidade em posição horizontal, determinado pela taxa de queima. O escopo do ensaio é aplicado em materiais que queimam e propagam a chama, após a retirada da chama inicial.

Os corpos de prova foram confeccionados com dimensões de 110 mm x 10 mm x 4 mm e ensaiados após 48 horas da moldagem, a Figura 17 ilustra um esquema simplificado do ensaio.

Figura 17: Esquema ensaio de flamabilidade.



Fonte: Do Autor, 2020.

Com os dados obtidos, para calcular a taxa de queima linear é dada a seguinte equação:

Equação de taxa de queima linear:

$$V = 60 \times \frac{L}{t}$$

Onde:

$V$ : taxa de queima linear, milímetros por minuto;

$L$ : comprimento danificado no corpo de prova (75 mm), milímetros;

$t$ : tempo, segundos.

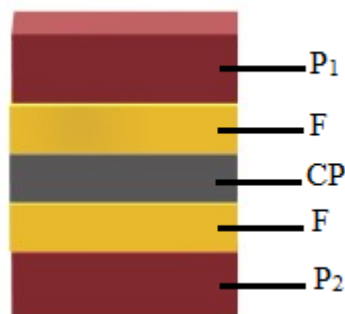
## 2.6 Condutividade térmica

Os ensaios de condutividade térmica foram realizados conforme a norma NBR 15220 (2005), a qual estabelece a metodologia de avaliação da condutividade térmica pelo método fluximétrico.

As dimensões utilizadas nos corpos de prova foram semelhantes as utilizadas no ensaio de densidade descrito anteriormente.

Com a confecção dos corpos de prova, o ensaio foi conduzido num termocondutivímetro FX200 Laser Comp™, o sistema de ensaio consiste em duas placas que são mantidas em temperaturas constantes mediante ao fluxo de energia, conforme ilustrado na Figura 18. As temperaturas utilizadas foram de 10°C e 30°C.

Figura 18: Sistema da análise de condutividade térmica.



Nota:  $P_1$  e  $P_2$ : placas com temperaturas constantes;  $F$ : fluxímetro;  $CP$ : corpo de prova.

Fonte: Do autor, 2020.

Os corpos de prova foram analisados de forma convencional e invertida, os resultados foram as médias destas duas condições.

## 2.7 Dureza Shore D

Os ensaios de Dureza Shore D foram realizados de acordo com a ASTM D2240 (2015), utilizando equipamento do tipo durômetro, modelo ID-51012M Teclock.

As amostras foram posicionadas em uma superfície plana e rígida, onde os ensaios foram realizados em 6 pontos diferentes com intervalo mínimo de 6 mm entre os pontos e 12 mm da borda.

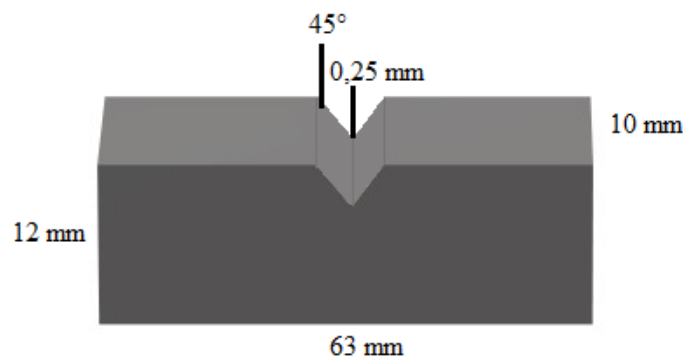
O ensaio consiste em sustentar o dispositivo na posição vertical, aplicando pressão suficiente e constante para obter contato entre a base de pressão e o corpo de prova, efetuando leitura num primeiro momento de contato e após 15 e 30 segundos.

## 2.8 Resistência ao impacto

Os ensaios de resistência ao impacto foram realizados de acordo com a ASTM D256 (2018), utilizando dispositivo de ensaio marca Zwick com martelo instrumentado, velocidade de impacto de 3,46 m/s e pêndulos com energias de impacto de 5,5 Joule.

As dimensões das amostras e o entalhe de cada corpo de prova foi feito individualmente com brochadeira de dente único, seguindo as especificações da norma, a Figura 19 ilustra as dimensões utilizadas no teste.

Figura 19: Corpo de prova teste resistência de impacto.



Fonte: Do autor, 2020.

As amostras foram posicionadas do tipo Izod sendo o golpe desferido na face do entalhe, para cada uma das peças com as dadas frações o impacto foi realizado com um martelo de 11 Joule, a energia absorvida foi obtida e os resultados foram analisados em empregando a média de 5 amostras.

## **2.9 Microscopia eletrônica de varredura**

Para o ensaio de microscopia eletrônica de varredura, as amostras foram fraturadas por criogenia, colocadas sobre fitas de carbono aderidas a “stubs” e metalizadas com ouro (Au).

Com a amostra preparada, a análise de morfologia do material foi conduzida no equipamento MEV JSM 6060. A análise foi realizada em 500X e 2200X.

## **2.10 Calorimetria exploratória diferencial**

O ensaio foi realizado conforme a ASTM E793-06 (2012) que descreve o método de calorimetria exploratória diferencial (DSC). O ensaio foi conduzido no equipamento DSC-Q20, na faixa de temperatura de  $-70^{\circ}\text{C}$  a  $200^{\circ}\text{C}$ , a uma taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e dois ciclos completos de aquecimento e resfriamento.

# **3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Com a avaliação do efeito das diferentes matrizes poliméricas e da fração matriz/resíduo de carvão utilizada nos compósitos, discutidas no capítulo anterior, esta seção discutirá os dados relevantes da caracterização da matriz PEBD reciclado e sua relação com diferentes frações de matriz/resíduo de carvão.

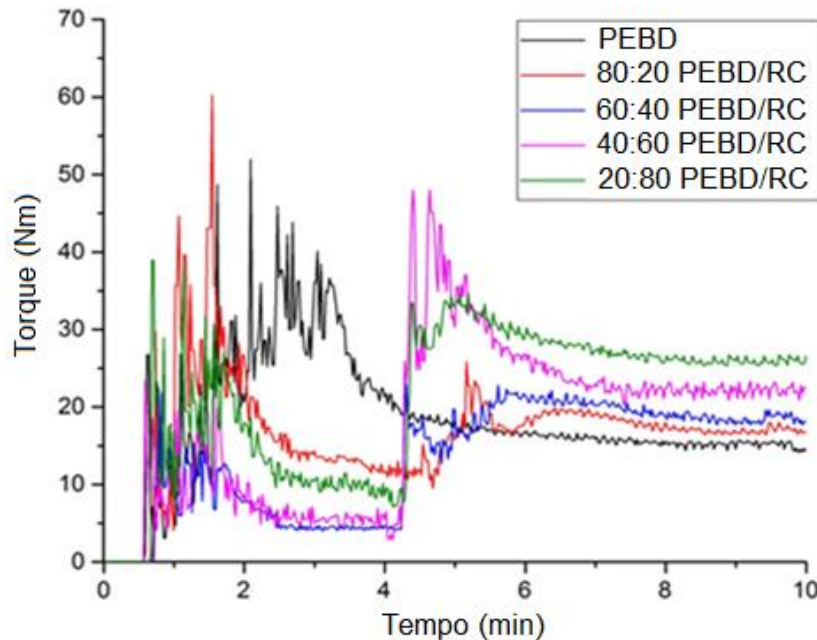
## **3.1 Perfil de torque**

Os resultados obtidos no estudo de perfil de torque dos materiais compósitos em relação ao PEBD são ilustrados na Figura 20, durante o período de processamento total do ensaio, ou seja, 10 minutos.

O aumento de torque inicial está relacionado à adição da matriz polimérica PEBD. Ao fim dos dois primeiros minutos e após fusão do polímero ocorre o início da estabilização do

torque das matrizes. A diferença de torque nesta etapa está relacionada à quantidade de matriz utilizada.

Figura 20: Curva de torque dos compósitos de matriz PEBD.



Fonte: Do autor, 2020.

No início do quarto minuto é adicionado ao sistema a resíduo de carvão do resíduo de carvão mineral, segundo a fração prevista para cada formulação. Nesta etapa ocorre o aumento de torque referente ao processo de incorporação, dispersão do resíduo de carvão e homogeneização do compósito, ao fim do oitavo minuto ocorre a estabilização do torque.

Quando o polímero é introduzido na câmara de mistura, grânulos sólidos oferecem uma certa resistência à rotação livre dos “rollers” até ocorrer a fusão e, portanto, aumenta o torque. Quando esta resistência é superada, o torque necessário para rodar as lâminas à velocidade fixa diminui e atinge um estado estacionário após um curto período (FREIRE et al., 2009).

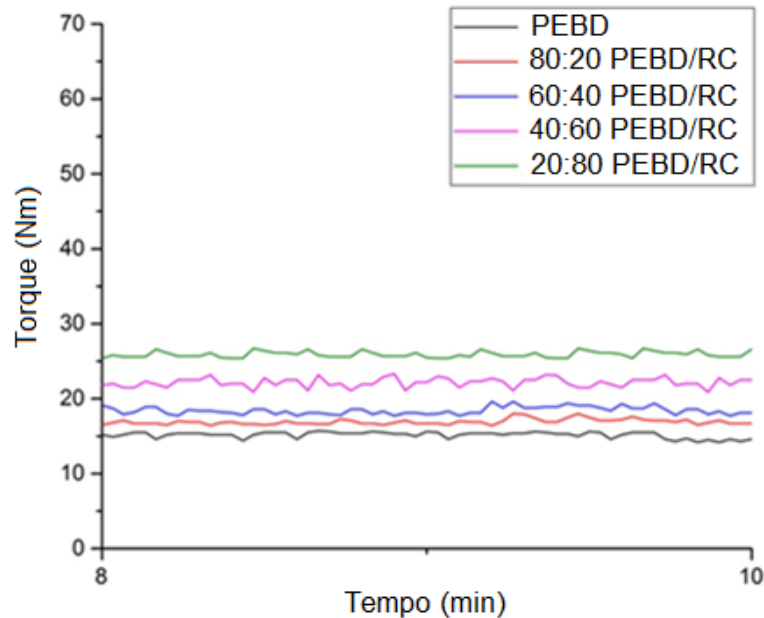
Na Figura 21 são apresentados os dados de torque no estágio final do ensaio reológico. Os resultados ilustram a diferença do torque nas amostras dos compósitos em relação à amostra de PEBD. A Figura 22 pode ser analisada em termos do aumento da viscosidade do sistema em função da presença das partículas sólidas na matriz polimérica fundida.

A amostra de PEBD apresenta torque final de cerca de 15 Nm, nas demais amostras compósitas, conforme esperado, o torque tende a aumentar com o aumento da fração de



resíduo de carvão no sistema. Posto que, a viscosidade das misturas aumenta acentuadamente com a concentração de partículas sólidas nos compósitos (ALMEIDA et al., 2016).

Figura 21: Perfil de torque dos 8 – 10 min dos compósitos de matriz PEBD.



Fonte: Do autor, 2020.

A constância do torque observada demonstra que não houve degradação da matriz polimérica durante o processamento.

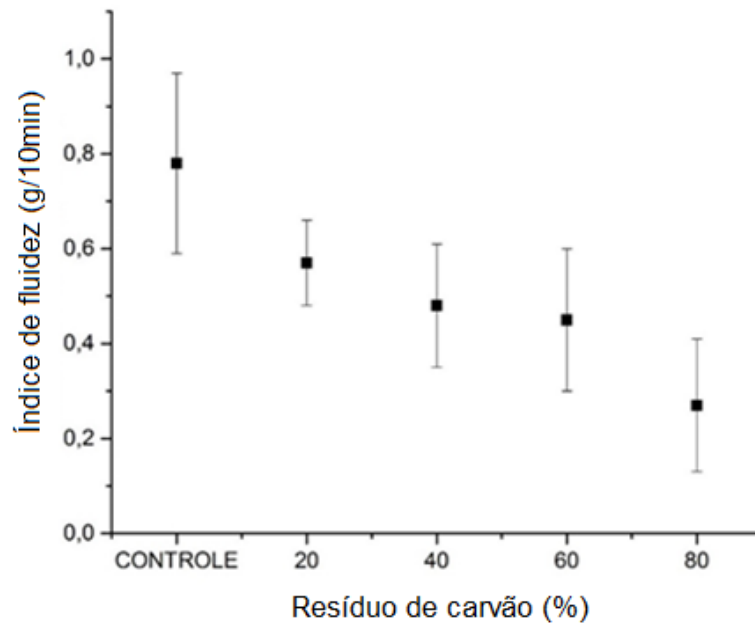
### 3.2 Índice de fluidez

Os resultados de índice de fluidez dos materiais compósitos de matriz PEBD, estão expostos na Figura 22.

Os resultados demonstram a diminuição da fluidez dos sistemas em relação ao aumento da fração do resíduo de carvão na formulação do material compósito. Ocorre uma diminuição de 65% no índice de fluidez do compósito com 80% de resíduo de carvão em relação à matriz PEBD.

A introdução da resíduo de carvão bloqueia o movimento e as atividades extensivas das cadeias macromoleculares, aumentando assim a resistência ao fluxo dos sistemas compostos durante a extrusão, conduzindo, assim, ao aumento do esforço de cisalhamento na parede da matriz com o aumento da fração da resíduo de carvão (LIANG et al., 2015).

Figura 22: Índice de fluidez dos compósitos.



Fonte: Do autor, 2020.

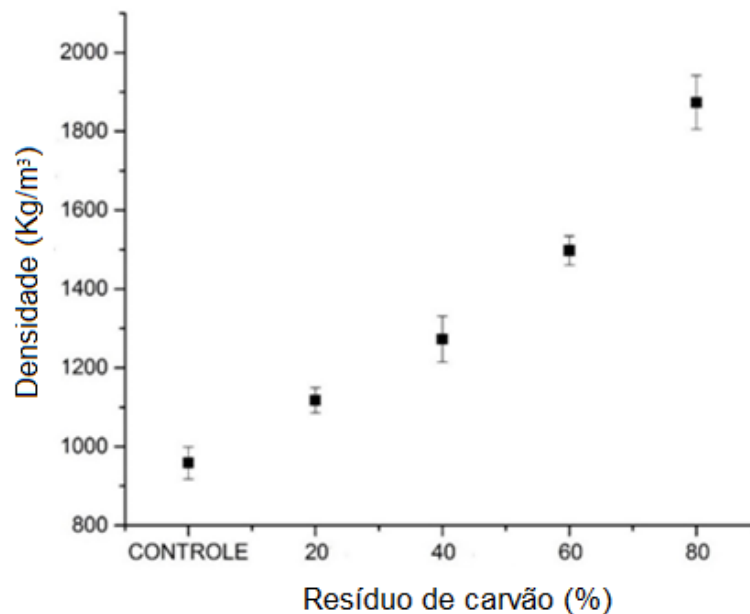
Esses resultados são importantes no contexto de avaliar o processamento do compósito e confecção de materiais.

### 3.3 Densidade

Os resultados de densidade obtidos nos materiais compósitos estão descritos na Figura 23.

Os resultados demonstram que a densidade dos compósitos tende a aumentar com o acréscimo da fração do resíduo de carvão no material.

Figura 23: Densidade dos compósitos de matriz PEBD.



Fonte: Do autor, 2020.

A amostra do compósito com 80% de resíduo de carvão apresentou aumento percentual de 95,35%, indicando o resíduo de carvão como fator principal na característica de densidade do compósito.

### 3.4 Absorção de água

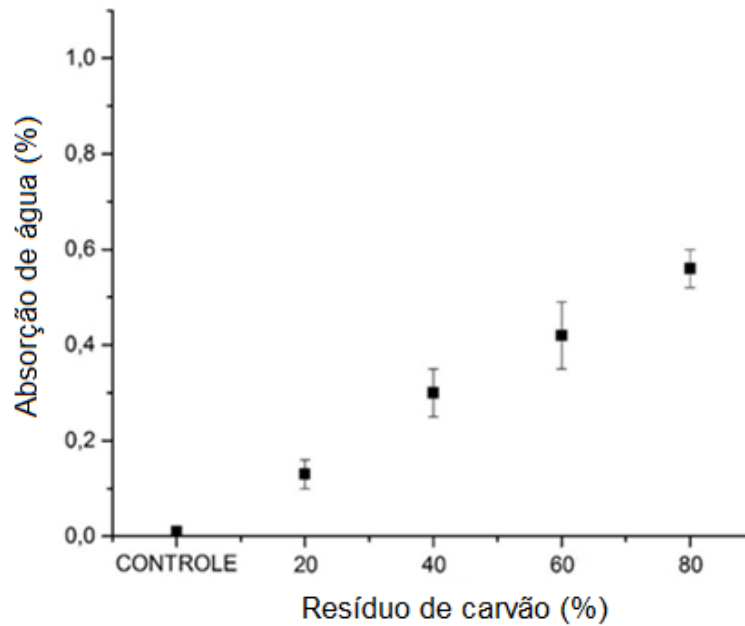
Na Figura 24 são ilustrados os resultados de absorção de água dos materiais compósitos em relação ao controle PEBD.

Os resultados demonstram baixa absorção de água com a formulação dos materiais compósitos. Posto que, com 80% de resíduo de carvão na formulação do compósito a absorção de água foi inferior a 1%.

Posto que, compósitos com PEBD na formulação apresentam menor absorção de água devido à sua característica hidrofóbica (YOUSSEF; EL-GENDY; KAMEL, 2015).

Outro fator que ajuda a diminuir a penetração de água, reduzindo a higroscopicidade, é a forte adesão interfacial da matriz/resíduo de carvão, evitando o agravamento do desempenho mecânico (TORO et al., 2007).

Figura 24: Absorção de água dos compósitos.



Fonte: Do autor, 2020.

### 3.5 Flamabilidade

Na Tabela 16 são descritos os resultados de flamabilidade do material compósito de matriz PEBD. Como parâmetro de avaliação foi utilizada a taxa de queima linear de um corpo de prova posicionado horizontalmente.

Tabela 16: Resultados do teste de flamabilidade do material compósito matriz PEBD.

Amostras	Taxa de queima (mm/min)	Desvio padrão
PEBD	20,74	±1,52
80:20 PEBD/RC	15,09	±1,07
60:40 PEBD/RC	10,48	±0,52
40:60 PEBD/RC	Autoextinguível	-
20:80 PEBD/RC	Autoextinguível	-

Fonte: Do autor, 2020.

Os resultados demonstram que a diminuição da taxa de queima linear dos materiais está relacionada à presença do resíduo de carvão no compósito. De modo que o aumento da fração de resíduo de carvão na formulação do material exerce a função de barreira contra a propagação de chama.

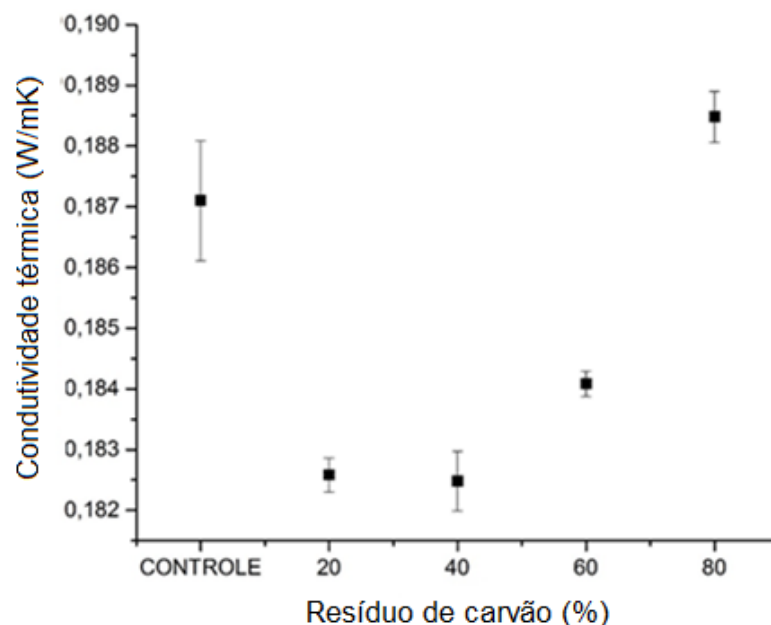
Nas amostras com frações de resíduo de carvão superiores a 60%, a taxa de queima linear não ultrapassou 25 mm e a chama se extinguiu, sendo classificadas como autoextinguíveis.

O mecanismo de retardância à chama observado é conhecido como sistema intumescente, posto que há formação de uma camada intumescida sobre a superfície do material polimérico que está queimando. Assim, a camada formada impede o fluxo de calor para a superfície do polímero retardando a difusão de produtos voláteis para a chama (MARTINS; VALERA; TENÓRIO, 2014). Além disso, os íons de ferro no sistema podem agir como capturadores de radicais livres auxiliando também na resistência à propagação da chama (SZUSTAKIEWICZ, 2011).

### 3.6 Condutividade térmica

Os resultados dos ensaios de condutividade térmica das amostras são apresentados na Figura 25.

Figura 25: Condutividade térmica dos compósitos.



Fonte: Do autor, 2020.

Os resultados demonstram que a condutividade térmica diminui com o aumento da fração de matriz no compósito.

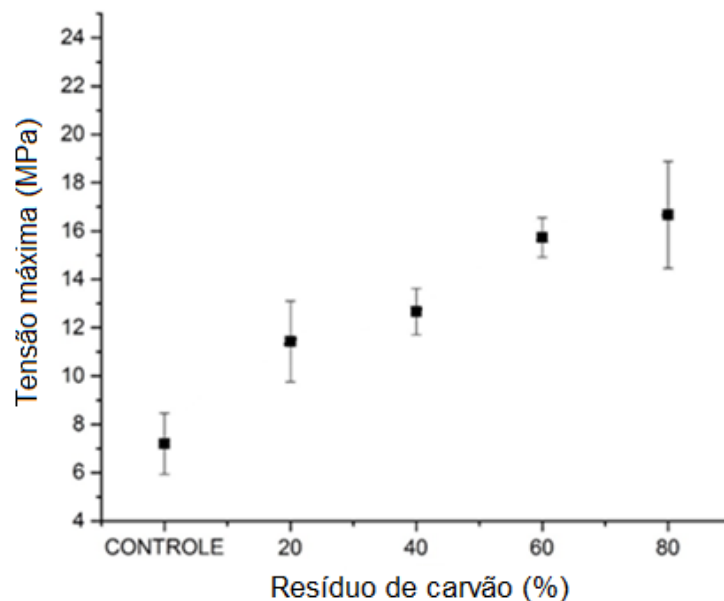
O PEBD possui condutividade térmica relativamente baixa, isso ocorre porque não possui muitas redes cristalinas para transportar fônons de energia térmica. Além disso, os fônons são suscetíveis à dispersão em regiões amorfas dos resíduos de carvão (GUO et al., 2017).

Com a adição do resíduo de carvão mineral, ocorre inicialmente uma diminuição da condutividade devido a resíduo de carvão atuar como centro de espalhamento, porém a partir de 40% a condutividade aumenta devido a predominância de material cerâmico, o qual apresenta maior condutividade que o polimérico. A amostra com 80% de resíduo de carvão apresentou uma condutividade de 0,1887 W/mK e a amostra controle de PEBD de 0,1871 W/mk, de tal forma que a adição de resíduo de carvão aumenta a condutividade, porém o aumento é relativamente baixo não comprometendo a característica de isolante térmico dos compósitos.

### 3.7 Ensaio de tração

Os resultados de ensaio de tração dos compósitos com matriz de PEBD reforçados com resíduo de carvão mineral são apresentados na Figura 26.

Figura 26: Tração dos compósitos de matriz PEBD.



Fonte: Do autor, 2020.

Os resultados ilustrados na Figura 26 demonstram aumento na resistência mecânica do compósito em relação ao aumento da fração de resíduo de carvão.

No compósito com 80% de resíduo de carvão, o material apresentou uma tensão máxima de ruptura de 17 MPa, conferindo-lhe uma resistência 140% maior que a matriz controle de PEBD, com resultado de cerca de 7 MPa.

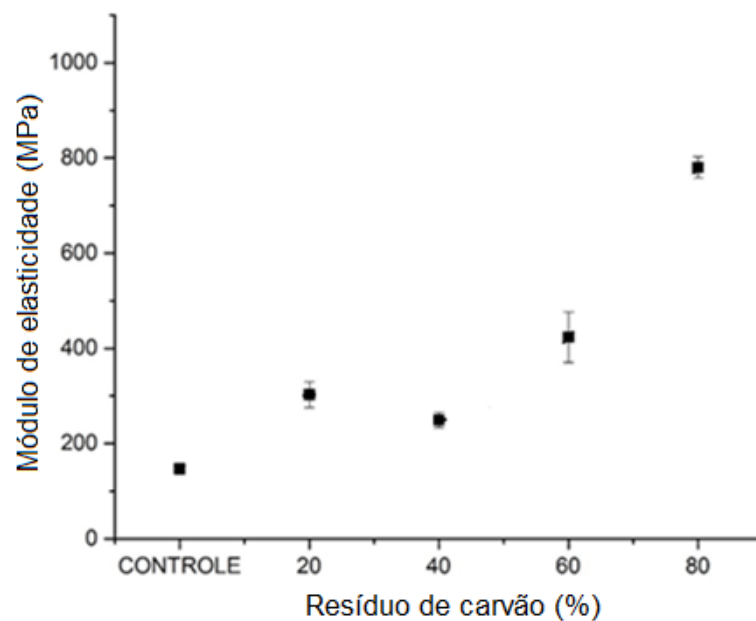
O aumento da resistência à tração nestes compósitos pode ser devido a transferência de tensão da matriz para a resíduo de carvão na interface decorrente de uma provável ocorrência de ancoramento mecânico no sistema (CORREA et al., 2003).

De acordo com Iwakiri et al. (2000), a ruptura normalmente ocorre no plano amostral correspondente à região de menor densidade e assim menor união entre as partículas e a matriz. O aumento da fração de resíduo de carvão aumenta a probabilidade de uma maior interação de interface matriz/resíduo de carvão.

### 3.8 Módulo de elasticidade

A Figura 27 ilustra os resultados obtidos para módulo de elasticidade nas amostras de PEBD controle e compósitos de matriz PEBD reforçados com resíduo de carvão mineral.

Figura 27: Módulo de elasticidade de compósitos de matriz PEBD.



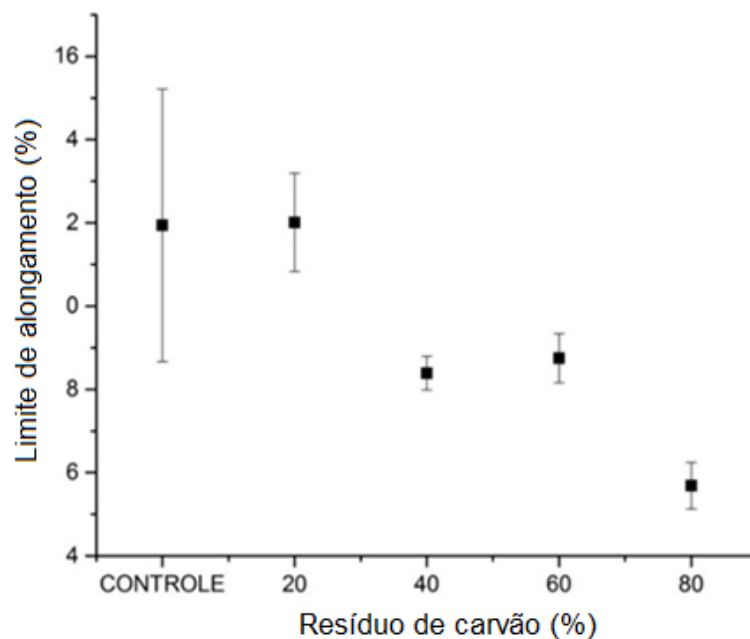
Fonte: Do autor, 2020.

Através dos resultados do módulo de elasticidade é possível avaliar que a rigidez do material tende a aumentar significativamente com o aumento da fração de resíduo de carvão, obtendo um módulo de elasticidade 400% superior ao resultado do controle PEBD. Essa diferença do aumento de rigidez do material compósito pode ser explicada por uma interface eficiente entre a matriz polimérica e a resíduo de carvão.

Quando uma carga é aplicada a um material composto, a matriz transfere para o material reforçado. Além disso, a matriz mantém os grãos de resíduo de carvão unidos e transfere rigidez ao compósito absorvendo energia durante a deformação mediante a aplicação de uma tensão (ou força) através da deformação durante o estresse mecânico (SONNENFELD et al.,2017).

Essas características também podem ser ilustradas pela diminuição do percentual do limite de deformação em relação ao alongamento do material compósito, descrito na Figura 28.

Figura 28: Deformação máxima dos compósitos de matriz PEBD.



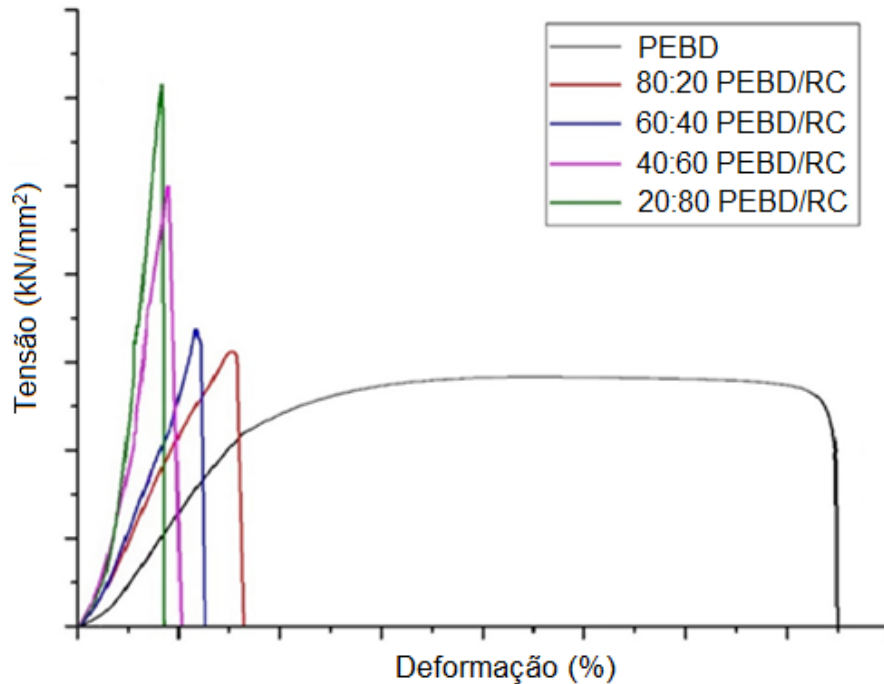
Fonte: Do autor, 2020.

Os resultados demonstram que a diminuição da elongação do material compósito está relacionada a diminuição da fração de polímero, ilustrado na Figura 29 através das curvas de tensão/deformação dos materiais compósitos.



Este comportamento é esperado porque a resíduo de carvão utilizada é mais rígida que o polímero (NDLOVU; VAN REENEN; LUYT, 2013).

Figura 29: Curvas de tensão-deformação dos compósitos de matriz PEBD.



Fonte: Do autor, 2020.

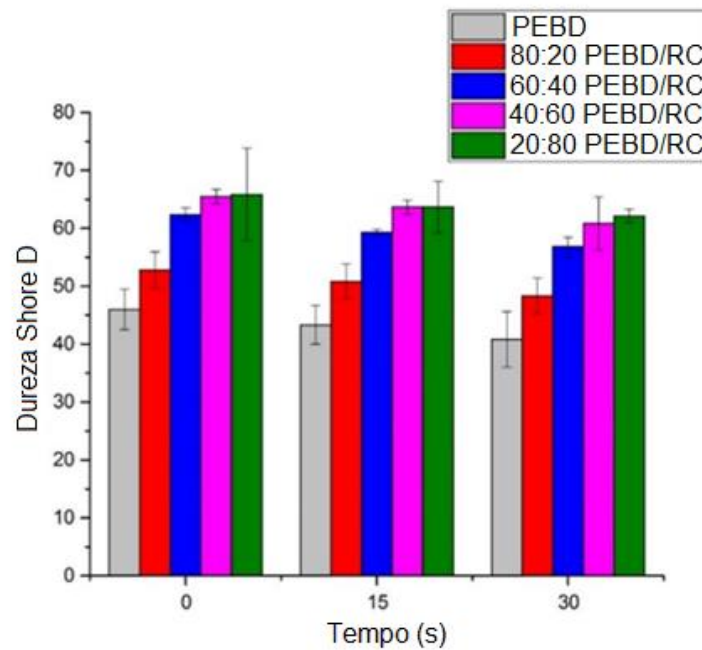
### 3.9 Dureza Shore D

A Figura 30 mostra os resultados obtidos no ensaio de dureza Shore D nas amostras do compósito.

Analisando os resultados observa-se que compósitos com maior fração de resíduo de carvão apresentaram valores de dureza maiores quando comparados aos compósitos de menores frações de resíduo de carvão e a amostra controle de PEBD. Todos os materiais apresentaram diminuição gradativa em relação ao tempo de penetração do indentador.

Os compostos com 60 e 80% de resíduo de carvão não apresentaram diferença em relação ao desvio padrão das amostras.

Figura 30: Dureza Shore D dos compósitos de matriz PEBD .



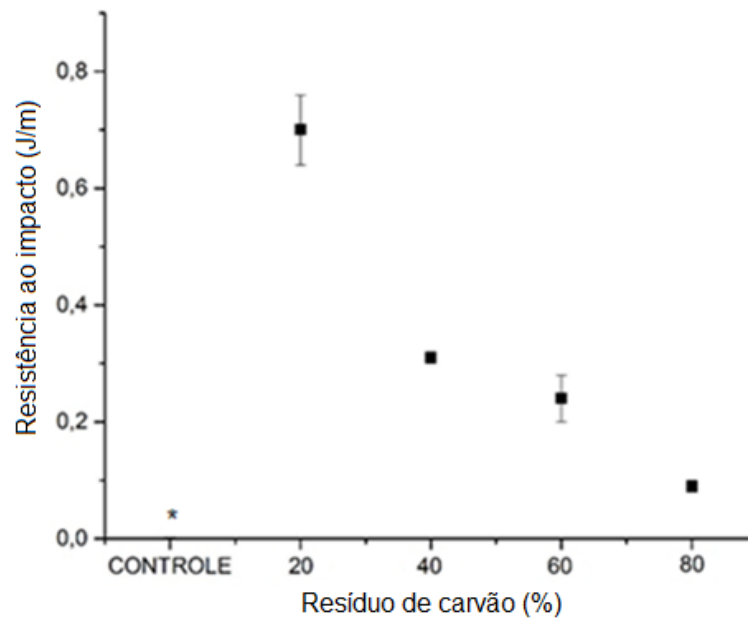
Fonte: Do autor, 2020.

A adição de resíduo de carvão aumenta a dureza dos compósitos, pois aumenta a rigidez dos compósitos (KASHYAP; DATTA, 2017). Quanto maior a fração de resíduo de carvão na formulação, a resistência mecânica à penetração de um outro corpo tende a aumentar. Isso está relacionado à maior dureza do resíduo e ao fato de quanto maior a fração de resíduo de carvão no compósito, maior a probabilidade de estas serem atingidas por um outro corpo no momento do ensaio.

### 3.10 Resistência ao impacto

Os resultados de resistência ao impacto são apresentados na Figura 31 e mostram que não ocorreu o rompimento do corpo de prova da amostra de PEBD reciclado. Em contrapartida com o aumento da fração de resíduo na formulação do material compósito, ocorre também a diminuição da resistência ao impacto do material.

Figura 31: Resistência ao impacto dos compósitos de matriz PEBD.



\*Amostra não rompeu.

Fonte: Do autor, 2020.

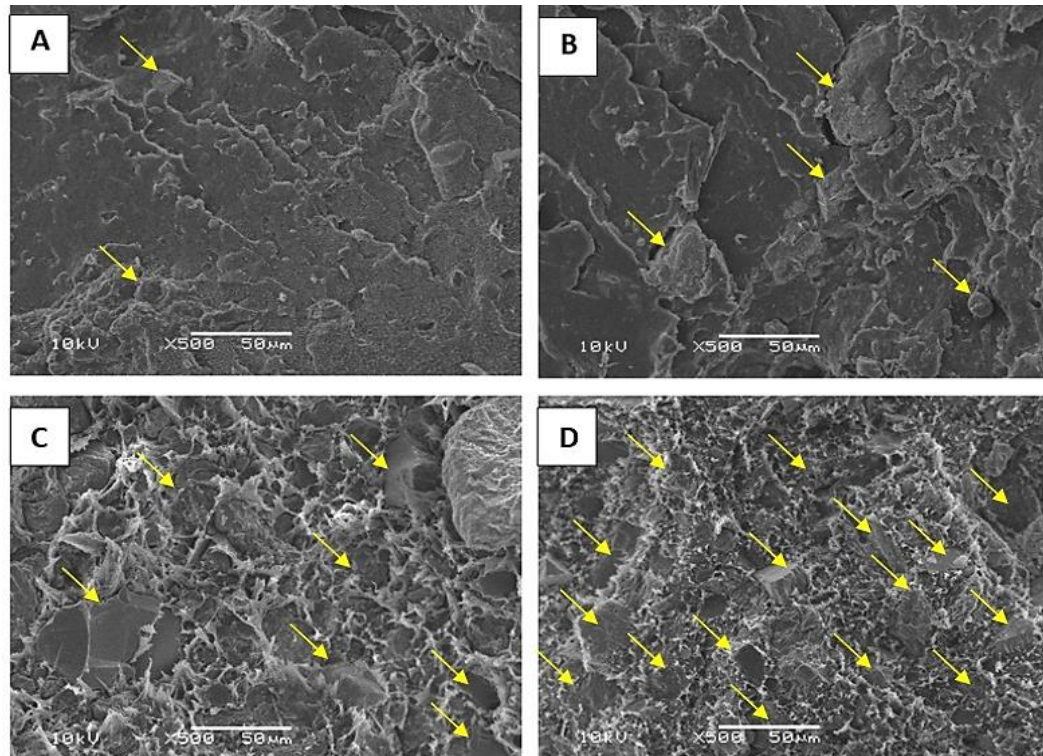
O aumento da fração de resíduo de carvão dentro do sistema compósito tende a diminuir a resistência ao impacto. Isso pode estar relacionado à redução na ductilidade dos compósitos, causada pelas partículas mais duras do resíduo de carvão. Além disso, essa redução é devida à presença dessas partículas que podem atuar como pontos de concentração de tensão e propagação de ruptura (AWAD; ABDELLATIF, 2019).

### 3.11 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 32 ilustra as análises morfológicas dos materiais compósitos, apresentadas através de fraturas nas seções transversais das amostras.

Nas fotomicrografias podem ser observadas irregularidades nas superfícies das fraturas. Nas Figuras C e D, com 60 e 80% de resíduo de carvão respectivamente na formulação, nota-se uma dispersão homogênea dos grãos do resíduo de carvão por toda matriz, melhorando o desempenho da interface matriz/resíduo de carvão.

Figura 32: Micrografias MEV dos compósitos.



Nota: A=80:20 PEBD/Resíduo de carvão; B=60:40 PEBD/Resíduo de carvão; C=40:60 PEBD/Resíduo de carvão; D= 20:80 PEBD/Resíduo de carvão.

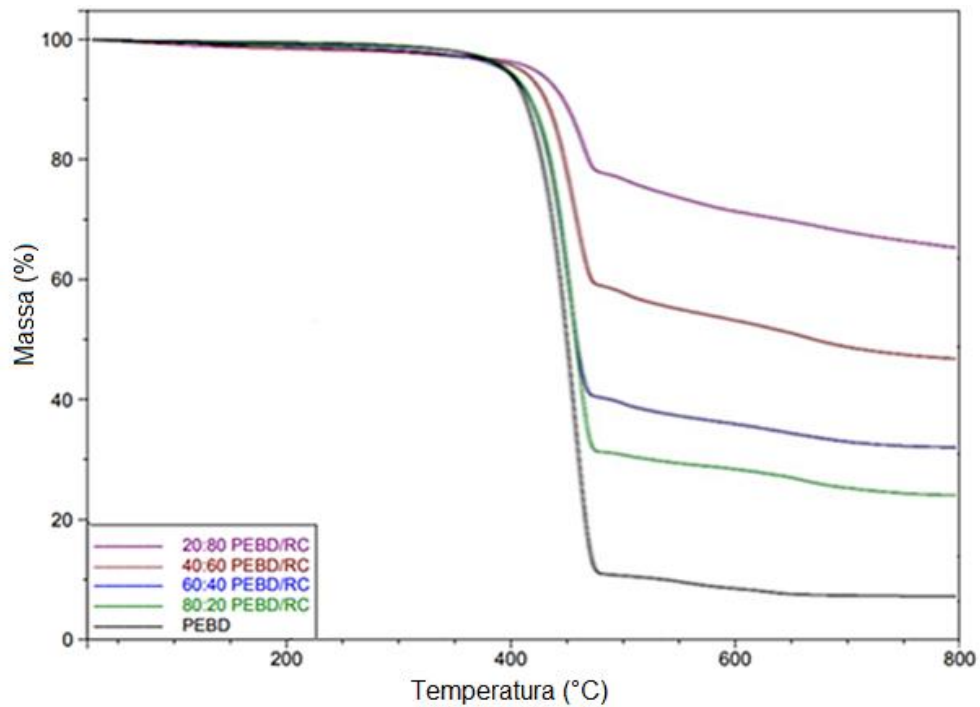
Fonte: Do autor, 2020.

Uma interface de matriz/resíduo de carvão eficiente possibilitará características de interesse neste compósito, como diminuição da interação do resíduo de carvão com sistemas aquosos e aumento das características mecânicas do material.

### 3.12 Termogravimetria

A Figura 33 ilustra os resultados obtidos nos ensaios de termogravimetria nas amostras dos compósitos e controle do PEBD.

Figura 33: Termogravimetria dos compósitos.



Fonte: Do autor, 2020.

Conforme os resultados apresentados na Figura 33 os compósitos sofrem degradação térmica acentuada a partir de 400°C, sendo o ponto inicial de degradação da matriz polimérica.

De acordo com Valim (2015), entre 400°C e 490°C pode ser observado a perda de massa devido a degradação das cadeias poliméricas do PEBD, resultando em resíduo de carbono fixo ou outros aditivos presentes no material reciclado (4,75%). O aumento do percentual de massa residual nas amostras dos compósitos é proveniente do aumento da fração de resíduo de carvão na formulação do compósito.

Um fator preponderante na análise dos resultados é o aumento da estabilidade térmica dos materiais compósitos em relação ao aumento da fração de resíduo de carvão, os resultados são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17: Resultados  $T_{\text{inicial}}$  da degradação dos materiais compósitos.

<b>Amostras</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>% Massa residual</b>
PEBD	429	7,57
80:20 PEBD/RC	434	24,29
60:40 PEBD/RC	437	32,18
40:60 PEBD/RC	441	47,13
20:80 PEBD/RC	444	65,72

Fonte: Do autor, 2020.

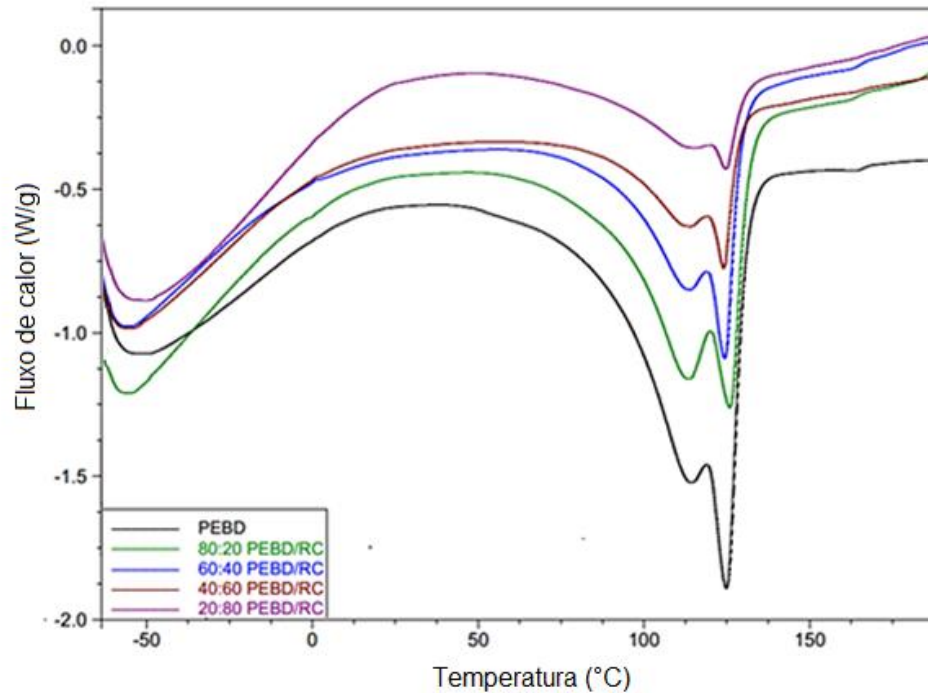
Os resultados indicam que nos compósitos com 80% de resíduo de carvão, a  $T_{\text{inicial}}$  apresentou um acréscimo de 15°C em relação ao PEBD controle. De acordo com Yu-Haiet al. (2008), essa característica de melhora no comportamento de degradação térmica é atribuída ao efeito de barreira provocado pela boa dispersão dos grãos de resíduo de carvão mineral, dificultando a difusão de produtos voláteis e do calor através do material polimérico.

### 3.13 Calorimetria exploratória diferencial

A análise térmica exploratória foi utilizada para investigar a influência do resíduo de carvão na temperatura de fusão ( $T_m$ ) e temperatura de cristalização ( $T_c$ ) dos compósitos.

A Figura 34 apresenta as curvas de fluxo de calor em relação à temperatura do segundo aquecimento nas amostras de compósitos em relação ao controle de PEBD.

Figura 34: Curvas de aquecimento do DSC dos compósitos (10°C/min, 2º aquecimento).



Fonte: Do autor, 2020.

Verifica-se para todas as amostras a presença de dois picos endotérmicos: o primeiro em 112°C e o segundo, de maior intensidade, na média de 125°C, ambos referentes a fusão do material. A presença de dois processos de fusão pode estar relacionada ao fato da matriz de PEBD ser um polímero reciclado, podendo apresentar mistura de diferentes tipos de PE.

Nas amostras >40% de resíduo de carvão na formulação do compósito o (calor de fusão)  $\Delta H_{\text{fusão}}$  começa a diminuir, mostrando a interferência na cristalinidade do PEBD. As temperaturas de fusão ( $T_{\text{pico}}$ ) e o calor de fusão ( $\Delta H_{\text{fusão}}$ ) estão descritas na Tabela 18.

De acordo com os resultados é possível observar que a temperatura de fusão dos compósitos para todas as diferentes formulações permaneceu a mesma em relação ao PEBD reciclado, de tal forma que a resíduo de carvão não alterou a temperatura de fusão dos compósitos.

Tabela 18: Resultados da temperatura de fusão ( $T_{\text{pico}}$ ) dos materiais compósitos referentes ao primeiro e segundo evento.

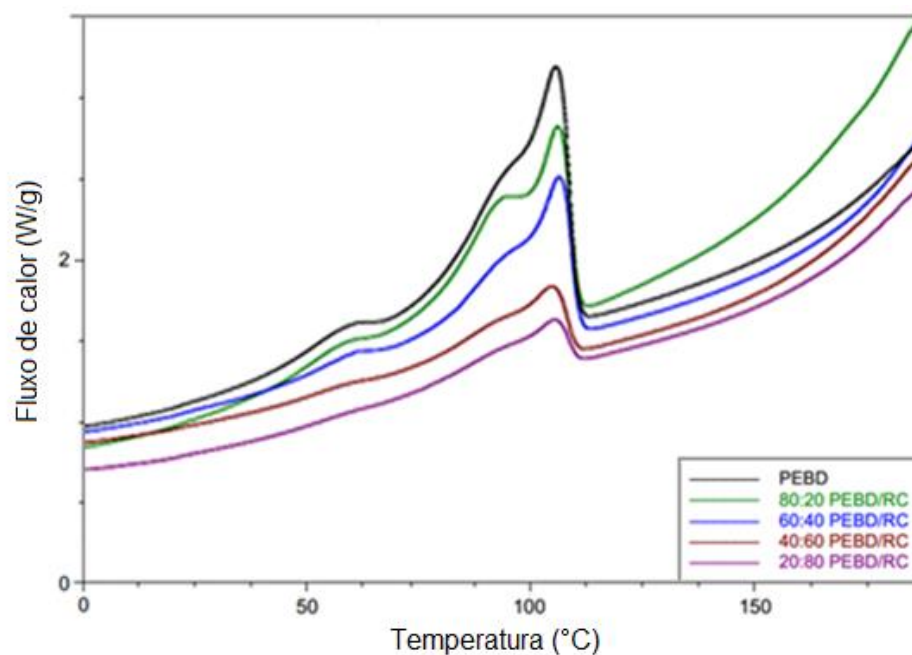
Amostras	$T_{m1}$ (°C)	$T_{m2}$ (°C)	$\Delta H_{\text{fusão}}$ (J/g)
PEBD	113	124	141
80:20 PEBD/RC	112	126	141
60:40 PEBD/RC	112	124	94
40:60 PEBD/RC	112	125	93
20:80 PEBD/RC	112	125	87

Nota:  $\Delta H_{\text{fusão}}$  normalizado em relação a fração de PEBD na formulação dos compósitos.

Fonte: Do autor, 2020.

A Figura 35 apresenta as curvas de fluxo de calor em relação à temperatura do primeiro resfriamento nas amostras de compósitos em relação ao controle de PEBD reciclado.

Figura 35: Curvas de resfriamento do DSC dos compósitos.



Fonte: Do autor, 2020.



As curvas de resfriamento das amostras apresentam três eventos exotérmicos referente à cristalização do material compósito. O primeiro apresenta uma  $T_{crist}$  máxima em 61°C, um ombro a 95°C e um processo final de cristalização a 107°C. A cristalização se estende por uma larga faixa de temperatura, iniciando em torno de 110°C e terminando em 50°C. Este mesmo comportamento também é observado na matriz de PEBD reciclado, indicando que é uma característica do material e a adição de resíduo de carvão não alterou o comportamento de cristalização do compósito, mostrando que este não atua como agente de nucleação.

A nucleação de polímeros é um processo heterogêneo e tende a iniciar em superfícies, cavidades ou em impurezas insolúveis. Após o núcleo formado, lamelas cristalinas se desenvolvem e formam estruturas tridimensionais (JIA; MAO; RAABE, 2008)

As temperaturas de cristalização de cada evento e o calor de cristalização total ( $\Delta H_{crist}$ ) são apresentadas na Tabela 19.

Tabela 19: Resultados dos picos das temperaturas de cristalização dos materiais compósitos.

<b>Amostras</b>	<b>Tc (°C)</b>	<b><math>\Delta H_{crist}</math> (J/g)</b>
PEBD	106	106
80:20 PEBD/RC	106	92
60:40 PEBD/RC	106	78
40:60 PEBD/RC	107	60
20:80 PEBD/RC	106	58

Nota:  $\Delta H_{crist}$  normalizado em relação a fração de PEBD na formulação dos compósitos.

Fonte: Do autor, 2020.

O grau de cristalinidade dos materiais compósitos e do PEBD reciclado foram determinados em triplicatas a partir do valor de  $\Delta H_{fusão}$  das curvas de DSC do 2º aquecimento e calculados pela equação em subsequência (LEE et al, 1995) e os resultados estão ilustrados na Figura 36.

Equação para porcentagem de cristais no polímero:

$$\%C = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{fT}} \times 100$$

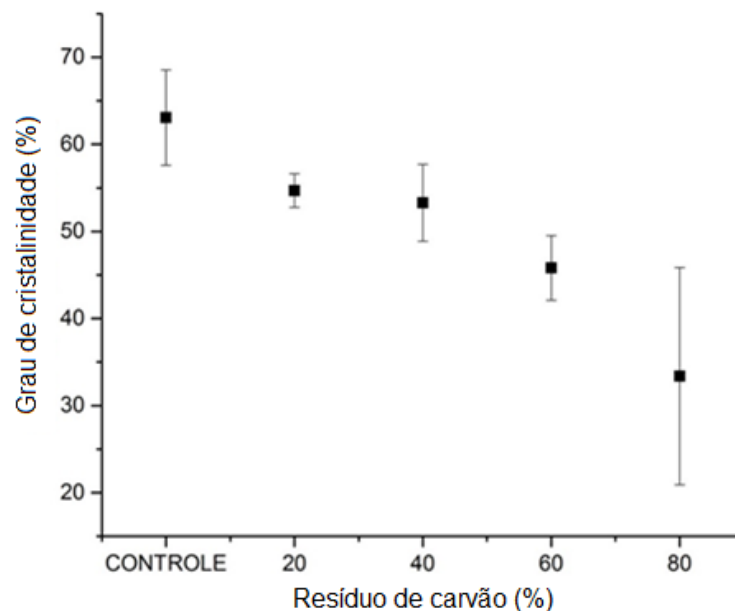
Onde:

$\%C$ : cristais no polímero, porcentagem;

$\Delta H_f$ : entalpia da amostra, joule por grama;

$\Delta H_{fT}$ : 293 J/g (entalpia teórica PE 100% cristalino).

Figura 36: Grau de cristalinidade dos materiais compósitos.



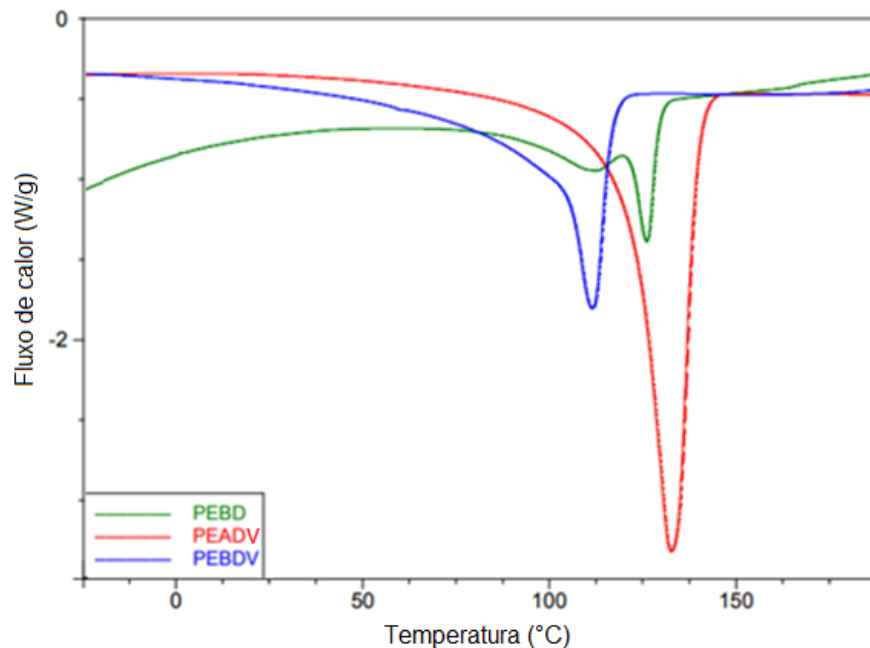
Fonte: Do autor, 2020.

O polietileno de baixa densidade é um polímero parcialmente cristalino entre 50 – 60%, cuja temperatura de fusão está na região de 110 a 125°C (COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA, 2003). No caso dos compósitos formulados houve diminuição no grau de cristalinidade das matrizes, isto é, o aumento da fração de resíduo de carvão tende a impedir a organização estrutural no momento da cristalização. Desta forma a melhoria nas propriedades encontradas nos compósitos estão relacionadas principalmente com as características da carga e com a interface da matriz/resíduo de carvão.

### 3.13.1 Avaliação da matriz de PEBD reciclado

A Figura 37 ilustra as curvas de aquecimento do DSC da matriz de PEBD reciclado utilizado na formulação dos compósitos, de um PEBD virgem e um PEAD virgem. O PEBD virgem apresenta uma  $T_m$  a 112°C e o PEAD virgem a 132°C.

Figura 37: Curvas de aquecimento do DSC das matrizes PEBD, PEAD e PEBD reciclado (10°C/min, 2º aquecimento).



Fonte: Do autor, 2020.

As curvas evidenciam que o PEBD reciclado utilizado na formulação e proveniente das sacolas plásticas, se trata provavelmente de uma mistura de PEBD e PEAD. Acredita-se que no processo de reciclagem tenha ocorrido a mistura com o PEAD, apesar dos picos de fusão serem um pouco deslocados em relação às amostras de PEBD e PEAD virgens.

Para comparar o comportamento dos compósitos com a matriz de PEBD virgem, foi preparada, empregando a mesma metodologia, uma série contendo de 20 a 80% de resíduo de carvão mineral e caracterizada suas propriedades (ver Anexos).

Os resultados dos compósitos mostram que os formulados com PEBD virgem em relação ao PEBD reciclado não apresentaram diferença significativa na maioria das propriedades avaliadas. Uma característica que demanda enfatizar é o menor índice de fluidez do PEBD reciclado em relação ao PEBD virgem, o qual foi de cerca de 25%, contribuindo com

a maior dispersão do resíduo de carvão dentro da matriz e assim obtendo uma interface mais eficiente entre matriz/resíduo de carvão.

Porém, como o objetivo do trabalho é relacionado ao material reciclado, concentramos nossas discussões dos resultados nas amostras formuladas com PEBD reciclado.

#### 4 CONCLUSÃO

Diante dos resultados obtidos na caracterização dos compósitos PEBD reciclado e reforçado com resíduo de carvão mineral, conclui-se:

O perfil de torque demonstra que não houve degradação da matriz dos compósitos durante o processamento e o aumento do torque está relacionado ao aumento da fração de resíduo de carvão.

As fotomicrografias elucidam a dispersão dos grãos do resíduo de carvão em toda matriz, conferindo-lhe uma melhor interface matriz/resíduo de carvão.

Nos ensaios de tração à ruptura, módulo de elasticidade e dureza Shore D, o aumento tanto da tensão máxima de ruptura do corpo de prova, a rigidez e a dureza atribuída ao material estão condicionadas ao aumento da fração do resíduo de carvão.

O acréscimo da fração de resíduo de carvão tende a diminuir a fluidez do material fundido e aumentar a densidade do material compósito sólido.

Os resultados dos ensaios térmicos explicitam que a presença de resíduo de carvão na compósito não influenciou significativamente na condutividade térmica do material, entretanto o aumento da fração de resíduo de carvão na formulação dos materiais melhorou a estabilidade térmica do compósito. Os resultados de flamabilidade demonstraram que frações de resíduo de carvão superiores a 60% tornam o material autoextinguível.

A absorção de água do compósito com 80% de resíduo de carvão foi inferior a 1%, demonstrando a baixa interação do compósito com meio aquoso, conseqüentemente diminuindo o contato do sistema aquoso com o meio crítico de contaminação.

Através do DSC foi possível caracterizar a matriz PEBD reciclada como uma mistura de PEBD e PEAD. Perante os resultados obtidos, com o intuito de manter o viés sustentável do projeto, a avaliação e discussão dos materiais compósitos se concentraram na matriz reciclada. Assim, o Capítulo IV é destinado avaliação ecotoxicológica do material.

## CAPÍTULO IV – AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA

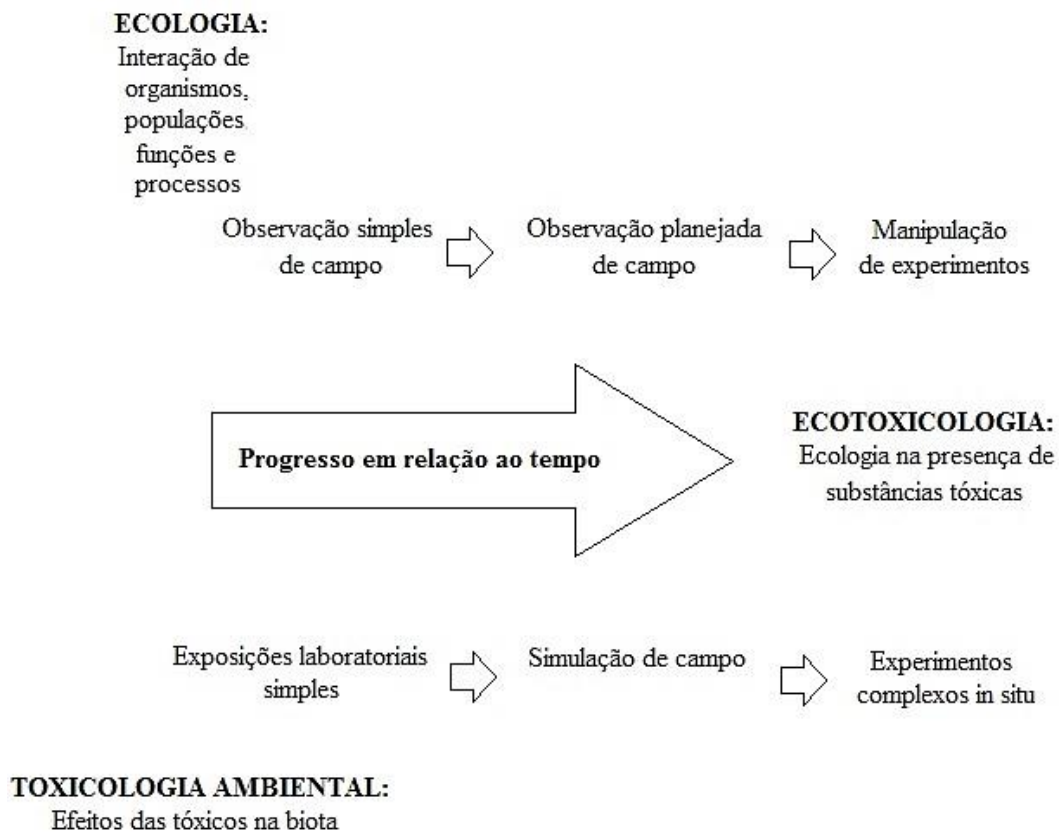
### 1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Avaliar os efeitos da poluição e os impactos ambientais subsequentes estão entre os principais objetivos das agências de proteção ambiental em todo o mundo (CARTER; HOWE, 2006).

A ecotoxicologia é um campo relativamente novo da ciência, definido pela primeira vez pelo toxicologista Jouany em 1971 como “o estudo dos efeitos nocivos sobre as relações entre organismos e seu meio ambiente” (FELTEN; TIXIER; GUÉROLD, 2013).

Durante o desenvolvimento da ecologia, toxicologia ambiental e ecotoxicologia, as abordagens iniciais não foram suplantadas, mas foram complementadas por abordagens subsequentes, conforme ilustrado na Figura 38.

Figura 38: Sistema do desenvolvimento da ecotoxicologia em relação ao tempo.



Fonte: Adaptado de Chapman, 2002.

A ecotoxicologia nasceu como uma combinação de ecologia e toxicologia e, fiel às suas origens multidisciplinares, avançou rapidamente integrando muitas disciplinas, incluindo bioquímica, fisiologia, biologia de sistemas, bioinformática, bioestatística e modelagem mecânica, entre outras (CAMPANA; WLODKOWIC, 2017).

Sendo um campo multidisciplinar moderno de pesquisa que incide sobre os impactos antropogênicos e ambientais em ecossistemas aquáticos e terrestres (microrganismos, plantas, invertebrados, vertebrados). Uma variedade de fatores, como mortalidade, reprodução, crescimento, comportamento, saúde ou metabolismo, é analisada em uma ampla gama de níveis sub-celulares a ecossistêmicos. Os resultados das análises ecotoxicológicas são comumente expressos na forma de índices ecotoxicológicos que podem ser usados para avaliação de risco ecológico de diferentes ambientes, como solos, águas doces, sedimentos ou oceanos (PERRODIN; BOILLOT; ANGERVILLE et al., 2011).

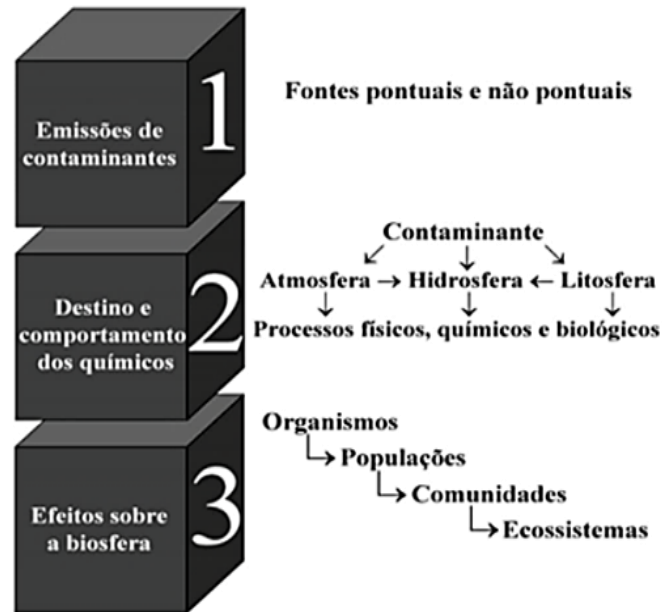
A toxicidade é uma propriedade inerente aos materiais a agentes tóxicos ou não, na qual reflete o potencial em causar efeitos danosos sob condições específicas de exposição; além de ser uma propriedade, a qual deve ser levada em consideração quando se procede à caracterização preliminar de algum material. A avaliação desta propriedade pode ser encarada como uma mudança atual na mentalidade da sociedade perante as consequências negativas dos materiais e, conseqüentemente, dos possíveis resíduos gerados (RODRIGUES; PAWLOWSKY, 2007).

As abordagens ecotoxicológicas que avaliam o risco de impactos ambientais adversos, geralmente começam com testes de nível individual em um ambiente de laboratório controlado (O`BRIEN, 2017).

O meio ambiente é resultante de um processo de interligação entre solo, água superficial e atmosfera e funciona como um sistema contínuo, ou seja, quando um poluente é lançado numa destas fases, sofre transformações físicas e químicas que podem acarretar contaminações na interface das outras fases (PEPPER; GERBA; BRUSSEAN, 1996). A forma como as substâncias são lançadas no ambiente, a concentração e as transformações que sofrem, determinam o impacto ambiental (CRANE; BYRNS, 2002).

A interface solo/ar e os núcleos superiores do solo são os elementos mais ecologicamente relevantes em termos de potencial de exposição e significância ecológica, permitindo a identificação das linhas de risco críticas, conectando os receptores ecológicos com diferentes caminhos de exposição (TARAZONA et al., 2010). A Figura 39 ilustra a cadeia de causalidade utilizada na ecotoxicologia.

Figura 39: Cadeia de casualidade ecotoxicológica.



Fonte: Costa et al., 2008

A ecotoxicologia preocupa-se em descrever, compreender e prever o destino de substâncias químicas sintéticas no meio ambiente e os efeitos que elas têm sobre os sistemas ecológicos (populações/comunidades/ecossistemas) expostos a elas. Às vezes, a ecotoxicologia pode estar relacionada a ecossistemas especificamente identificados, ou habitats, ou espécies que são vulneráveis à interferência humana (CALOW, 1996).

Qualquer efeito adverso de um produto químico sobre um ecossistema pode ser considerado como um distúrbio. No que diz respeito à frequência de perturbações, um único impacto químico tem efeitos diferentes em comparação com a contaminação crônica de baixa intensidade, que só pode ser avaliada em estudos de longo prazo (STRAALEN, 2003).

Os métodos de bioensaio são, portanto, baseados na resposta dos organismos vivos, a fim de analisar e avaliar os efeitos potenciais dos tóxicos. Para melhorar a relevância ecológica destes testes, é de grande importância estabelecer uma base científica quando se extrapola de testes de bioensaio em laboratório para situações de campo (EKELUND; HADER, 2018).

O notável aumento na produção de resíduos requer o desenvolvimento de procedimentos sustentáveis para maximizar a recuperação das propriedades benéficas desses materiais. Estudos demonstram que os bioensaios podem ser utilizados com sucesso para detectar os riscos destes resíduos e outros compostos (VASICKOVA; MANAKOVA; SUDOMA et al., 2016).

Nos capítulos anteriores, foram avaliadas as propriedades mecânicas e térmicas dos materiais compósitos formulados. Portanto, a investigação dos efeitos ecotoxicológicos causados pelo lixiviado formado pelo resíduo de carvão mineral e a mitigação destes impactos ambientais a partir dos materiais compósitos formados é de suma importância.

A Tabela 20 descreve estudos recentes relacionados ao uso de testes ecotoxicológicos em lixiviados de materiais.

Tabela 20: Pesquisas relativas ao uso de testes ecotoxicológicos em lixiviados de materiais.

Ecotoxicidade em uma mina de nióbio (PAQUET et al., 2019).
Ecotoxicidade em materiais de construção (RODRIGUES et al., 2019).
Ecotoxicidade em borrachas micronizadas (HALLE et al., 2019)
Ecotoxicidade em lixiviado de microplásticos (LUO et al., 2018).

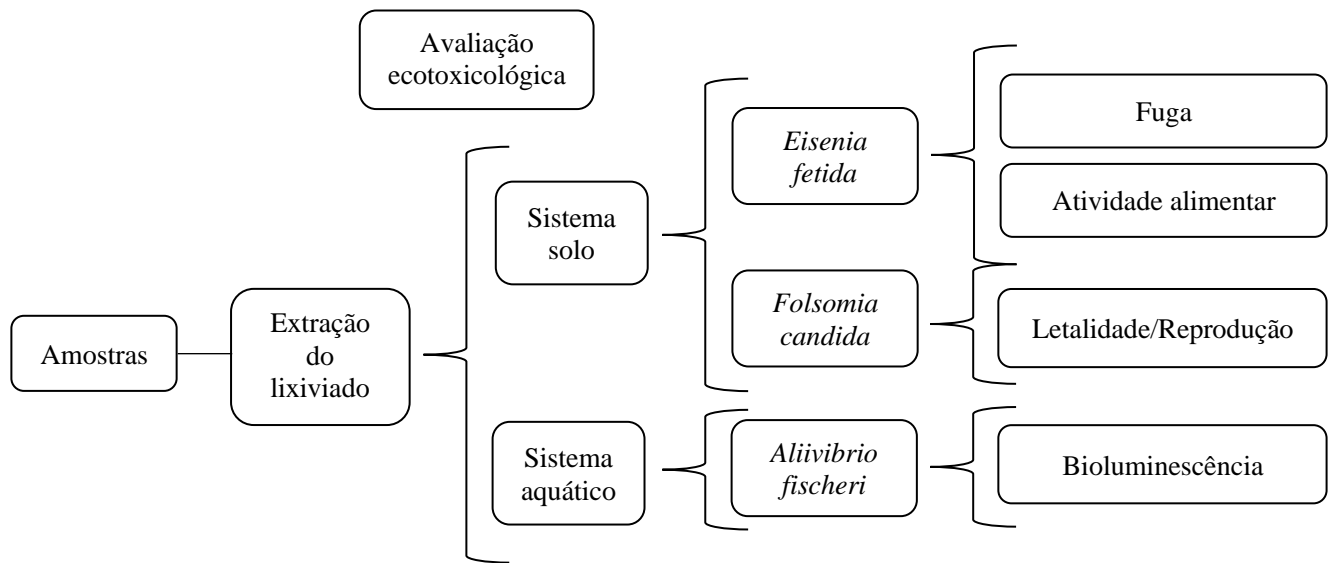
Fonte: Do Autor, 2020.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Como espécie de teste foram utilizados espécie de minhocas *Eisenia fetida*, avaliando teste de comportamento de fuga e atividade alimentar pelo método bait-lamina, na espécie de *Folsomia candida* foram avaliadas taxas de mortalidade e reprodução, esses parâmetros nos sistemas de solo, enquanto para sistemas aquáticos, foram utilizadas bactérias *Aliivibrio fischeri* nos testes de inibição de bioluminescência. O sistema de caracterização é apresentado na Figura 40.



Figura 40: Esquema de caracterização ecotoxicológica.



Fonte: Do autor, 2020.

## 2.1 Obtenção do extrato lixiviado

Em relação a obtenção do extrato lixiviado, foi utilizado o método teste padrão para intemperismo em laboratório de materiais sólidos utilizando célula úmida, descrito na norma ASTM D5744, (2013).

Para obtenção do extrato solubilizado, as amostras foram moídas, peneiradas e utilizadas com granulometria entre 2,0 e 6,3 mm.

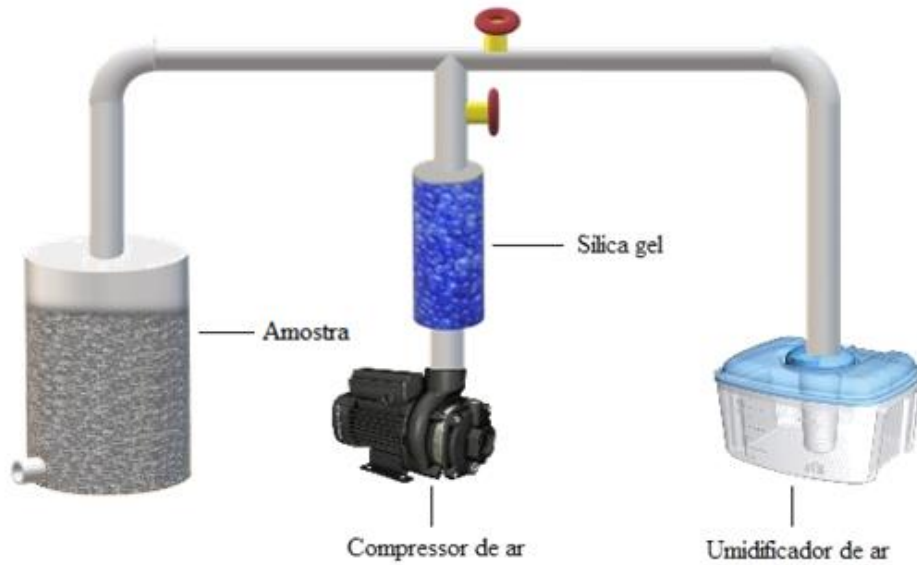
Com a amostra preparada, a obtenção do extrato solubilizado foi conduzida em recipientes úmidos, no qual foi injetado e retirado ar.

Inicialmente, submeteu-se cada amostra a uma lixiviação com 1.000 mL de água desmineralizada.

Após, as amostras foram submetidas a um ciclo semanal de 3 dias de ar seco e 3 dias de ar úmido e, no 7º dia, à percolação de 1:1 (p/p) de água desmineralizada, no qual foi obtido o extrato lixiviado das amostras para os ensaios de ecotoxicidade.

Uma representação esquemática do sistema de obtenção do extrato solubilizado é ilustrada na Figura 41.

Figura 41: Equipamento para obtenção do extrato solubilizado.



Fonte: Do autor, 2020.

O lixiviado foi armazenado a 4°C e foi usado para umidificar o solo de teste dos bioensaios terrestres e como meio aquoso no bioensaio com *A. fischeri*. Nos controles positivos, onde foram testadas as sensibilidades dos bioindicadores, foi utilizada solução 750 mg/Kg de ácido bórico para umidificar o solo testado e para controle negativo foi utilizada água desmineralizada.

## 2.2 Caracterização química do lixiviado

De acordo com os resultados de caracterização química do resíduo de carvão mineral discutida no Capítulo I, a caracterização química das amostras de lixiviado se concentrou em quantificar os traços de arraste dos possíveis contaminantes.

Para quantificação de ferro e alumínio, as amostras de lixiviados foram analisadas por espectrometria de absorção atômica de chama, através de um equipamento Perkin-Elmer-Analyst 200 usando lâmpada de cátodo Lumina™ Hollow (Perkin Elmer). Para a quantificação de sulfato no lixiviado, as amostras foram analisadas por cromatografia líquida de íons em um equipamento de cromatografia iônica DIONEX ICS 3000 em coluna IonPAC AS17C e as medições de pH foram realizadas com pHmetro da marca Gehaka, modelo PG 1800.

## 2.2 Comportamento de fuga com *E. fetida*

Os testes de comportamento de fuga foram realizados de acordo com a ISO 17512-1 (2008), que especifica o método rápido de varredura na avaliação da biodisponibilidade de contaminantes em solos e sua influência no comportamento em um grupo de adultos de *E. fetida*.

A identificação dos indivíduos adultos para uso dos ensaios foi realizada na escolha de minhocas com a presença do clitelo, estrutura destacada na Figura 42.

Figura 42: Identificação do clitelo em minhocas *E. fetida*.



Fonte: Do autor, 2020.

Após a escolha dos indivíduos testes, eles foram separados e colocados em jejum durante 24 horas sobre papel filtro umedecido.

As amostras foram dispostas quaduplicadas e os controles foram octuplicados conforme estabelecido na norma. O solo padrão LUFA 2.2 foi utilizado como substrato de teste em recipientes de 1 L de volume e umidificado com os diferentes lixiviados.

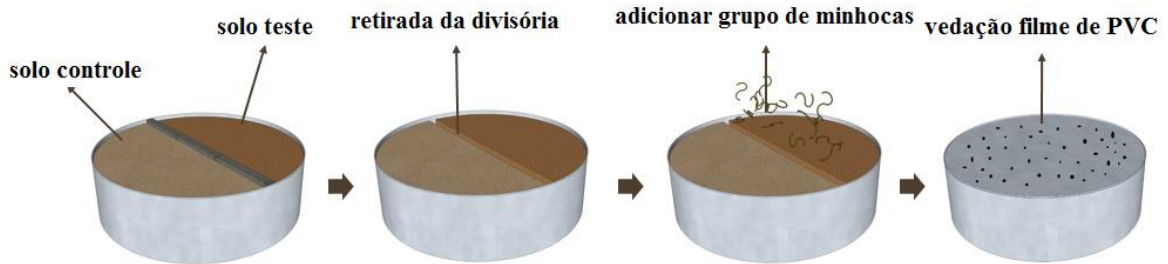
Os recipientes foram divididos em duas seções iguais por meio de um divisor introduzido verticalmente. No solo controle negativo foi utilizado água desmineralizada para umidificar, nas amostras testes a umidificação foi realizada com os diferentes extratos dos lixiviados, ambos os lados com 60% de capacidade de retenção de água.

Os recipientes foram preenchidos, ambas as seções, com 450 g das amostras de solo, uma das metades foi preenchida com amostra de solo teste e a outra com solo controle, após a divisória foi removida e o grupo de 10 minhocas foram dispostas na linha de separação de cada recipiente teste e vedadas com filme PVC furado. Após foram encaminhadas a câmara

de incubação com luminosidade controlada de 16 horas de luz e 8 horas de escuro e temperatura de 25°C.

O sistema e suas etapas de preparação utilizados para o ensaio de duas seções são ilustrados na Figura 43, em subseqüência.

Figura 43: Sistema de preparação do ensaio de comportamento de fuga *E. fetida*.



Fonte: Do autor, 2020.

Ao final das 48 h, período final do ensaio, o solo controle e a amostra em cada recipiente teste foram separados pela inserção dos divisores. Os divisores foram inseridos antes dos recipientes teste serem removidos da câmara de incubação. Os números de minhocas foram determinados para ambas as seções dos recipientes teste.

Após a contagem das minhocas, os dados foram avaliados através da função de comportamento de fuga das minhocas em relação ao habitat limitado, na qual é considerada limitada se a média da taxa de fuga das minhocas encontradas no solo controle for >80%, indicando impacto no comportamento das minhocas relacionados a limitação de habitat intrínseco à amostra analisada.

Equação da avaliação do comportamento de habitat limitado:

$$x = \left( \frac{nc - nt}{N} \right) \times 100$$

Onde:

$x$ : é a fuga, porcentagem;

$nc$ : é o número de minhocas no solo-controle (tanto por recipiente teste quanto no solo controle de todas as replicatas somadas);

*nt*: é o número de minhocas no solo-teste (tanto por recipiente teste quanto por todas as replicatas);

*N*: é o número total de minhocas.

A validação do ensaio foi realizada pela exposição em amostras octuplicada de grupos de 10 indivíduos em cada amostra, realizando ensaio de controle dual. Nos controles, foram dispostas amostras de solo controle nas duas seções, com o intuito de avaliar possíveis interferências nas amostras de solo controle utilizadas. As condições de capacidade de retenção de água, tempo, luminosidade e temperatura dos ensaios de validação foram semelhantes as utilizadas nas amostras teste.

A norma que estabelece os parâmetros utilizados nos ensaios de fuga e sua validação, determina um limiar na distribuição dos grupos de minhocas entre 40 e 60% de presença em cada seção do recipiente, quando é utilizado o mesmo solo em ambas as seções.

### **2.3 Atividade alimentar utilizando Bait-lamina com *E. fetida***

Todos os parâmetros descritos no subcapítulo 2.2 do Capítulo IV, foram os mesmos utilizados no teste de atividade alimentar: o tipo de solo, as escolhas dos grupos de adultos de *E. fetida*, as condições de capacidade de retenção de água, tempo de exposição, luminosidade, temperatura e os sistemas de contaminação através dos processos de umidificação: tanto das amostras dos lixiviados, quanto dos controles negativos e positivos.

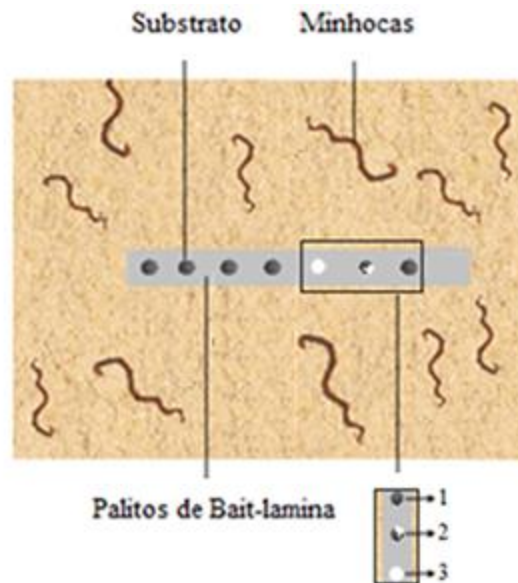
O comportamento relacionado à atividade alimentar descrito na ISO 18311 (2016), que define o método para testar os efeitos dos contaminantes do solo em campo utilizando *E. fetida*, foi realizado com inserção dos palitos na horizontal conforme ilustrado na Figura 44.

Diante disto, este método foi utilizado na quantificação da atividade alimentar dos grupos de adultos de *E. fetida* em substrato fixado em palitos e composto por uma mistura homogênea de celulose, carvão ativado e farelo na proporção de 70:27:3, respectivamente, e inseridos nas amostras de solo umedecido por lixiviado e controles.

Assume-se que o desaparecimento destes substratos no solo durante o período de exposição é diretamente associado ao consumo pelos grupos de *E. fetida* no solo analisado. Após o tempo de exposição, durante a triagem foi vistoriado todos os 16 orifícios das 10 Bait-lâminas de cada amostra contra a luz. Para a quantificação do consumo alimentar em cada orifício utilizaram-se três categorias, para as quais o substrato nutritivo foi: (1) não consumida, (2) parcialmente ou (3) totalmente consumida. Posto que, desta forma é possível quantificar a

atividade alimentar nos grupos avaliados no sistema ambiental contaminado pelos lixiviados extraídos, uma ilustração do teste é apresentada na Figura 44.

Figura 44: Sistema do ensaio de atividade alimentar com *E. fetida*.

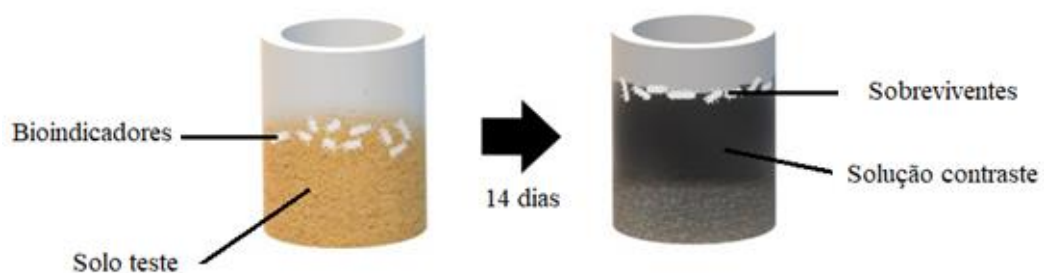


Fonte: Do autor, 2020.

#### 2.4 Taxa de letalidade e reprodução com *F. candida*

A avaliação ecotoxicológica sobre a letalidade e taxas reprodutivas foi realizada com colêmbolos adultos de *F. candida*, de acordo com a norma OECD 232 (2016). O teste utilizado baseia-se na exposição de grupos de indivíduos de *F. candida* de uma cultura sincronizada dispostos em recipientes de teste de vidro com altura de 11,5 cm e diâmetro de 3,5 cm e expostos a 30 g de solo umedecido pelos lixiviados e controles, com 60% de capacidade de retenção de água, conforme ilustrado na Figura 45.

Figura 45: Teste de letalidade com *F. candida*.

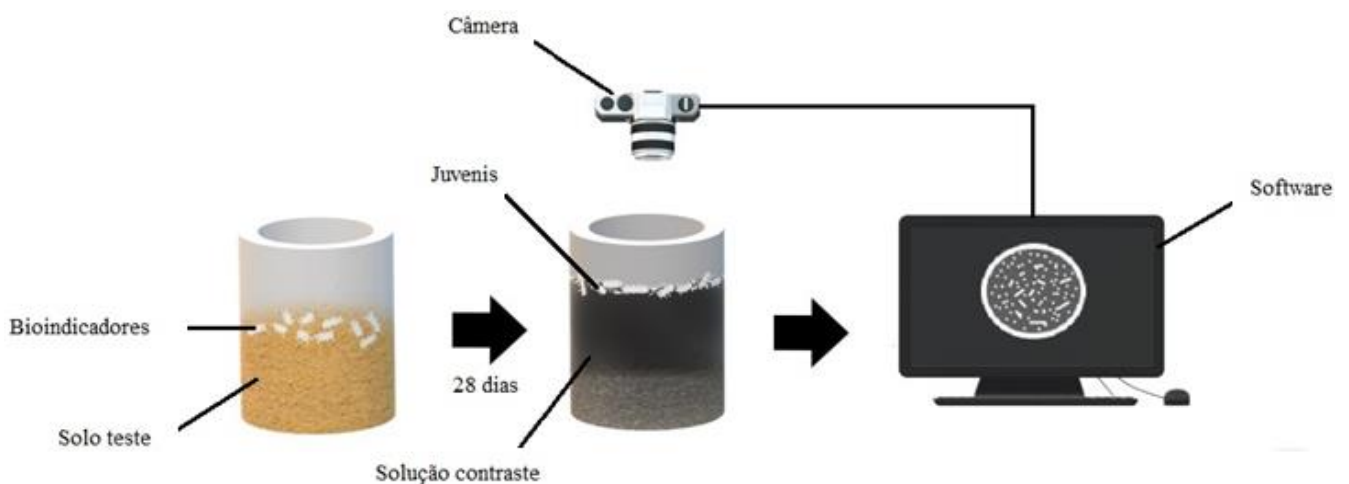


Fonte: Do autor, 2020.

Cada amostra recebeu 10 indivíduos e após 14 dias foi realizada a avaliação de letalidade. Foram adicionados junto ao solo testado e os grupos de colêmbolos, água e tinta esferográfica preta. De tal forma, os organismos sobreviventes flutuaram e o contraste com a cor da solução permitiu a quantificação dos indivíduos.

Para os testes de taxas de reprodução cada unidade experimental recebeu grupos de 10 indivíduos, que foram expostos aos solos umedecidos pelos lixiviados das amostras e os controles. O sistema do teste de reprodução é ilustrado na Figura 46.

Figura 46: Teste de reprodução com *F. candida*.



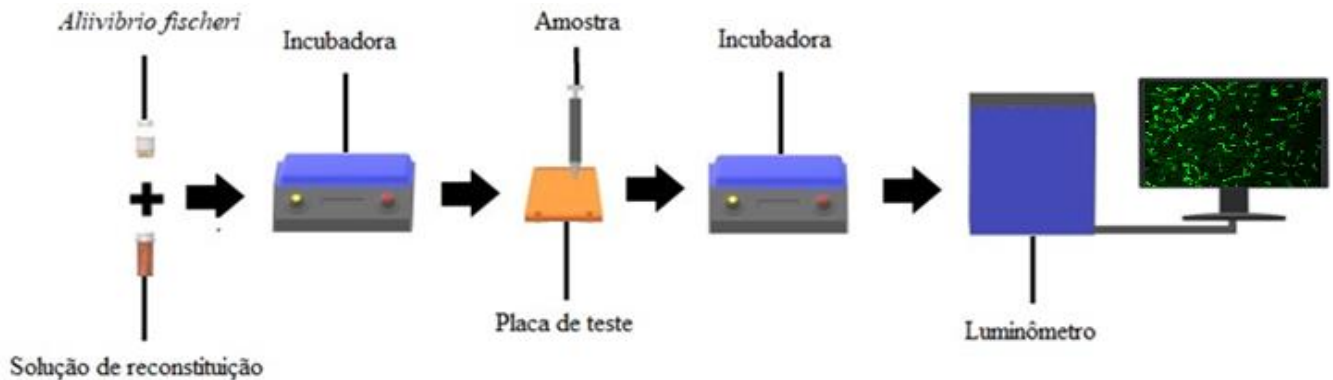
Fonte: Do autor, 2020.

Com períodos de alimentação dos grupos com fermento biológico no início do teste e ao 14º dia. Completando 28 dias, semelhante ao procedimento de teste de letalidade, foram adicionados junto ao solo testado e os grupos de colêmbolos, água e tinta esferográfica preta. De tal forma, os organismos sobreviventes e os indivíduos juvenis flutuaram. Para realizar a contagem, os recipientes foram fotografados e utilizado um software computacional para auxílio da quantificação do número de juvenis e, assim, estabelecer as taxas de reprodução pela quantificação do número de juvenis (WILCOX et al., 2002).

## 2.5 Teste de bioluminescência com *A. fischeri*

A avaliação da inibição da bioluminescência em bactérias foi realizada de acordo com ISO 11348 (2007), que define as diretrizes para a determinação do efeito inibitório de amostras aquosas na emissão luminosa de *A. fischeri*, os testes foram realizados diretamente em amostras de lixiviados, conforme sistematizado na Figura 47.

Figura 47: Teste de inibição de bioluminescência com *A. fischeri*.



Fonte: Do autor, 2020.

O teste é iniciado pela reativação dos grupos de bactérias *A. fischeri* através da diluição em uma solução de reconstituição e incubação a 15°C durante 15 minutos. Após as amostras dos lixiviados e dos controles foram diluídas e transferidas diretamente nas placas de cultura das bactérias reativadas e novamente incubadas a 15°C durante 30 minutos. Em subsequência foi realizado a leitura das taxas de inibição de bioluminescência em um Luminômetro Modelo Synergy 2 Multi-Mode, marca Biotek.

## 2.6 Análise estatística

A normalidade e a homocedasticidade dos dados foram testadas pelo teste de Kolmogorov-Smirnov e a homogeneidade da variância foi testada pelo teste de Levene. O teste não paramétrico de Kruskal-Wallis foi utilizado para verificar se havia diferenças entre as amostras testadas em relação às concentrações de resíduos de mineração de carvão na formulação dos materiais compósitos. Posteriormente, o teste Nemenyi post-hoc foi usado para identificar quais concentrações diferiam umas das outras. Todas as análises foram realizadas no programa estatístico R (R CORE TEAM, 2018), com o auxílio do pacote Car (FOX; SANFORD, 2011) e Desctools (SIGNORELLET et al., 2018).

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os ensaios ecotoxicológicos permitem identificar substâncias passíveis de degradação ambiental e, através destes, planejar sua disposição e interação com o meio ambiente.



### 3.1 Caracterização química do lixiviado

Os resultados de pH das amostras de lixiviados, ilustrados na Tabela 21 demonstram uma correlação entre o aumento da fração de PEBD na formulação do material compósito e a diminuição na formação de drenagem ácida mineral do lixiviado.

A amostra do lixiviado dos resíduos de mineração de carvão a 100% apresentou pH de 2,98, enquanto a formulação do material compósito contendo 20% de matriz polimérica resultou em um pH de lixiviado de 4,47. Isso representa um aumento de 50% no pH do sistema em relação à amostra de resíduos de mineração de carvão e uma redução de cerca de 30 vezes na concentração hidrogeniônica da solução.

As reações de formação de ácido no meio consideram a oxidação da pirita. A primeira reação importante é a dissolução desse mineral com formação de sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), através da oxidação pelo oxigênio atmosférico, íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) - e hidrônio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) no meio aquoso (MURPHY; STRONGIN, 2009). Estudos demonstraram que a oxidação da pirita em células lixiviadas contendo resíduos de mineração de carvão podem gerar acidez por pelo menos cinco anos (WEILER et al., 2016).

Tabela 21: Caracterização química de amostras de lixiviados.

<b>Amostras</b>	<b>Ferro (II) (mg/L)</b>	<b>Alumínio (mg/L)</b>	<b>Sulfato (mg/L)</b>	<b>pH</b>
Controle Negativo	< DL*	< DL**	< DL***	6,89
80:20 PEBD/RC	0,41	< DL**	237	6,02
60:40 PEBD/RC	2,43	< DL**	245	5,98
40:60 PEBD/RC	9,79	< DL**	301	5,40
20:80 PEBD/RC	9,19	< DL**	893	4,47
100 RC	34,99	10,53	1245	2,98

\*DL (limite de detecção) = 0,05 mg/L

\*\*DL (limite de detecção) = 0,19 mg/L

\*\*\*DL (limite de detecção) = 0,05 mg/L

Fonte: Do autor, 2020.

O lixiviado com 100% de resíduos de mineração de carvão apresentou 10,53 mg/L de alumínio; no entanto, todas as amostras dos compósitos (independentes da composição) não mostraram vestígios de alumínio. Em geral, a solubilidade do Al ocorre em pH ácido pela solubilidade das fases hidroxialuminossilicatos (RIGOZ et al., 2009).

A acidificação do meio, acompanhada pelo aumento da concentração de alumínio na água, demonstrou que esse metal tem efeitos prejudiciais em todos os organismos aquáticos. Além disso, a acidificação do solo, resultante da quebra abrupta dos óxidos sulfúricos, causa a mobilização de íons tóxicos de alumínio, que provocam inúmeras alterações prejudiciais nos ambientes do solo (FILIPEK, 1994). Com a diminuição do pH, elementos tóxicos como o alumínio e o ferro são liberados das partículas do solo, aumentando assim sua toxicidade. Além disso, se o pH do solo for baixo, a atividade dos organismos do solo diminui (SCHROCK; VALLAR; WEAVER, 2001).

Normalmente, a drenagem ácida mineral representa um pH baixo (entre 2,0 e 3,0), altas concentrações de sulfato, ferro (na forma de  $Fe^{2+}$  e / ou  $Fe^{3+}$ , dependendo das condições de oxidação ou redução do meio) e outros metais, como alumínio solubilizado a partir de minerais presentes no ambiente. Devido às suas características, a drenagem ácida mineral é responsável principalmente pela contaminação da água e do solo nas regiões de carvão (PAPIRIO et al., 2013).

Os resultados mostram também uma diminuição dos traços arrastados pelo lixiviado, por exemplo, a amostra com apenas 20% da matriz polimérica obteve uma diminuição de 380% na liberação de íons de ferro (II) no lixiviado.

Alguns estudos foram realizados na diminuição nos traços de contaminantes no lixiviado, obtendo altas taxas de remoção. Em seu estudo Ali et al., (2020), realizou testes no tratamento utilizando reatores bioquímicos de coluna. Em outro estudo, Chai et al., (2020), utilizou um sistema de filtro de oxidação por aeração de dolomita e Gogoi et al., (2020), trocador de ânions de base biológica de alta capacidade. No entanto, estes estudos empregam consideráveis investimentos no processo e não levam em consideração a possibilidade de valor agregado na formulação de um novo material.

### **3.2 Comportamento de fuga com *E. fetida***

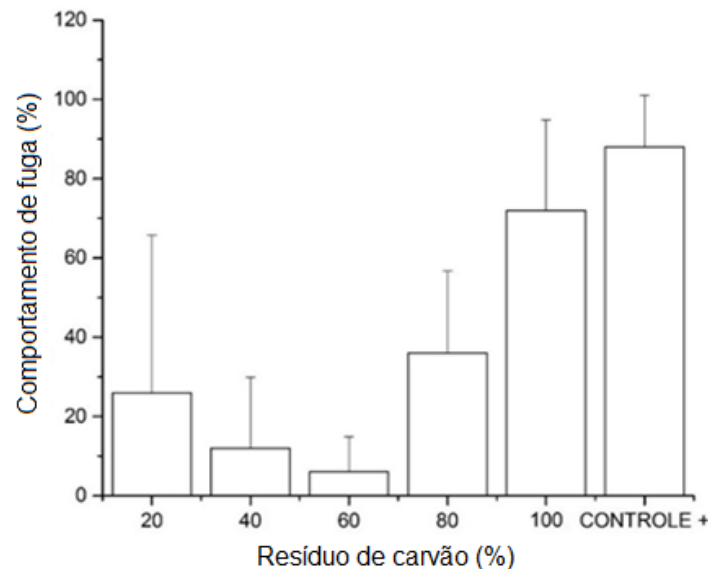
Os resultados do controle negativo demonstraram uma distribuição de 53,14%, dentro do limite de 40 a 60%, uma vez que ambos os lados da câmara de duas seções foram

igualmente escolhidos,  $n = 20$ . Diante disso, o solo controle foi considerado adequado para uso no teste de comportamento de fuga.

Houve diferença significativa na taxa de comportamento de fuga entre as diferentes concentrações ( $\chi^2 = 19,028$ ,  $df = 5$ ,  $p = 0,001$ ). A concentração da fração 100% de carvão mineral foi significativamente diferente da concentração de 20% resíduo de carvão ( $p = 0,0246$ ) e significativamente diferente da concentração de 60% resíduo de carvão ( $p = 0,0122$ ).

Os resultados comportamentais da fuga, ilustrados na Figura 48, demonstram que o solo de teste controle representa uma alternativa atraente para a *E. fetida* quando da escolha entre o solo umidificado com o lixiviado de 100% de resíduos de mineração de carvão e o solo de controle não contaminado.

Figura 48: Teste de comportamento de fuga *E. fetida*.



Fonte: Do autor, 2020.

Os resultados das amostras com 100% de resíduos de mineração de carvão mostraram um comportamento de esquiva de até 94%, indicando um forte impacto no comportamento no grupo de minhocas. O limite máximo estabelecido pela diretriz é  $>80\%$ , portanto esse limite define o sistema como potencialmente tóxico. As minhocas, quando expostas a contaminantes diretamente solubilizados no solo, podem ficar intoxicadas e morrer, ou evitar a contaminação do solo para sobreviver (VIJVER et al., 2003; CURRY, 2004).

Mesmo quando substâncias tóxicas não afetam significativamente a sobrevivência de minhocas, essas substâncias ainda podem afetar seu comportamento, resultando em uma

atividade alterada, quando confrontadas com concentrações subletais de contaminantes no solo (LAL et al., 2001).

No caso das amostras de lixiviado dos materiais compósitos formulados, os resultados ficaram abaixo do limite de >80%. Portanto, a presença da matriz polimérica no sistema compósito reduz os traços de contaminantes no lixiviado e, conseqüentemente, a quantidade de contaminantes solubilizados no solo. No entanto, ensaios comportamentais podem assumir um caráter complexo resultando sistemas de dose-resposta não linear. Os resultados das amostras de todos os compósitos apresentaram um mínimo na composição de 60%, mas os resultados estão dentro dos parâmetros limites estabelecidos pela norma. Esses resultados são entendidos como frequentes, uma vez que as atividades de análise comportamental são frequentemente não lineares (GAUTHIER; VIJAVAN, 2018).

### **3.3 Atividade alimentar utilizando Bait-lamina com *E. fetida***

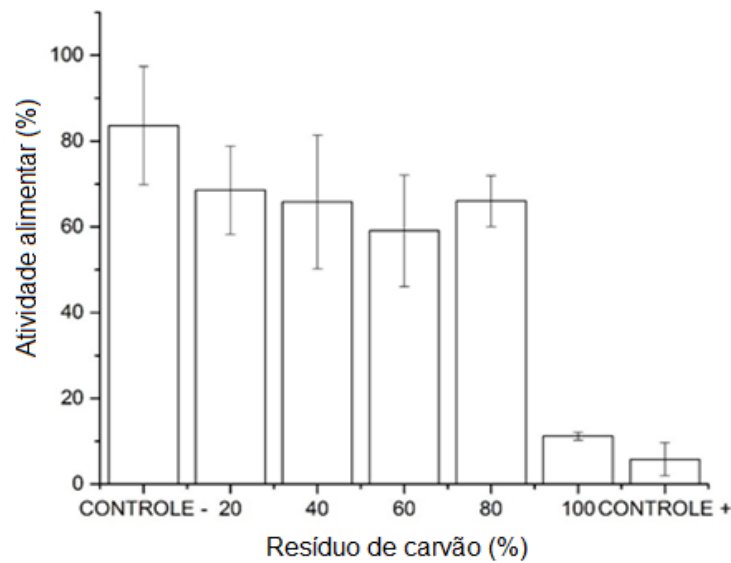
Segundo Shuster, Subler e Mccoy (2002), as minhocas são ímpares por sua característica de integrar os processos físicos, químicos e biológicos do ecossistema decompositor. Estudos demonstraram que certas concentrações de metais podem ter efeitos adversos na atividade da fauna no solo e subseqüentemente na taxa de decomposição da matéria orgânica (LAHR et al., 2008).

Houve uma diferença significativa na taxa de alimentação entre as concentrações ( $\chi^2 = 18,21$ ,  $df = 6$ , valor de  $p = 0,0057$ ). O controle apresentou diferença significativa em relação à concentração de 100% ( $p = 0,0345$ ) e em relação ao controle positivo ( $p = 0,006$ ).

Assim, o lixiviado da amostra de 100% de resíduos de mineração de carvão obteve uma taxa de atividade alimentar de apenas ~ 10%. Essa mudança de comportamento pode ser explicada como uma estratégia de sobrevivência natural, evitando a ingestão de toxinas e é comumente usada em minhocas para evitar intoxicações (SHI et al., 2007).

Os resultados das taxas de atividade alimentar com *E. fetida*, ilustrado na Figura 49, demonstram o efeito positivo da presença da matriz polimérica no compósito e, conseqüentemente, na formação do lixiviado desses materiais.

Figura 49: Teste de atividade alimentar com *E. fetida*.



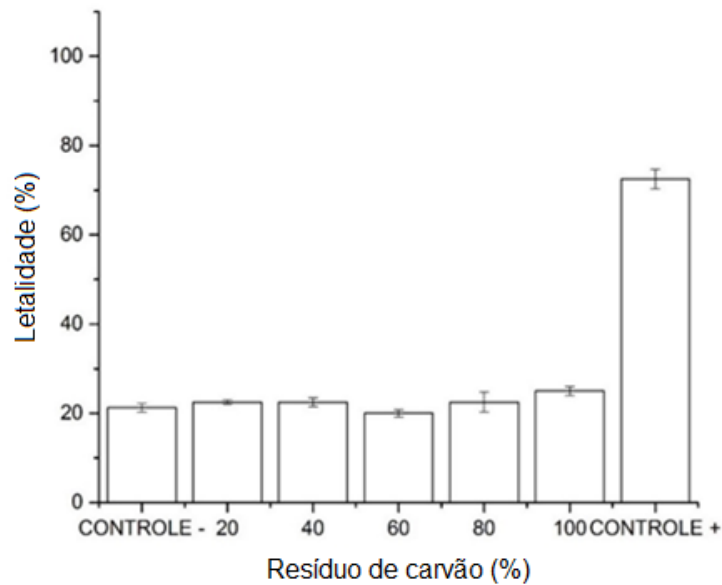
Fonte: Do autor, 2020.

Os depósitos de resíduos de carvão mineral são deficientes em nutrientes para o desenvolvimento biológico (MAHARANA et al., 2015), de tal forma que os traços de arraste se concentram em contaminantes. A amostra com uma fração de apenas 20% da matriz polimérica reciclada no sistema compósito resultou em uma taxa de atividade alimentar superior a 60%, que não foi significativamente diferente do controle negativo. Isso demonstra a eficiência de uma matriz hidrofóbica na formulação e sua capacidade de isolar o resíduo de carvão dentro do compósito e diminuição da solubilização e arraste de contaminantes que, de outra forma, acabariam no lixiviado.

### 3.4 Taxa de letalidade e reprodução com *F. candida*

Os resultados das taxas de mortalidade com *F. candida*, ilustrados na Figura 50, não mostraram diferenças significativas entre todas as frações de resíduos minerais testadas e o controle negativo.

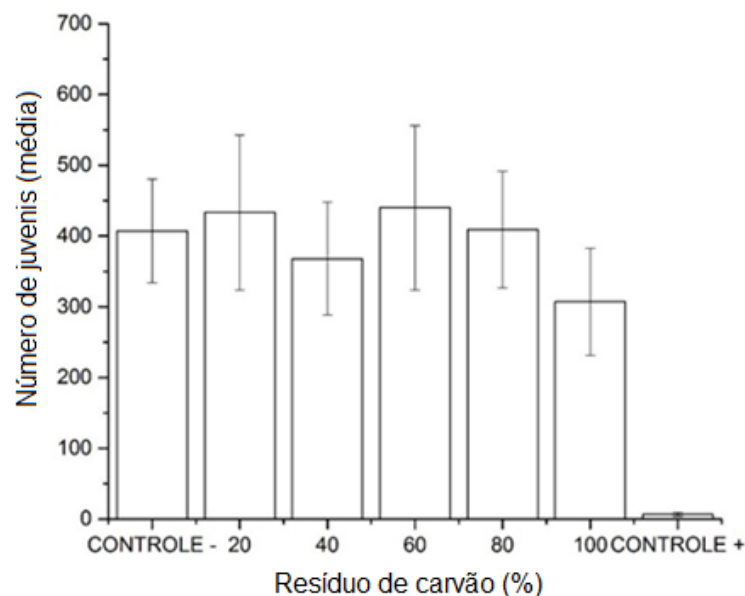
Figura 50: Teste de taxa de letalidade com *F. candida*.



Fonte: Do autor, 2020.

As taxas de mortalidade permaneceram em ~20% entre todas as formulações dos materiais. Não houve diferença nas taxas de letalidade de *F. candida* entre as amostras nas diferentes concentrações dos materiais ( $\chi^2 = 10,006$ ,  $df = 6$ , valor de  $p = 0,1244$ ,  $p = 0,0345$ ). No entanto, no controle positivo, a taxa de letalidade foi cerca de 70% e, portanto, aumentou significativamente ( $p = 0,006$ ). Os resultados da reprodução de *F. candida* são apresentados na Figura 51.

Figura 51: Teste de taxa de reprodução com *F. candida*.



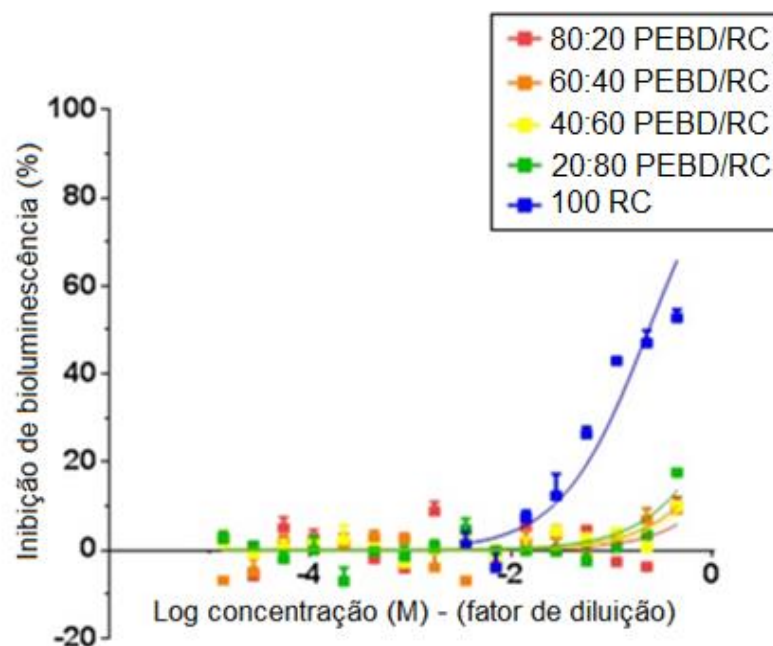
Fonte: Do autor, 2020.

Os resultados mostram que não houve diferença significativa na taxa reprodutiva de *F. candida*, em relação às diferentes concentrações da fração de resíduos de mineração de carvão na formulação de materiais compósitos ( $\chi^2 = 13,3$ ,  $df = 6$ , valor de  $p = 0,03851$ ). De acordo com Jänsch et al. (2005), a espécie *F. candida* apresenta uma grande variabilidade de tolerância ao pH, sendo assim demonstrou grande resiliência aos contaminantes dispostos no lixiviado.

### 3.5 Teste de bioluminescência com *A. fischeri*

Os resultados do teste de bioluminescência usando *A. fischeri*, ilustrados na Figura 52, demonstraram a eficiência da formulação de materiais compósitos com matriz polimérica reciclada para mitigar a inibição da bioluminescência causada pelo lixiviado dos resíduos da mineração de carvão em sistemas aquáticos.

Figura 52: Teste de taxa de bioluminescência com *A. fischeri*.



Fonte: Do autor, 2020.

De acordo com os resultados, as amostras de lixiviados do resíduo de carvão a 100% apresentaram uma taxa de inibição de ~70%. Isso contrasta com os sistemas compostos formulados com frações da matriz polimérica reciclada que obtiveram taxas de inibição da bioluminescência inferiores a 20%. O princípio subjacente é a correlação de alterações nos

atributos cinéticos da reação bioluminescente com a toxicidade da substância em estudo (DUNN et al., 2015). Esses resultados enfatizam a capacidade de bloqueio da matriz polimérica que impede que traços de contaminantes do resíduo de carvão mineral acabem no lixiviado - como os resultados dos comportamentos de fuga e atividade alimentar encontrados na espécie de solo *E. fetida*. Portanto, esses materiais podem ser usados para mitigar riscos ecotoxicológicos, fixando substâncias potencialmente perigosas em sua estrutura interna (KOBETICOVA; CERNY, 2017).

#### 4 CONCLUSÃO

Os resultados dos parâmetros ecotoxicológicos avaliados mostram que os resíduos de mineração de carvão contêm características de contaminação crônica. No entanto, a formulação de um material compósito de matriz polimérica de PEBD tende a bloquear esses efeitos adversos. A formação de drenagem ácida mineral e traços de elementos tóxicos nesse lixiviado, bem como seu potencial de contaminação, são mitigados pela adição de polímeros de PEBD. O capítulo V é destinado as considerações finais e sugestões diante do trabalho desenvolvido.



## **CAPÍTULO V – CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Este último capítulo visa estabelecer as conclusões da tese aqui apresentadas em sua totalidade e sugerir recomendações e possibilidades de futuros estudos.

Objetivou-se principalmente o desenvolvimento de um material que potencializasse a escolha da matéria prima polimérica reciclada na mitigação dos impactos ambientais causados pela drenagem ácida quando exposta ao meio ambiente.

À face do exposto conclui-se que o material compósito mais factível frente ao procedimento experimental adotado foi o com matriz reciclada de PEBD, o qual apresentou propriedades mecânicas adequadas para aplicação como material e, principalmente, uma baixa flamabilidade quando formulado com frações de resíduo de carvão mineral acima de 40% em peso. Além disso, até mesmo o compósito com um mínimo de 20% de PEBD e 80% de resíduo de carvão mineral, apresentou uma resposta ecologicamente positiva em relação ao resíduo de carvão mineral isolado, tendo em vista, os seus lixiviados expostos tanto ao solo, quanto a sistemas aquáticos.

Sugere-se estudos futuros relacionados a diferentes condições de obtenção do compósito, variando tipos de processamento/polímeros e o uso do compósito formulado neste estudo no desenvolvimento de produtos na construção civil e arquitetura, tendo em vista suas propriedades apresentadas.

Diante disto, entendeu-se que o material desenvolvido atende aos pilares norteadores de uma pesquisa de natureza sustentável, sendo relevante nos âmbitos socioeconômico e ambiental.



## Referências

AARYA, S. et al. Effect of gamma radiation on the structural and optical properties of Poly(ethyleneterephthalate) (PET) polymer. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 81, n. 4, p. 458-462, 2012.

ABIPLAST. **Revista Perfil: Indústria Brasileira de Transformação e Reciclagem de Material Plástico 2018**. Brasil, 2019.

ABNT. **NBR 15220: Desempenho térmico de edificações – Parte 5: Medição da resistência térmica e da condutividade térmica pelo método fluxométrico**. Rio de Janeiro, 2005.

\_\_\_\_\_. **NBR 13230: Embalagens e acondicionamento plásticos recicláveis - Identificação e simbologia**. Rio de Janeiro, 2008.

\_\_\_\_\_. **NBR 10836: Bloco de solo-cimento sem função estrutural - Métodos de ensaio / Absorção de água**. Rio de Janeiro, 2013.

\_\_\_\_\_. **NBR 13440: Blocos de concreto celular - Métodos de ensaio / Densidade aparente**. Rio de Janeiro, 2013.

\_\_\_\_\_. **NBR 13028: Mineração – Elaboração e apresentação de projetos de barragens para disposição de rejeitos, contenção de sedimentos e preservação**. Rio de Janeiro, 2017.

ADIBEE, N. et al. Adverse effects of coal mine waste dumps on the environment and their management. **Environmental Earth Sciences**, v. 70, n. 4, p. 1581-1592, 2013.

AKBARI, B.; BAGHERI, R. Deformation behavior and mechanical properties of polystyrene/organoclay/SEBS. **Mechanics of Materials**, v. 103, p. 11-17, 2016.

AKCIL, A.; KOLDAS, S. Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. **Journal of Cleaner Production**, v. 14, n. 12, p. 1139-1145, 2006.

ALI, H. E. et al. Salinity and low temperature effects on the performance of column biochemical reactors for the treatment of acidic and neutral mine drainage. **Chemosphere**, v. 243, p. 125303, 2020.

ALMEIDA, T. G. et al. Degradation during processing in poly (butylene adipate-co-terephthalate)/vegetable fiber compounds estimated by torque rheometry. **Polymer Testing**, v. 55, p. 204-211, 2016.

AL-SABAGH, A. M. et al. Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 25, n. 1, p. 53-64, 2016.

AMARAL FILHO, J. R. et al. Characterization of a coal tailing deposit for integrated mine waste management in the brazilian coal field of Santa Catarina. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 66, n. 3, p. 347-353, 2013.

ARTHUR, C.; BAKER, J. E.; BAMFORD, H. A. **Proceedings of the international research workshop on the occurrence, effects, and fate of microplastic marine debris**, University of Washington Tacoma, Tacoma, WA, USA. 2009.

ASTM. D3039. **Standard test method for tensile properties of polymer matrix composite materials**. American Society for Testing Materials. 2004.

\_\_\_\_\_. D4326. **Standard test method for major and minor elements in coal and coke ash by x-ray fluorescence**. American Society for Testing Materials. 2013.

\_\_\_\_\_. D5744. **Standard test method for laboratory weathering of solid materials using a humidity cell**. American Society for Testing Materials. 2013.

\_\_\_\_\_. D635. **Standard test method for rate of burning and/or extent and time of burning of plastics in a horizontal position**. American Society for Testing and Materials. 2014.

\_\_\_\_\_. E1131. **Standard test method for compositional analysis by thermogravimetry**. American Society for Testing and Materials. 2014.

\_\_\_\_\_. D2240. **Standard test method for rubber property – Durometer hardness.** American Society for Testing Materials. 2015.

\_\_\_\_\_. E111. **Standard test method for young's modulus, tangent modulus, and chord modulus.** American Society for Testing Materials. 2017.

\_\_\_\_\_. D256. **Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics.** American Society for Testing Materials. 2018.

\_\_\_\_\_. D1238. **Standard test method for melt flow rates of thermoplastics by extrusion plastomete.** American Society for Testing and Materials. 2018.

\_\_\_\_\_. E793-06. **Standard test method for enthalpies of fusion and crystallization by differential scanning calorimetry.** American Society for Testing Materials. 2018.

AWAD, A. H.; ABDELLATIF, M. H. Assessment of mechanical and physical properties of LDPE reinforced with marble dust. **Composites Part B: Engineering**, p. 106948, 2019.

BAI, J. et al. Seasonal and inter-annual variations in carbon fluxes and evapotranspiration over cotton field under drip irrigation with plastic mulch in an arid region of Northwest China. **Journal of Arid Land**, vol. 7, n. 2, p. 272-284. 2015.

BANERJEE, D. Acid drainage potential from coal mine wastes: environmental assessment through static and kinetic tests. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 11, n. 5, p. 1365-1378, 2014.

BANKS, S. B.; BANKS, D. Abandoned mines drainage: impact assessment and mitigation of discharges from coal mines in the UK. **Engineering Geology**, vol. 60, no 1-4, p. 31-37. 2001.

BAHORIA, B. V.; PARBAT, D. K.; NAGARNAIK, P. B. XRD Analysis of Natural sand, Quarry dust, waste plastic (LDPE) to be used as a fine aggregate in concrete. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 1, p. 1432-1438, 2018.

BELKHEIRI, D. et al. Recycling of Moroccan coal gangue in the elaboration of a Portland clinker. **Journal Materials Environmental Science**, v. 6, p. 1570-1577, 2015.

BHADRA, J.; AL-THANI, N.; ABDULKAREEM, A. Recycling of polymer-polymer composites A2-Mishra, Raghvendra Kumar. **Micro and Nano Fibrillar Composites (MFCs and NFCs) from Polymer Blends: Woodhead Publishing**, p. 263-77, 2017.

BIAN, Z. et al. The impact of disposal and treatment of coal mining wastes on environment and farmland. **Environmental Geology**, v. 58, n. 3, p. 625-634, 2009.

BOOGS, S. **Princípios de Sedimentologia e Estratigrafia**, 4ª ed., Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ. 2006.

BROSTOW, W. et al. Enhanced adhesion of polypropylene to copper substrates. **Polymer Testing**, 2017.

CALDEIRA, J.G. Coal resources, production and use in Brazil. **The Coal Handbook: Towards Cleaner Production**, Vol. 2, Issue undefined, October 31, 2013.

CALLISTER, W. **Ciência E Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. v.9, Grupo Gen-LTC, 2016.

CALOW, P. Variability: noise or information in ecotoxicology? **Environmental Toxicology and Pharmacology**, vol. 2, n. 2-3, p. 121-123. 1996.

CAMPANA, O.; WLODKOWIC, D. The undiscovered country: Ecotoxicology meets microfluidics. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 2017.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2.ed. São Paulo: Artliber Editora, 2013.

CARMONA-TÉLLEZ, S. et al. Polyethylene/phosphors composites, a novel treatment for LDPE plastic. **Optical Materials**, v. 96, p. 109336, 2019.

CARTER, J.; HOWE, J. The water framework directive and the strategic environmental assessment directive: exploring the linkages. **Environmental Impact Assessment Review**, vol. 26, n. 3, p. 287-300, 2006.

CHAI, Y. et al. Experimental study and application of dolomite aeration oxidation filter bed for the treatment of acid mine drainage. **Minerals Engineering**, v. 157, p. 106560, 2020.

CHAPMAN, P. M. Integrating toxicology and ecology: putting the “eco” into ecotoxicology. **Marine Pollution Bulletin**, vol. 44, n. 1, p. 7-15, 2002.

CHEN, W.; XU, R. Clean coal technology development in China. **Energy Policy**, v. 38, n. 5, p. 2123-2130, 2010.

CORREA, C. A. et al. Compósitos termoplásticos com madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 3, 2003.

COSTA, C. R. et al. **Toxicidade em Ambientes Aquáticos: Discussão e Métodos de Avaliação**. Química Nova, v. 31, n° 7, p. 1820-1830, 2008.

COUTINHO, F.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. de. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 1, 2003.

CRANE, M.; BYRNS, G. Review of ecotoxicological and biological test methods for the assessment of contaminated land. **Environment Agency**, 2002.

CURRY, J. P. Factors affecting the abundance of earthworms in soils. **Earthworm Ecology**, p. 91-113, 2004.

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

DARMANE, Y. et al. Recycling the slagheap of an old coal mine. **Separation and Purification Technology**, v. 68, n. 1, p. 125-128, 2009.

DA SILVA, M. G. et al. Impact of greenhouse gases on surface coal mining in Brazil. **Journal of Cleaner Production**, v. 193, p. 206-216, 2018.

DE SANTI, C. R.; CORREA, C. A. Identificação de oportunidades de negócio na cadeia de valor dos resíduos plásticos de fontes pós-consumo através da reciclagem. **Unisanta BioScience**, v. 7, n. 6, p. 144-156, 2018.

DIAS, C. L. et al. Nanominerals and ultrafine particles from coal fires from Santa Catarina, South Brazil. **International Journal of Coal Geology**, v. 122, p. 50-60, 2014.

DOLD, B. Basic concepts in environmental geochemistry of sulfidic mine-waste management. In: **Waste management**. InTech, 2010.

DRUDI, K. C. R. et al. Statistical model for heating value of municipal solid waste in Brazil based on gravimetric composition. **Waste Management**, v. 87, p. 782-790, 2019.

DUNN, A. K. et al. Regulation of bioluminescence in *Photobacterium leiognathi* strain KNH6. **Journal of Bacteriology**, v. 197, n. 23, p. 3676-3685, 2015.

EKELUND, N.; HÄDER, D. Environmental monitoring using bioassays. **Bioassays**. p. 419-437. 2018.

EPA, U.S. **530: Acid Mine Drainage Prediction**, 1994.

FAN, G.; ZHANG, D.; WANG, X. 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.

FELTEN, V.; TIXIER, G.; GUÉROLD, F. Acid rain ecotoxicity. In: **Encyclopedia of Aquatic Ecotoxicology**. Springer, Dordrecht, p. 1-14. 2013.

FERREIRA, F. V. et al. LDPE-based composites reinforced with surface modified cellulose fibres: 3D morphological and morphometrical analyses to understand the improved mechanical performance. **European Polymer Journal**, v. 117, p. 105-113, 2019.



FILIPEK, T. Natural and anthropogenic causes and effects of soil acidification. **Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych**, v. 413, p. 1-7, 1994.

FOX, J., WEISBERG, S. *Multivariate Linear Models in R. An R Companion to Applied Regression*. Thousand Oaks. 2011.

FREIRE, E. et al. Processability of PVDF/PMMA blends studied by torque rheometry. **Materials Science and Engineering: C**, v. 29, n. 2, p. 657-661, 2009.

GARCÍA-GRANERO, E. M.; PIEDRA-MUÑOZ, L.; GALDEANO-GÓMEZ, E. Eco-innovation measurement: A review of firm performance indicators. **Journal of Cleaner Production**, v. 191, p. 304-317, 2018.

GAUTHIER, P. T.; VIJAYAN, M. M. Nonlinear mixed modelling discriminates the effect of chemicals and their mixtures on zebrafish behavior. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 1-11, 2018.

GEYER, R.; JAMBECK, J. R.; LAW, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. **Science Advances**, v. 3, n. 7. 2017.

GOGOI, H. et al. Acid mine drainage treatment with novel high-capacity bio-based anion exchanger. **Chemosphere**, p. 128443, 2020.

GONG, D. et al. Warmer and wetter soil stimulates assimilation more than respiration in rainfed agricultural ecosystem on the China Loess Plateau: the role of partial plastic film mulching tillage. **Plos One**, vol. 10, n. 8, 2015.

GUO, M. et al. Polyethylene/polyhedral oligomeric silsesquioxanes composites: Dielectric, thermal and rheological properties. **Polymer**, v. 115, p. 60-69, 2017.

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

HALLE, L. et al. Ecotoxicology of micronized tire rubber: Past, present and future considerations. **Science of the Total Environment**, p. 135694, 2019.

HAMAD, K.; KASEEM, M.; DERI, F. Recycling of waste from polymer materials: An overview of the recent works. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 12, p. 2801-2812, 2013.

HELBIG, C. et al. Benefits of resource strategy for sustainable materials research and development. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 12, p. 1-8, 2017.

HENGLEIN, F. A. **Chemical Technology**. Elsevier, 2013.

HOU, P. et al. Life cycle assessment of end-of-life treatments for plastic film waste. **Journal of Cleaner Production**, v. 201, p. 1052-1060, 2018.

IEA. World Energy Outlook. **International Energy Agency**, Paris e France, 2016.

ISO, 11348. **Water Quality – Determination of the Inhibitory Effect of Water Samples on the Light Emission of *Vibrio Fischeri* (Luminescent Bacteria Test)**. 2007.

\_\_\_\_\_, 17512. **Avoidance Test for Determining the Quality of Soils and Effects of Chemicals on Behaviour – Part 1: Test with Earthworms (*Eisenia fetida* and *Eisenia andrei*)**. 2008.

\_\_\_\_\_, 18311. **Soil Quality — Method for Testing Effects of Soil Contaminants on the Feeding Activity of Soil Dwelling Organisms — Bait-Lâmina Test**. 2016.

IWAKIRI, S. et al. Resíduos de serrarias na produção de painéis de madeira aglomerada de eucalipto. **Scientia Agraria**, v. 1, n. 1, p. 23-28, 2000.

JAMBECK, J. R. et al. Plastic waste inputs from land into the ocean. **Science**, vol. 347, no. 6223, p. 768-771. 2015.

JÄNSCH, S. et al. Identification of the ecological requirements of important terrestrial ecotoxicological test species. **Environmental Reviews**, v. 13, n. 2, p. 51-83. 2005.

JEON, H. J.; KIM, M. N. Isolation of mesophilic bacterium for biodegradation of polypropylene. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 115, p. 244-249, 2016.

JIA, J; MAO, W; RAABE, D. Changes of crystallinity and spherulite morphology in isotactic polypropylene after rolling and heat treatment. **Journal of University of Science and Technology Beijing**, v.15, p 514, 2008.

JOHNSON, D. B.; HALLBERG, K. B. Acid mine drainage remediation options: a review. **Science of the Total Environment**, v. 338, n. 1, p. 3-14, 2005.

JOSHI, S. V. et al. Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites? **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 35, n. 3, p. 371-376, 2004.

JUNG, J. et al. Application of coal wastes to clay bricks and investigation of their physical properties. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 11, n. 2, p. 175-179, 2005.

KASHYAP, S.; DATTA, D. Reusing industrial lime sludge waste as a filler in polymeric composites. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, n. 2, p. 2946-2955, 2017.

KIM, Y. et al. Simulation of N<sub>2</sub>O emissions and nitrate leaching from plastic mulch radish cultivation with Landscape DNDC. **Ecological Research**, vol. 29, n. 3, p. 441-454. 2014.

KOBETIČOVÁ, K.; ČERNÝ, R. Ecotoxicology of building materials: a critical review of recent studies. **Journal of Cleaner Production**, vol. 165, p. 500-508. 2017.

LAHR, J. et al. Combined effects of zinc and earthworm density on soil ecosystem functioning. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 40, n. 2, p. 334-341, 2008.

LAL, O. P.; PALTA, R. K.; SRIVASTAVA, Y. N. S. Impact of imidacloprid and carbofuran on earthworm castings in okra field. **Annals of Plant Protection Sciences**, v. 9, p. 137-138, 2001.

LASTRA-GONZÁLEZ, P. et al. Comparative analysis of the performance of asphalt concretes modified by dry way with polymeric waste. **Construction and Building Materials**, v. 112, p. 1133-1140, 2016.

LEE, T. H. et al. X-ray diffraction analysis technique for determining the polymer crystallinity in a polyphenylene sulfide composite. **Polymer composites**, v. 16, n. 6, p. 481-488, 1995.

LIANG, J. Z. et al. Melt flow behavior of polypropylene composites filled with multi-walled carbon nanotubes during extrusion. **Polymer Testing**, v. 45, p. 41-46, 2015.

LIANG, J. Z. Impact fracture toughness and flow properties of polypropylene composites. **Polymer Testing**, v. 60, p. 381-387, 2017.

LIU, J. et al. Optimizing plant density and plastic film mulch to increase maize productivity and water-use efficiency in semiarid areas. **Agronomy Journal**, vol. 106, no 4, p. 1138-1146. 2014.

LUO, H. et al. Leaching behavior of fluorescent additives from microplastics and the toxicity of leachate to *Chlorella vulgaris*. **Science of The Total Environment**, v. 678, p. 1-9, 2019.

MAHARANA, J. K. et al. Isolation and characterization of a chemolithotropic bacterial strain from fresh coal mine overburden spoil. **International Journal of Advanced Research in Biological Sciences**. V. 2, p. 28-39, 2015.

MARCELLO, R. R. et al. Inorganic pigments made from the recycling of coal mine drainage treatment sludge. **Journal of Environmental Management**, v. 88, n. 4, p. 1280-1284, 2008.

MARTINS, P. A.; VALERA, T. S.; TENÓRIO, J. A. S. Flame retardant systems without Bromine for ABS Matrix. **Polímeros**, v. 24, n. 5, p. 572-578, 2014.

MENDONÇA FILHO, J. G. et al. Permian carbonaceous rocks from the Bonito Coalfield, Santa Catarina, Brazil: organic facies approaches. **International Journal of Coal Geology**, vol. 111, p. 23-36. 2013.

MEPEX CONSULT, A. S. Basic Facts Report on Design for Plastic Packaging Recyclability. **Mepex Consult AS: Asker**, Norway, 2017.

MITTAL, G.; RHEE, K.Y.; MISKOVIC-STANKOVIC, D.; HUI, D. Reinforcements in multi-scale polymer composites: Processing, properties, and applications. **Composites Part B**, 2017.

MINERAL, S. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Ministério das Minas e Energia**. Brasília, v. 35, p. 135, 2018.

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

MOTAUNG, T. E.; MOCHANE, M. J. Systematic review on recent studies on sugar cane bagasse and bagasse cellulose polymer composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 31, n. 10, p. 1416–1432, 2018.

MORENO, D. D. P.; HIRAYAMA, D.; SARON, C. Accelerated aging of pine wood waste/recycled LDPE composite. **Polymer Degradation and Stability**, v. 149, p. 39-44, 2018.

MURPHY, R.; STRONGIN, D. R. Surface reactivity of pyrite and related sulfides. **Surface Science Reports**, v. 64, n. 1, p. 1-45, 2009.

NDLOVU, S. S.; VAN REENEN, A. J.; LUYT, A. S. LDPE–wood composites utilizing degraded LDPE as compatibilizer. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 51, p. 80-88, 2013.

O'BRIEN, A. L. What are the roadblocks to using population models in ecotoxicology studies?. **Marine Pollution Bulletin**, vol. 124, n. 1, p. 5-8. 2017.

OECD, **Test No. 232: *Enchytraeid* Reproduction Test**, Éditions OECD, Paris, 2016.

ORZOLEK, M. **A Guide to the Manufacture, Performance, and Potential of Plastics in Agriculture**. Elsevier, 2017.

PALLARÉS, J. ; HERCE, C. ; BARTOLOMÉ, C. et al. Investigation on co-firing of coal mine waste residues in pulverized coal combustion systems. **Energy**, vol. 140, p. 58-68. 2017.

PAQUET, N. et al. Toxicity of tailing leachates from a niobium mine toward three aquatic organisms. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 176, p. 355-363, 2019.

PAPIRIO, S. et al. Acid mine drainage treatment in fluidized-bed bioreactors by sulfate-reducing bacteria: a critical review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 43, n. 23, p. 2545-2580, 2013.

PASSAMONTI, F. J.; SEDRAN, U. Recycling of waste plastics into fuels. LDPE conversion in FCC. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 499-506, 2012.

PEDROSO, A.G.; ROSA, D.S. Mechanical, thermal and morphological characterization of recycled LDPE/corn starch blends. **Carbohydrate Polymers**, vol. 59, p.1-9, 2005.

PEPPER, I. L.; GERBA, C. P.; BRUSSEAU, M. L. **Pollution science**. Academic press, 1996.

PERRODIN, Y; BOILLOT, C.; ANGERVILLE, R. et al. Ecological risk assessment of urban and industrial systems: A review. **Science of the Total Environment**, vol. 409, n. 24, p. 5162-5176. 2011.

PETERSON, M. **Produção de sulfato ferroso a partir da pirita: desenvolvimento sustentável**. 128 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

PLASTICS EUROPE, EuPC, EuPR, EPRO. Plastics - the Facts 2015. **An Analysis of European Plastics Production, Demand and Recovery for 2015**. 2015.

RAGAERT, K.; DELVA, L.; VAN GEEM, K. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. **Waste Management**, 2017.

RAO, S.; GOURICHARAN, T. **Coal Processing and Utilization**. CRC Press, 2016.

RESTREPO, Á.; BAZZO, E.; MIYAKE, R. A life cycle assessment of the Brazilian coal used for electric power generation. **Journal of Cleaner Production**, v. 92, p. 179-186, 2015.

RIBEIRO, J.; SUAREZ-RUIZ, I.; FLORES, D. Geochemistry of self-burning coal mining residues from El Bierzo Coalfield (NW Spain): Environmental implications. **International Journal of Coal Geology**, vol. 159, p. 155-168, 2016.

RIGOL, A. et al. pH status. single extraction tests to evaluate heavy metals and arsenic leachability in environmental samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 632, n. 1, p. 69-79, 2009.

RODRIGUES, P. et al. Methodology for the assessment of the ecotoxicological potential of construction materials. **Materials**, v. 10, n. 6, p. 649, 2019.

RODRIGUES, N. V. B.; PAWLOWSKY, U. Acute toxicity tests by bioassays applied to the solubilized extracts of solid wastes class II A-non inert and class II B-inert. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 12, n. 1, p. 8-16, 2007.

SANCHEZ, F. A. C. et al. Polymer recycling in an open-source additive manufacturing context: Mechanical issues. **Additive Manufacturing**, v. 17, p. 87-105, 2017.

SARTORIUS, I. "Materials case study 4: plastics." **OECD Global Forum on Environment**. Mechelen, Belgium: OECD Environment Directorate, OECD, 2010.

SCHROCK, S.; VALLAR, A.; WEAVER, J. The effect of acidic conditions on photosynthesis in two aquatic plants. **Journal Laboratory Investigation**, v. 1, n. 1, p. 22-26, 2001.

SEPPERUMAL, U.; MARKANDAN, M. Growth of Actinomycetes and Pseudomonas sp., biofilms on abiotically pretreated polypropylene surface. **European Journal of Zoological Research**, v. 3, n. 2, p. 6-17, 2014.

SIGNORELLET, A., et al. **DescTools: Tools for descriptive statistics. R package version 0.99, 26**. 2018.

SHAO, Y. et al. Ash deposition during co-firing biomass and coal in a fluidized-bed combustor. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 9, p. 4681-4688, 2010.

SHEKAR, K. C.; PRASAD, B. A.; PRASAD, N. E. Interlaminar Shear Strength of Multi-walled Carbon Nanotube and Carbon Fiber Reinforced, Epoxy–Matrix Hybrid Composite. **Procedia Materials Science**, v. 6, p. 1336-1343, 2014.

SHI, Y. et al. Comparative effects of lindane and deltamethrin on mortality, growth, and cellulase activity in earthworms (*Eisenia fetida*). **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 89, n. 1, p. 31-38, 2007.

SHUSTER, W. D.; SUBLER, S.; MCCOY, E. L. The influence of earthworm community structure on the distribution and movement of solutes in a chisel-tilled soil. **Applied Soil Ecology**, v. 21, n. 2, p. 159-167, 2002.

SILVA, A. et al. From waste to sustainable materials management: Three case studies of the transition journey. **Waste Management**, v. 61, p. 547-557, 2017.

SILVA, L. et al. Study of environmental pollution and mineralogical characterization of sediment rivers from Brazilian coal mining acid drainage. **Science of the Total Environment**, v. 447, p. 169-178, 2013.

SIMATE, G. S.; NDLOVU, S. Acid mine drainage: Challenges and opportunities. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 3, p. 1785-1803, 2014.

SMITH, W. F.; HASHEMI, J. **Fundamentos de engenharia e ciência dos materiais**. AMGH Editora, 2013.

SONG, Y. et al. Monitoring and Stability Analysis of a Coal Mine Waste Heap Slope in Korea. In: **Engineering Geology for Society and Territory-Volume 2**. Springer, Cham, p. 217-220, 2015.

SONNENFELD, C. et al. Thermoplastic/thermoset multilayer composites: A way to improve the impact damage tolerance of thermosetting resin matrix composites. **Composite Structures**, v. 171, p. 298-305. 2017.



STRAALEN, N. M. V. Ecotoxicology becomes stress ecology. **Environmental Science and Technology**, vol. 37, n. 17. 2003.

SUMITOMO, S. et al. Comparison of dispersion behavior of agglomerated particles in liquid between ultrasonic irradiation and mechanical stirring. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 40, p. 822-831, 2018.

SZUSTAKIEWICZ, K. et al. Flammability, structure and mechanical properties of PP/OMMT nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, n. 3, p. 291-294, 2011.

TAHA, Y.; BENZAAZOUA, M.; EDAHBI, M. et al. Leaching and geochemical behavior of fired bricks containing coal wastes. **Journal of Environmental Management**, vol. 209, p. 227-235. 2018.

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

TARAZONA, J. V. et al. Targeting the environmental risk assessment of pharmaceuticals: facts and fantasies. **Integrated Environmental Assessment and Management**, v. 6, n. S1, p. 603-613, 2010.

TEAM, R. C. R Foundation for Statistical Computing. **R: A language and environment for statistical computing**. Vienna, Austria. 2018.

TORO, P. et al. Eggshell, a new bio-filler for polypropylene composites. **Materials Letters**, v. 61, n. 22, p. 4347-4350, 2007.

TORRES, C. S.; SCHAEFFER, L. Efeito da moagem de alta energia na morfologia e compressibilidade do compósito WC-Ni. **Revista Matéria**. Vol. 15, n. 1. p. 88-95, 2010.

UGBAJA, M. I.; ONUOHA, F. N.; ONUGBU, EZEH, V. G. Mechanical properties of drilling mud waste- filled low density polyethylene composites. **Academic Research International**, vol. 4, no. 5 September, p. 178-186, 2013.

VALIM, F. C. F. et al. Study of thermal, mechanical and morphological properties of the particulate composite aluminum/low density polyethylene. **Revista Matéria**, v. 20, n. 4, p. 852-865, 2015.

VAŠÍČKOVÁ, J.; MAŇÁKOVÁ, B.; ŠUDOMA, M. et al. Ecotoxicity of arsenic contaminated sludge after mixing with soils and addition into composting and vermicomposting processes. **Journal of Hazardous Materials**. vol. 317, p. 585-592. 2016.

VAZQUEZ, Y. V.; BARBOSA, S. E. Recycling of mixed plastic waste from electrical and electronic equipment. Added value by compatibilization. **Waste Management**, vol. 53, p. 196-203, 2016.

VIDALES, J. M. M. et al. Polymer mortars prepared using a polymeric resin and particles obtained from waste pet bottle. **Construction and Building Materials**, v. 65, p. 376-383, 2014.

VIJVER, M. G. et al. Oral sealing using glue: a new method to distinguish between intestinal and dermal uptake of metals in earthworms. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 35, n. 1, p. 125-132, 2003.

WANG, J. et al. A concrete material with waste coal gangue and fly ash used for farmland drainage in high groundwater level areas. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 631-638, 2016.

WANG, K. et al. Recovery of sulfuric acid from a stone coal acid leaching solution by diffusion dialysis. **Hydrometallurgy**, v. 173, p. 9-14, 2017.

WARD, C. R. Analysis, origin and significance of mineral matter in coal: an updated review. **International Journal of Coal Geology**, v. 165, p. 1-27, 2016.

WASTE, Plastic. Ecological and Human Health Impacts. **The European Commission: Science for Environmental Policy**, 2011.

WEILER, J.; AMARAL FILHO, J. R.; SCHNEIDER, I. A. H. Coal waste processing to reduce costs related to acid mine drainage treatment-case study in the Carboniferous District of Santa Catarina State. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, vol. 21, n. 2, p. 337-345, 2016.

WILCOX, D. et al. UTHSCSA image tool for windows version 3.0. **The University of Texas Health Science Center, San Antonio, Texas**, 2002.

WONG, S. L. et al. Current state and future prospects of plastic waste as source of fuel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 1167-1180, 2015.

WU, W.; YANG, J.; CRIDDLE, C. S. Microplastics pollution and reduction strategies. **Frontiers of Environmental Science & Engineering**, v. 11, n. 1, p. 6, 2017.

YAN, C. R. et al. Review of agricultural plastic mulching and its residual pollution and prevention measures in China. **Journal of Agricultural Resources and Environment**, vol. 31, n. 2, p. 95-102. 2014.

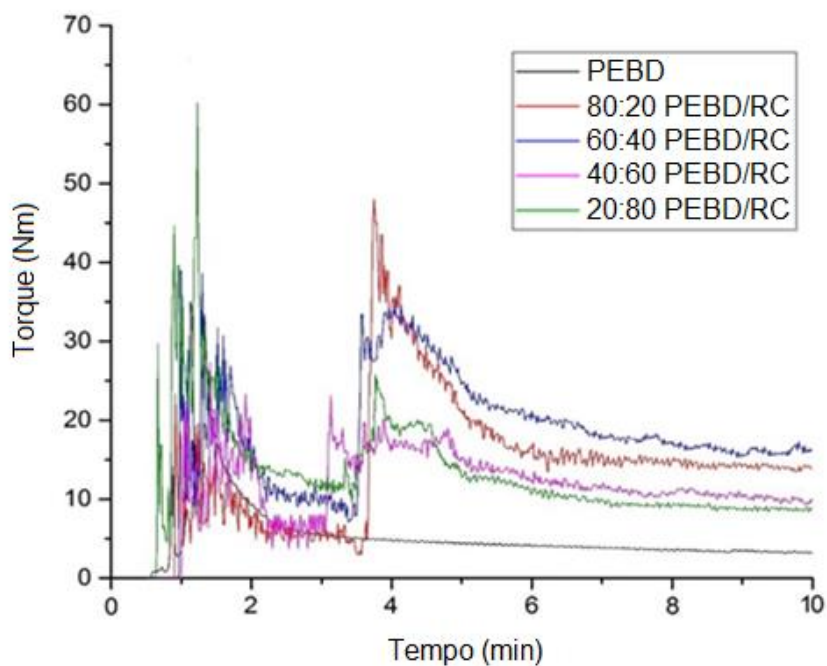
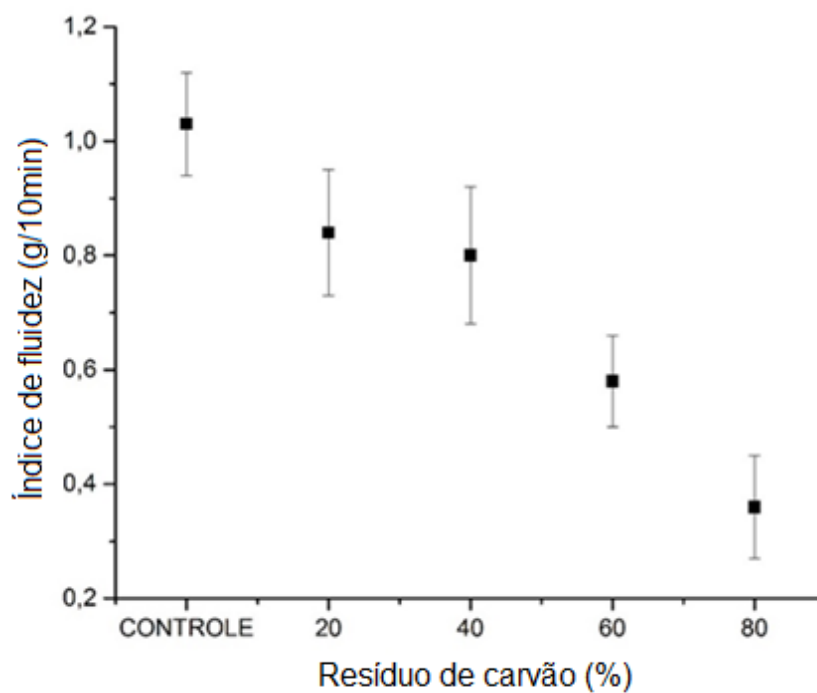
YOUSSEF, A. M.; EL-GENDY, A.; KAMEL, S. Evaluation of corn husk fibers reinforced recycled low-density polyethylene composites. **Materials Chemistry and Physics**, v. 152, p. 26-33, 2015.

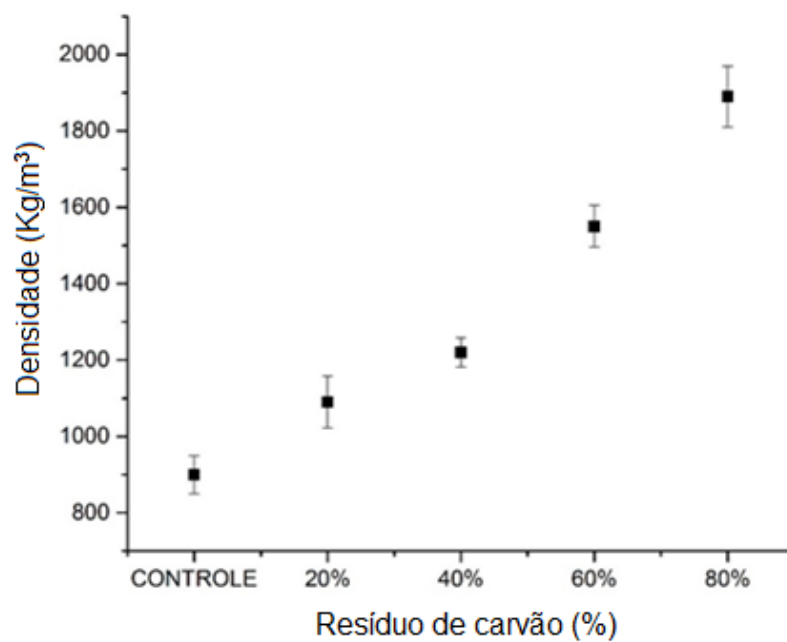
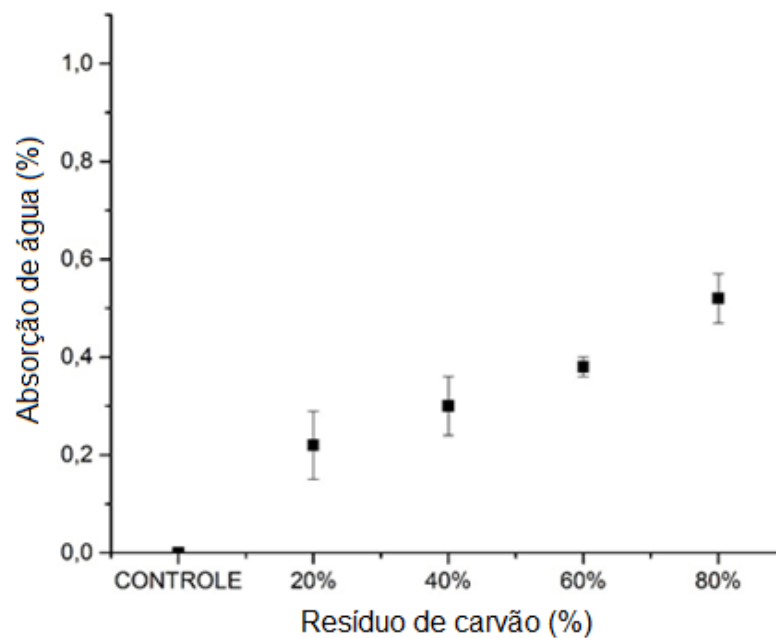
YU-HAIT, S.; YUAN-FANG, L.; DE-MIN, J. Preparation and characterization of polypropylene/solid-state organomodified montmorillonite nanocomposites. **Polymer Composites**, v. 29, n. 4, p. 357-363, 2008.

ZHENGFU, B. I. A. N. et al. Environmental issues from coal mining and their solutions. **Mining Science and Technology (China)**, v. 20, n. 2, p. 215-223, 2010.



**ANEXOS**

**ANEXO A – PERFIL DE TORQUE COMPÓSITOS COM PEBD VIRGEM****ANEXO B – ÍNDICE DE FLUIDEZ COMPÓSITOS COM PEBD VIRGEM**

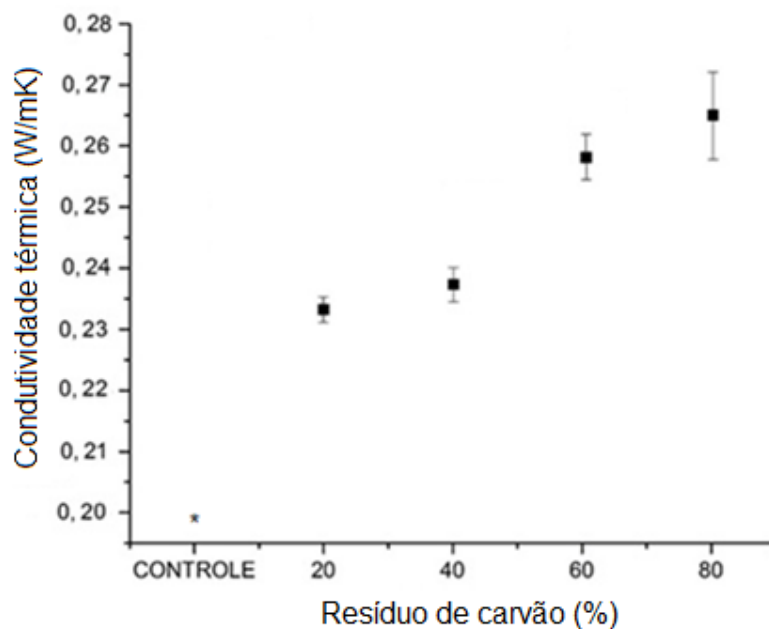
**ANEXO C – DENSIDADE COMPÓSITOS COM PEBD VIRGEM****ANEXO D – ABSORÇÃO DE ÁGUA COMPÓSITOS COM PEBD VIRGEM**

## ANEXO E – TESTE DE FLAMABILIDADE COMPÓSITOS COM PEBD VIRGEM

Amostras	Taxa de queima
<b>PEBD</b>	22,12 mm/min $\pm$ 0,92
80:20 PEBD/RC	16,76 mm/min $\pm$ 2,11
60:40 PEBD/RC	13,03 mm/min $\pm$ 0,77
40:60 PEBD/RC	Autoextinguível
20:80 PEBD/RC	Autoextinguível

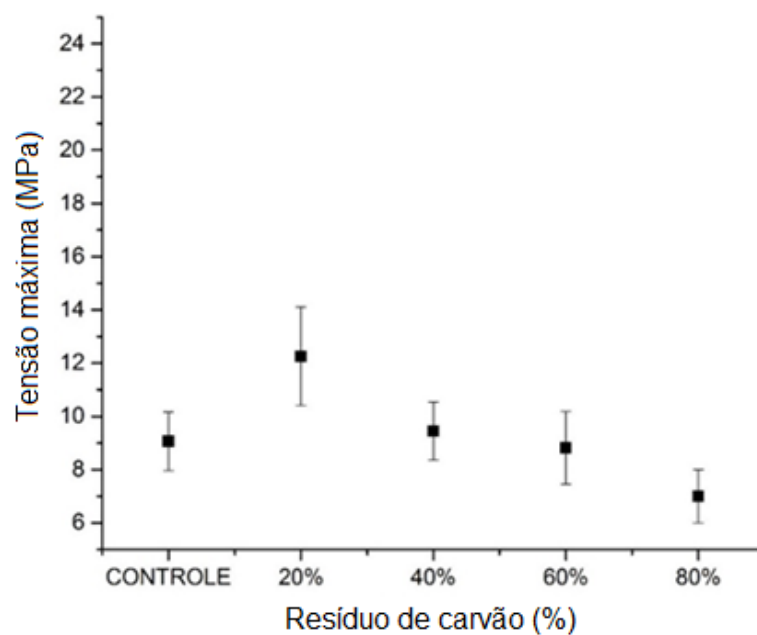
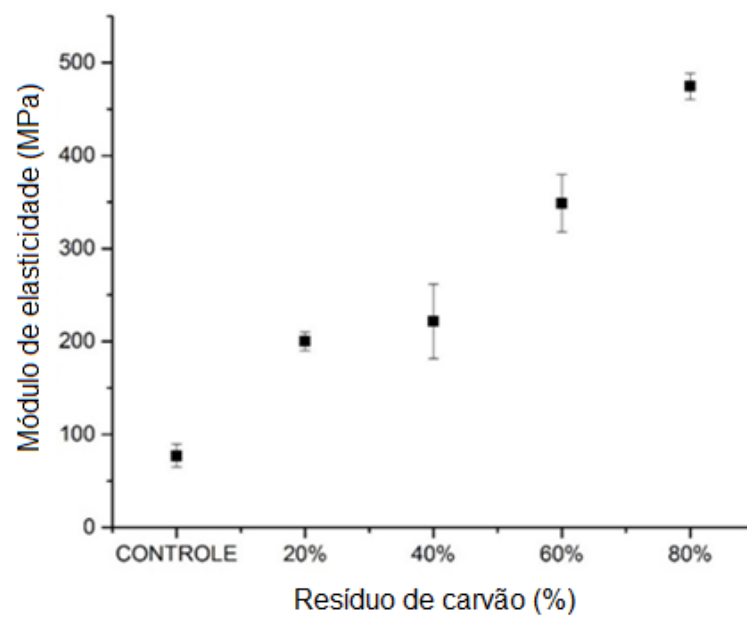
Fonte: Do autor, 2020.

## ANEXO F – TESTE DE CONDUTIVIDADE TÉRMICA

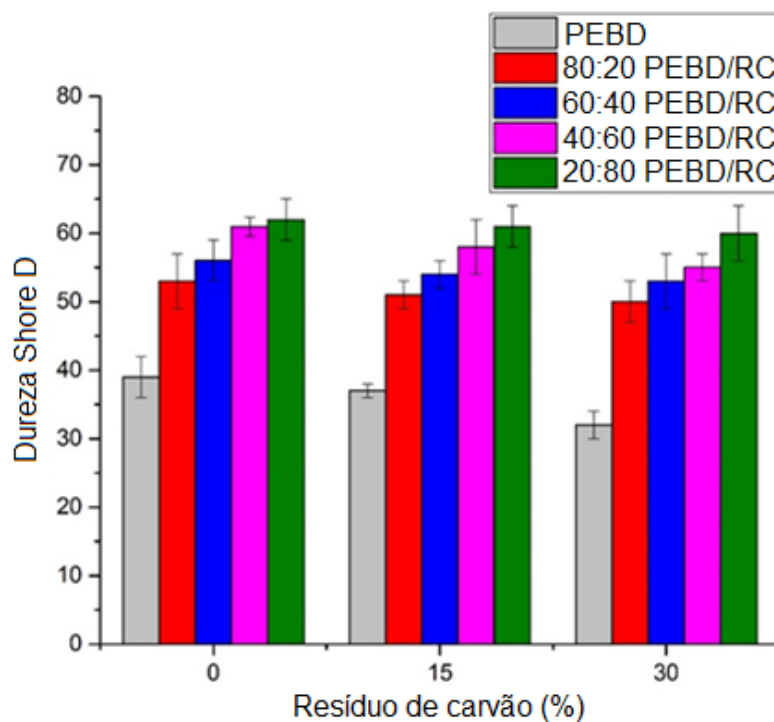


\*Amostra não estabilizou.

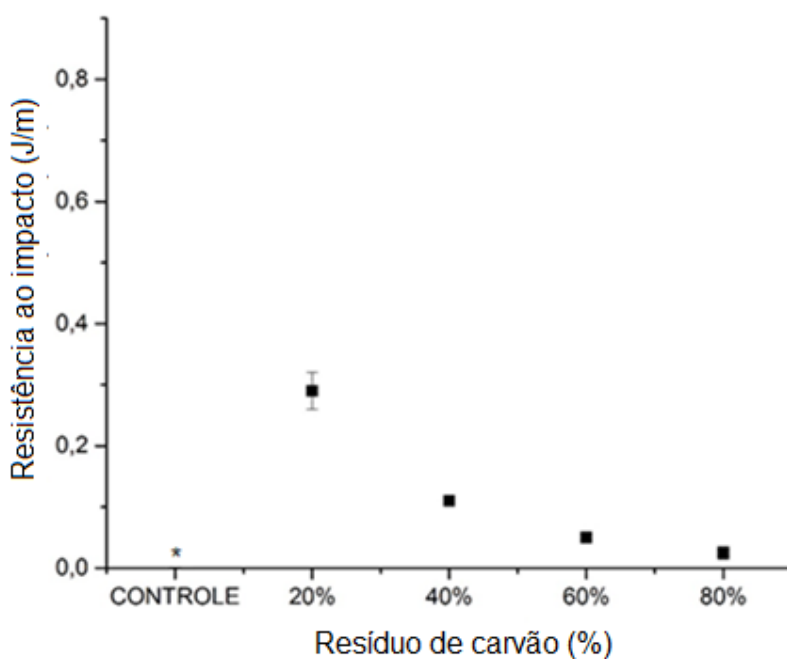


**ANEXO G – TRAÇÃO COMPÓSITOS COM PEBD VIRGEM****ANEXO H – MÓDULO DE ELASTICIDADE COMPÓSITOS COM PEBD VIRGEM**

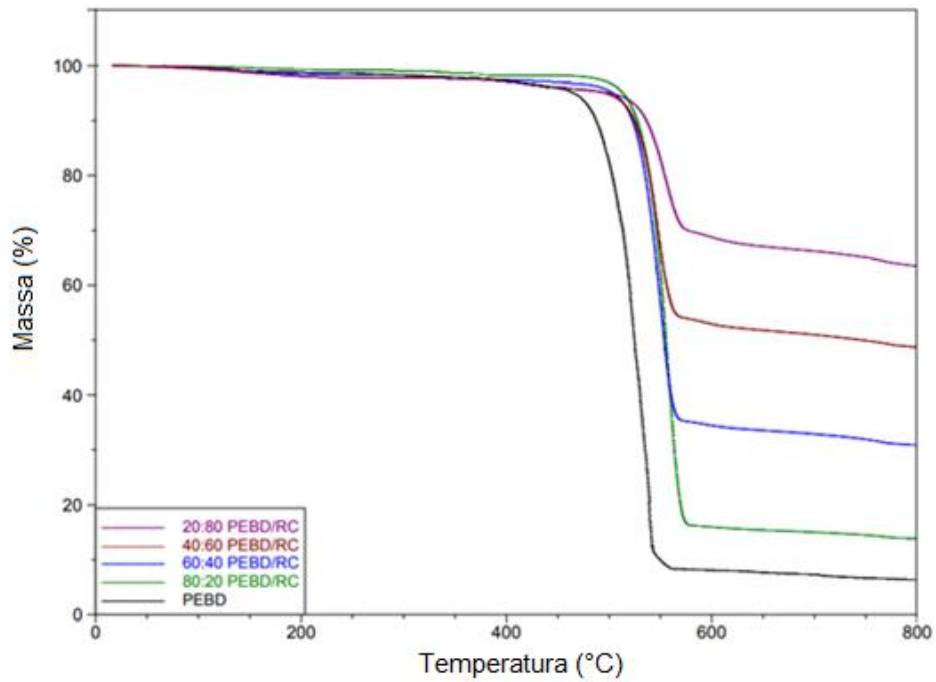
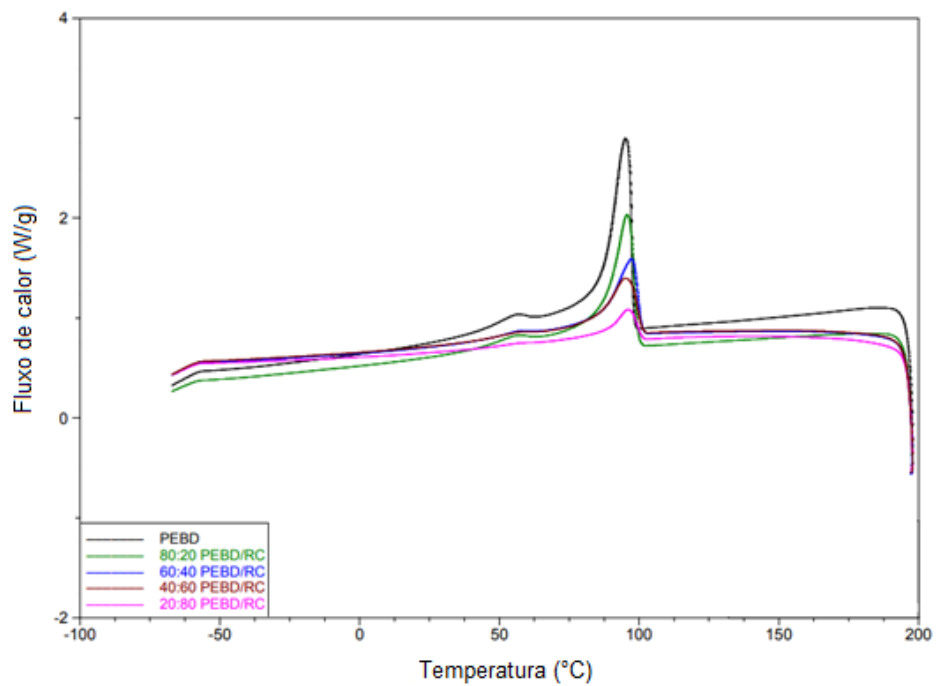
### ANEXO I – DUREZA SHORE D COMPÓSITOS COM PEBD VIRGEM



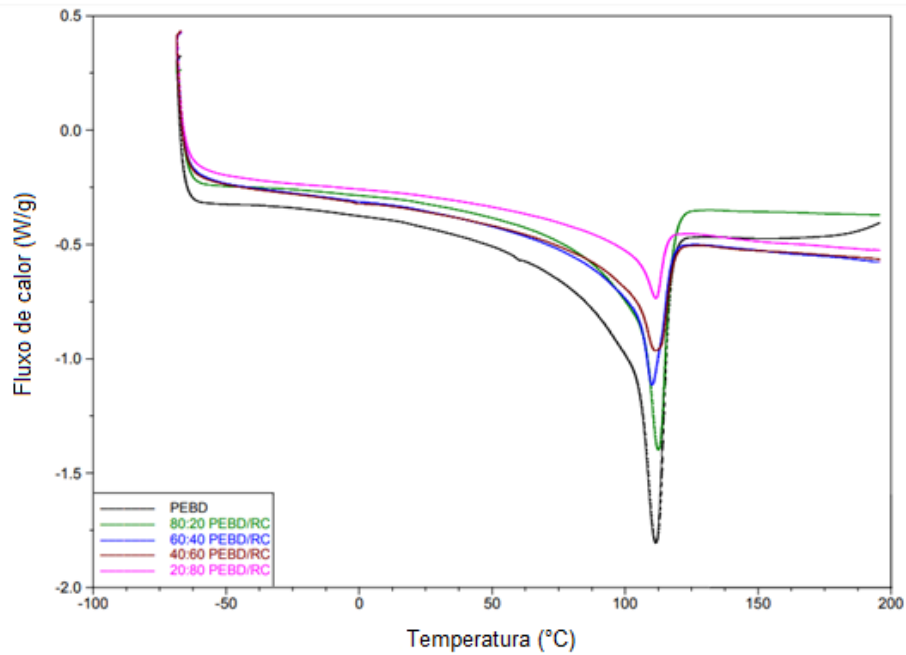
### ANEXO J – RESISTÊNCIA AO IMPACTO COMPÓSITOS COM PEBD VIRGEM



\*Amostra não rompeu.

**ANEXO K – TERMOGRAVIMETRIA DOS COMPÓSITOS PEBD VIRGEM****ANEXO L – CURVAS DE RESFRIAMENTO DO DSC DOS COMPÓSITOS PEBD VIRGEM**

## ANEXO M – CURVAS DE AQUECIMENTO DO DSC DOS COMPÓSITOS PEBD VIRGEM



## ANEXO N – GRAU DE CRISTALINIDADE DOS COMPÓSITOS PEBD VIRGEM

