

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E MATERIAIS - PPGEM**

**ENSAIOS ESTÁTICOS E CINÉTICOS PARA A PREVENÇÃO DA GERAÇÃO
DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINAS NA MINERAÇÃO DE CARVÃO COM CINZAS
DE TERMOELÉTRICA E ESCÓRIA DE ACIARIA**

LUCIANA ANGELITA MACHADO

Mestrado Acadêmico em Engenharia
Área de Concentração: Tecnologia Mineral / Metalurgia Extrativa

**Porto Alegre, RS.
2007**

**ENSAIOS ESTÁTICOS E CINÉTICOS PARA A PREVENÇÃO DA GERAÇÃO
DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINAS NA MINERAÇÃO DE CARVÃO COM CINZAS
DE TERMOELÉTRICA E ESCÓRIA DE ACIARIA**

LUCIANA ANGELITA MACHADO

Esta dissertação foi realizada no Centro de tecnologia da Escola de engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e dos Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Tecnologia Mineral / Metalurgia Extrativa

**Porto Alegre, RS.
2007**

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Tecnologia Mineral / Metalurgia Extrativa e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Rejane Maria Candiota Tubino

Prof. Dra. Andréa Moura Bernardes

Prof. Dra. Liliana Amaral Féris

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coordenador do PPGEM

*Este trabalho eu dedico aos meus pais,
Alberi e Oneide,
e aos meus irmãos **Luciano e Maria Elisabete;**
por sempre terem estado ao meu lado e acreditado
em mim.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela proteção e pelo dom maior, à vida.

Especialmente ao meu orientador **Prof. Dr. Ivo André Schneider** pela orientação cuidadosa e sem limites. Obrigada pela porta sempre aberta, pelas boas horas de papo, por me ajudar nas minhas dúvidas, pela dedicação, respeito e profissionalismo. Obrigada ainda por acreditar em mim e pela amizade desenvolvida nesses anos de convívio.

A **Prof. Dr. Rejane Tubino** pela generosidade e ajuda constante, por me mostrar que sempre existe uma nova possibilidade.

Aos colegas do laboratório que conviveram diariamente comigo, compartilhando minhas alegrias e tristezas e estimulando-me sempre nos momentos de fraqueza, durante esse tempo de mestrado. Um obrigado especial à **Claudia** pelas preciosas sugestões e pela sua amizade; ao **Jeferson** pelo auxílio e disponibilidade nas panes, torcida e amizade; ao **Jean** pelo convívio neste período, ao **Rodrigo** obrigado por estar sempre pronto a ajudar; à **Beatriz** pela parceria, pela inestimável disposição demonstrada durante a realização das coletas na Copelmi, sempre muito divertidas. Aos bolsistas **Gustavo, Gutierrez, Fernanda** em especial a **Silvia, Paula e Lucas** pelas ajudas e a amizade formada neste período.

A **UFRGS** em especial ao Leamet, pela disponibilização de espaço físico, pela concessão do uso de equipamentos necessários à realização deste trabalho.

As empresas **Copelmi, Tractebel, CGTEE, CRM e Gerdau** por permitirem a realização da pesquisa e pelo fornecimento das amostras, pois sem elas o trabalho não se tornaria real, aos seus engenheiros sempre prontos a ajudar, um muito obrigado.

Agradeço ao apoio financeiro concedido pela **CAPES**, condição indispensável para a realização de meus estudos.

Aos meus pais **Oneide e Alberi** pelo amor, carinho, dedicação e incentivo em todas as etapas da minha vida.

Agradeço a minha irmã **Maria Elisabete “Preta”** por entender e me ajudar nas diferentes situações, sempre disposta a compartilhar as ansiedades e realidade, os nossos sonhos, ao meu irmão **Luciano** que sempre transmitiu muita força e entusiasmo, ao meu sobrinho **Alan** por me fazer acreditar no futuro.

Um agradecimento especial a meu namorado **Juliano** obrigado pela confiança, pelo apoio e incentivo na busca do crescimento pessoal e profissional.

A amiga **Karime** pela amizade e colegismo, a **Juçara, Simone, Vanuza, Rosimar, Marcia** pelo incentivo, pela torcida para que este trabalho existisse.

A todos os queridos amigos e colegas, que por falha da minha memória nesse momento final, não foram aqui incluídos.

RESUMO

A Drenagem Ácida de Mina (DAM) é proveniente da oxidação natural de materiais sulfetados quando em contato com o ar e com a água. Este problema atinge em alto grau a mineração de carvão. A DAM advém principalmente de depósitos de rejeitos de carvão que contém uma alta concentração de pirita (FeS_2). Uma das tecnologias de prevenção da geração da DAM consiste no método de aditivos alcalinos. Assim, o objetivo do presente trabalho foi avaliar, em estudos de laboratório, o controle da DAM pela mistura de um rejeito de carvão com um resíduo industrial alcalino. O rejeito de carvão estudado foi obtido de uma mineração de carvão do Rio Grande do Sul - Brasil. Os resíduos alcalinos avaliados foram cinzas leves e de fundos de termoelétricas bem como escórias de uma usina siderúrgica semi-integrada, situadas no mesmo Estado. Determinou-se o potencial de geração de acidez e o potencial de neutralização dos materiais pelo método de contabilização de ácidos e bases. Após, realizaram-se ensaios cinéticos em células úmidas pelo Método ASTM D 5744-96. Os resultados demonstram que o rejeito de carvão gera DAM. Contudo, os problemas ambientais podem ser em grande parte resolvidos pela mistura do rejeito com as cinzas de termoelétrica em uma proporção de 1:4 ou pela mistura do rejeito com a escória de aciaria em uma proporção de 4,8:1. Os ensaios cinéticos demonstram que, nesta condição, ocorre um aumento do pH e uma redução na liberação de acidez, metais e sulfatos na água lixiviada. Desta forma, foi demonstrada que a disposição conjunta de rejeitos de carvão com materiais alcalinos é uma alternativa viável para o controle da geração de DAM em minerações de carvão.

Palavras-chave: drenagem ácida de minas, escória, aditivos alcalinos

ABSTRACT

The Acid Mine Drainage (AMD) is the result of the natural oxidation of sulphide minerals when exposed to the combined action of water and oxygen. This problem reaches in high degree the coal mining. Sources of AMD are mainly the coal waste deposits that contain high pyrite (FeS_2) concentrations. One of the technologies to prevent the AMD consists in the alkaline additive method. Thus, the aim of this work was to study, at laboratory scale, the AMD control by blending coal tailings with alkaline wastes. A coal-tailing sample was collected from a coal mine in Rio Grande do Sul State, Brazil. The alkaline wastes were bottom and fly ashes from thermoelectric plants and slags from a semi-integrated steel plant, both located in the same State. Static tests were carried out by the acid-base account method to determine the balance between the acid producing and acid consuming (neutralizing) mineral components of the sample. Later, kinetic tests were conducted in humidity cells, following the ASTM D 5744-96 method. The results showed that the coal tailing generates AMD. However, the environmental problems can be minimized by mixing the coal waste with bottom ash in 1:4 proportion or by mixing coal tailing with the metallurgical slag in a 4,8:1 proportion. The kinetic experiments proved that, in this condition, the lixivate presents a higher pH and lower concentration of acidity, metals and sulphate. Finally, it is possible to conclude that blending coal tailings with alkaline wastes can be a viable alternative for DAM control in coal mining.

Key-words: acid drainage of mine, slag, alkaline additives.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01: Processo de formação da drenagem ácida de mina em pilha de rejeitos de mineração	24
Figura 02: Mapa de localização das jazidas de carvão no Rio Grande do Sul	44
Figura 03: Principais camadas de carvão no Rio Grande do Sul	45
Figura 04: Foto das células úmidas para a realização dos ensaios cinéticos de previsão da drenagem ácida de mina	55
Figura 05: Valores de pH nos lixiviados do rejeito de carvão (RC), cinza de termoeletrica (CZ) e rejeito de carvão com cinza de termoeletrica (RC + CZ)	64
Figura 06: Valores de acidez nos lixiviados do rejeito de carvão (RC), cinza de termoeletrica (CZ) e rejeito de carvão com cinza de termoeletrica (RC + CZ)	65
Figura 07: Valores de alcalinidade total nos lixiviados do rejeito de carvão (RC), cinza de termoeletrica (CZ) e rejeito de carvão com cinza de termoeletrica (RC + CZ)	65
Figura 08: Valores de potencial redox nos lixiviados do rejeito de carvão (RC), cinza de termoeletrica (CZ) e rejeito de carvão com cinza de termoeletrica (RC + CZ)	65
Figura 09: Valores de ferro nos lixiviados do rejeito de carvão (RC), cinza de termoeletrica (CZ) e rejeito de carvão com cinza de termoeletrica (RC + CZ)	66
Figura 10: Valores de alumínio nos lixiviados do rejeito de carvão (RC), cinza de termoeletrica (CZ) e rejeito de carvão com cinza de termoeletrica (RC + CZ)	66
Figura 11: Valores de manganês nos lixiviados do rejeito de carvão (RC), cinza de termoeletrica (CZ) e rejeito de carvão com cinza de termoeletrica (RC + CZ)	66
Figura 12: Valores de zinco nos lixiviados do rejeito de carvão (RC), cinza de termoeletrica (CZ) e rejeito de carvão com cinza de termoeletrica (RC + CZ)	67
Figura 13: Valores de condutividade nos lixiviados do rejeito de carvão (RC), cinza de termoeletrica (CZ) e rejeito de carvão com cinza de termoeletrica (RC + CZ)	67
Figura 14: Valores de sulfato nos lixiviados do rejeito de carvão (RC), cinza de termoeletrica (CZ) e rejeito de carvão com cinza de termoeletrica (RC + CZ)	67
Figura 15: Valores de pH nos lixiviados do rejeito de carvão (RC), escória de aciaria (ESC) e rejeito de carvão com escória de aciaria (RC +ESC)	69

Figura 16: Valores de acidez nos lixiviados do rejeito de carvão (RC), escória de aciaria (ESC) e rejeito de carvão com escória de aciaria (RC +ESC)	69
Figura 17: Valores de alcalinidade total nos lixiviados do rejeito de carvão (RC), escória de aciaria (ESC) e rejeito de carvão com escória de aciaria (RC +ESC)	70
Figura 18: Valores de potencial redox (Eh) nos lixiviados do rejeito de carvão (RC), escória de aciaria (ESC) e rejeito de carvão com escória de aciaria (RC +ESC)	70
Figura 19: Valores de ferro nos lixiviados do rejeito de carvão (RC), escória de aciaria (ESC) e rejeito de carvão com escória de aciaria (RC +ESC)	70
Figura 20: Valores de alumínio nos lixiviados do rejeito de carvão (RC), escória de aciaria (ESC) e rejeito de carvão com escória de aciaria (RC +ESC)	71
Figura 21: Valores de manganês nos lixiviados do rejeito de carvão (RC), escória de aciaria (ESC) e rejeito de carvão com escória de aciaria (RC +ESC)	71
Figura 22: Valores de zinco nos lixiviados do rejeito de carvão (RC), escória de aciaria (ESC) e rejeito de carvão com escória de aciaria (RC +ESC)	71
Figura 23: Valores de condutividade nos lixiviados do rejeito de carvão (RC), escória de aciaria (ESC) e rejeito de carvão com escória de aciaria (RC +ESC)	72
Figura 24: Valores de sulfato nos lixiviados do rejeito de carvão (RC), escória de aciaria (ESC) e rejeito de carvão com escória de aciaria (RC +ESC)	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Principais macerais do carvão	21
Tabela 02 - Principais minerais identificados nos carvões	21
Tabela 03 - Resumo do método de ensaios estáticos	30
Tabela 04 – Critérios do ABA para identificação do potencial de geração de acidez dos materiais (NPR)	32
Tabela 05 - Resumo do método de ensaios cinéticos	34
Tabela 06 - Métodos de controle da drenagem ácida de minas	36
Tabela 07 - Umidade de equilíbrio, análise imediata, análise elementar e poder calorífico das amostras de carvão da mina de candiota, Charqueadas, Leão e Recreio	46
Tabela 08 – Identificação das amostras analisadas	50
Tabela 09 – Volume e normalidade de HCl a ser adicionado na determinação do NP	53
Tabela 10 - Métodos de análise, equipamentos, limites de detecção	56
Tabela 11 - Análise imediata do rejeito de carvão	57
Tabela 12 - Resultados de ensaios estáticos para o rejeito de carvão	58
Tabela 13 - Ensaios estáticos para as cinzas leves da Termoelétrica de Charqueadas	59
Tabela 14 - Ensaios estáticos para as cinzas de fundo da Termoelétrica de Charqueadas	59
Tabela 15 - Resultados dos ensaios estáticos para as cinzas leves da Termoelétrica de São Jerônimo	59
Tabela 16 - Resultados dos ensaios estáticos para as cinzas de fundo da Termoelétrica de São Jerônimo	60
Tabela 17 - Resultados dos ensaios estáticos para as cinzas leves da Termoelétrica de Candiota	60
Tabela 18 - Resultados dos ensaios estáticos para as cinzas de fundo da Termoelétrica de Candiota	60
Tabela 19 - Resultados de ensaios estáticos para a escória do forno de fusão	62
Tabela 20 - Resultados de ensaios estáticos para a escória do forno panela	62
Tabela 21 - Balanço de massa do enxofre nas células úmidas com cinzas de termoelétrica e rejeito de carvão	68

Tabela 22 - Balanço de massa do enxofre nas células úmidas	73
Tabela 23 - Análise imediata do rejeito de carvão após os ensaios cinéticos	74
Tabela 24 - Resultados de ensaios estáticos para o rejeito de carvão após os ensaios cinéticos	75
Tabela 25 - Resultados de ensaios estáticos para a cinza de Charqueadas após os ensaios cinéticos	75
Tabela 26 - Resultados de ensaios estáticos para a escória forno fusão após os ensaios cinéticos	75
Tabela 27 - Resultados de ensaios estáticos para a mistura de rejeito e cinza após os ensaios cinéticos	76
Tabela 28 - Resultados de ensaios estáticos para a mistura de rejeito e escória após os ensaios cinéticos	76

LISTA DE ABREVIATURAS

ABA: Acid Basic Accounting

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

AMD: Acid Mine Drainage

AP: Acid Generation Potential

APHA: American Public Health Association

AR: Argila

ASTM: American Society for Testing and Material

BC: British Columbia

Ca⁺²: Íon cálcio

CaCO₃: Carbonato de cálcio

CAPES: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

CaO: Óxido de cálcio

Ca(OH)₂: Hidróxido de cálcio

CETEM: Centro de Tecnologia Mineral

CETESB: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

CGTEE: Companhia de Geração Térmica de Energia Elétrica

CHN: Carbono - hidrogênio - nitrogênio

CIC: Centro de Informação Sobre o Carvão

CIENTEC: Fundação de Ciências e Tecnologia

CO: monóxido de carbono

CO₂: óxido de carbono

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente

CRM: Companhia Riograndese de Mineração

CT: Centro de Tecnologia

CZ: Cinza

DAM: Drenagem ácida de Minas

DNPM: Departamento Nacional de Produção Mineral

EAA: Espectroscopia de Absorção Atômica

EPA: Environmental Protection Agency

ESC: Escória

EUA: Estados Unidos da América

Fe^{+2} : Íon ferroso

Fe^{+3} : Íon férrico

$\text{Fe}(\text{OH})_3$: Hidróxido férrico

FeS_2 : Pirita

g: gramas

H^+ : Íon hidrogênio

HCl: Ácido clorídrico

H_2O : Água

H_2SO_3 : Ácido sulfuroso

H_2SO_4 : Ácido sulfúrico

ISO: International Organization for Standardization

JICA: Japan International Cooperation Agency

kg: quilograma

Leamet: Laboratório de Estudos Ambientais para a Metalurgia

Me: Metal

Me^{+2} : Íon de metal divalente

MeS: Sulfeto metálico

mg: Milígrama

mL: Milílitro

mm: Milímetros

Mn^{2+} : Íon manganês

mV: Milivoltes

NaOH: Hidróxido de sódio

NBR: Norma Brasileira Registrada

NNP: Potencial de neutralização líquido

NP: Potencial de neutralização

NPR: Razão do potencial de neutralização

$^{\circ}\text{C}$: graus Celsius

O_2 : Oxigênio

P.A.: Pureza analítica

pH: Potencial hidrogeniônico

RC: Rejeito de carvão

ROM: Run-of-Mined

RS: Rio Grande do Sul

S⁰: Enxofre elementar

SC: Carbono-enxofre

SO₄²⁻: Íon sulfato

Sr: Estrôncio

T: Temperatura

t: tonelada

UFRGS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul

μS/cm: microsiemens por centímetro

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 REVISÃO DE LITERATURA	20
2.1 Definição e constituição do carvão	20
2.2 Impactos da mineração de carvão no meio ambiente	22
2.3 Gênese da drenagem ácida de mina.....	25
2.3.1 Reações de oxidação e geração de acidez	25
2.3.2 Reações de neutralização da acidez	27
2.3.3 Estágios da geração de drenagem ácida	27
2.4 Previsão da geração da drenagem ácida de mina	29
2.4.1 Ensaios estáticos	29
2.4.2 Ensaios cinéticos	33
2.5 Controle da drenagem ácida de mina	36
2.6 Prevenção da drenagem ácida de mina por aditivos alcalinos	37
2.7 Parâmetros de controle da drenagem ácida de mina	41
2.8 Considerações sobre a exploração de carvão no Rio Grande do Sul	43
3 MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1 Materiais.....	49
3.1.1 Resíduos	49
3.1.2 Equipamentos.....	50
3.1.3 Reagentes	50

3.2 Metodologia	51
3.2.1 Análise do rejeito de carvão	51
3.2.2 Ensaio preliminares - pH em pasta	52
3.2.3 Ensaio estáticos de contabilização de ácidos e bases	52
3.2.4 Ensaio cinéticos em células úmidas	54
3.2.5 Análises químicas do lixiviado das células úmidas	56
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1 Ensaio estáticos com rejeito de carvão	57
4.2 Ensaio estáticos com cinzas de termoelétricas	58
4.3 Ensaio estáticos com escórias	61
4.4 Ensaio cinéticos com cinza de termoelétrica e rejeito de carvão	63
4.5 Ensaio cinéticos com escória de aciaria e rejeito de carvão	68
4.6 Considerações finais	73
5 CONCLUSÕES	77
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	79
REFERÊNCIAS	80
ANEXO A	86
APÊNDICE	88

1 INTRODUÇÃO

A mineração é um dos setores básicos da economia, contribuindo de forma decisiva para o bem estar e a melhoria da qualidade de vida, desde que operada com responsabilidade social e consciente da conservação do meio ambiente.

As atividades de mineração movimentam grandes quantidades de materiais em curto espaço de tempo, gerando grandes quantidades de resíduos (estéreis de lavra e rejeitos de beneficiamento). A disposição destes materiais deve ser realizada em condições que não provoquem reflexos negativos ao ambiente. Para tanto, é necessária a observação de uma série de critérios, tais como a seleção do local adequado para disposição e preparação do terreno para evitar o escoamento superficial e infiltração dos contaminantes.

A drenagem ácida de minas (DAM) é um dos problemas ambientais mais sérios enfrentados pelo setor. Resulta de reações químicas de sulfetos metálicos na presença de ar e água. Este tipo de poluição é comum em áreas de mineração de carvão, uma vez que a pirita e a marcassita (ambos FeS_2 , porém em formas cristalinas distintas) são encontradas nas jazidas de carvão. Os poluentes da drenagem ácida de mina afetam a qualidade da água, baixando o pH, reduzindo a alcalinidade natural, aumentando a dureza total e acrescentando quantidades indesejáveis de ferro, manganês, alumínio, sulfatos e, eventualmente, outros metais pesados. Estas fontes permanecem ativas por décadas e até mesmo por séculos após a sua produção (DE LUCA, 1991; KONTOPOULOS, 1998).

O problema de geração de acidez ocorre na mineração de carvão no sul do país, em especial no Rio Grande do Sul e Santa Catarina. A disposição inadequada de rejeitos com potencial de geração de acidez é um dos problemas ambientais enfrentados pela indústria da mineração. Esta é uma questão que vem requerendo estudos no sentido de encontrar soluções que venham minimizar os danos causados ao meio ambiente, pois um passivo ambiental foi deixado, e a geração da drenagem ácida de mineração ainda não cessou.

Os métodos de controle da DAM podem ser classificados em métodos preventivos, de controle da migração e remediação (KONTOPOULOS, 1998). Os métodos preventivos, com o uso de resíduos alcalinos em misturas com materiais geradores de DAM, têm sido muito pouco aplicados no Brasil. Por outro lado, outras atividades industriais geram uma série de resíduos alcalinos que atualmente não encontram aplicação. Entre os resíduos que poderiam ser usados como aditivos alcalinos para o controle da DAM estão as escórias

siderúrgicas, escórias de fundição, resíduos da construção civil e cinzas da queima do carvão em termoelétricas (SKOUSEN et al., 1998; SOUZA, 2001; LILGE et al., 2005).

Neste contexto, os ensaios estáticos e cinéticos têm por finalidade avaliar o potencial de geração da DAM por um determinado material. Os testes estáticos são rápidos e possibilitam a aplicação de critérios específicos que permitem a classificação das amostras segundo seu potencial de geração de acidez. Ainda, permitem quantificar a relação entre resíduos alcalinos e rejeitos de mineração para que ocorra a neutralização. Os ensaios cinéticos permitem determinar o comportamento da geração de ácido ao longo do tempo, bem como a qualidade esperada da drenagem, com e sem a adição do material alcalino (EPA, 1994).

Entretanto, deve-se ressaltar que testes estáticos e cinéticos não têm sido aplicados como ferramenta para o controle da DAM pela mineração de carvão no Brasil. Desta forma, o presente trabalho visa contribuir para o estabelecimento de metodologia e caracterização de alguns materiais existentes no Estado do Rio Grande do Sul. Ainda, propõe-se a avaliar possibilidades de misturas entre rejeitos de carvão e resíduos alcalinos, de forma a evitar a geração da DAM.

Assim, o objetivo geral deste trabalho foi estudar o controle da geração da DAM pela adição de resíduos alcalinos com base em ensaios estáticos e cinéticos.

Os objetivos específicos foram:

- a) caracterizar uma amostra de rejeito de carvão da Mina do Recreio, RS, em termos potencial de geração de DAM;
- b) investigar o potencial de neutralização de cinzas de termoelétricas e escórias de aciaria produzidos no Estado do Rio Grande do Sul;
- c) estabelecer uma proporção entre rejeitos de carvão e resíduos alcalinos de forma a evitar a geração de DAM;
- d) avaliar o comportamento do rejeito de carvão, resíduos alcalinos e misturas entre ambos em ensaio cinéticos em células úmidas.

Deve-se ressaltar que este trabalho limita-se ao estudo da drenagem ácida gerada por uma amostra de rejeitos obtida a partir do beneficiamento em jigues do carvão extraído do bloco Busato da Mina do Recreio da Copelmi Mineração Ltda. Os resíduos alcalinos também

foram obtidos exclusivamente no Estado do Rio Grande do Sul, podendo apresentar variações em função de mudanças na matéria-prima ou do processo produtivo.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo será apresentada a base teórica do presente trabalho, o qual engloba os seguintes assuntos: definição e constituição de carvão; impacto da mineração de carvão no meio ambiente; reações que geram a drenagem ácida de mina; os principais métodos de controle da drenagem e algumas considerações sobre a exploração de carvão no Rio Grande do Sul.

2.1 Definição e constituição do carvão

O carvão mineral tem origem em troncos, raízes, galhos e folhas de árvores que viveram há centenas de milhões de anos, as quais ficaram submersas em ambientes pantanosos. O carvão é um combustível não renovável originado da fossilização da biomassa, em um longo processo, no tempo geológico, sendo uma rocha combustível, contendo elevados teores de carbono (50 % a 95 %), formado pela preservação de matéria vegetal por compactação. O carvão ocorre geralmente em camadas estratificadas, que vão de poucos centímetros a centenas de metros de espessura, e sua cor varia do marrom ao preto. Quanto mais intensas a pressão e a temperatura a que a camada de matéria vegetal for submetida, e quanto mais tempo durar o processo, mais alto será o grau de carbonificação atingido (*rank*) e maior a qualidade do carvão (MONTEIRO, 2004).

O carvão é constituído principalmente por carbono, oxigênio e hidrogênio (SILVA et al., 1990). Classifica-se geralmente em quatro tipos: a turfa (60 % de carbono), o linhito (70 % de carbono), a hulha ou carvão betuminoso (80 a 85 % de carbono) e o antracito (90 % de carbono). Nesta ordem, aumenta também seu *ranking* e diminui a concentração de hidrogênio. O estágio mínimo para a utilização industrial do carvão é o do linhito. Outro índice qualitativo do carvão, segundo o Balanço Mineral Brasileiro (DNPM, 2001), é a *grade* que mede de forma inversamente proporcional o percentual em massa de matéria mineral incombustível (cinzas) presente na camada carbonífera. Um baixo *grade* significa que o carvão possui um alto percentual de cinzas misturado à matéria carbonosa, conseqüentemente, empobrecendo sua qualidade.

Quanto ao modo de ocorrência, podem ser denominados autóctones, quando formados no próprio local de deposição da matéria orgânica, ou alóctones, quando a matéria orgânica sofreu transporte até a bacia de deposição.

Na fração orgânica, os menores constituintes orgânicos individuais do carvão são denominados macerais (similares aos minerais das rochas ígneas). A tabela 01 apresenta os grupos de macerais existentes e suas características (TUCKER, 1991).

Tabela 01 - Principais macerais do carvão

Grupo de Maceral	Maceral	Origem
Vitrinita	Colinita, Telinita	Caule
Inertinita	Fusinita, Semifusinita Esclerotinita Micrinita	Tecidos lenhosos Fungos Resinas polimerizadas
Liptinita	Esporinita Cutinita Alginita Resinita	Esporos Cutículas Algas Resinas

Fonte: Tucker (1991)

A fração inorgânica é composta por diversos tipos de rochas e minerais, os quais têm sido identificados associados com diferentes carvões. Apesar de algumas variações de local para local e mesmo de uma camada de carvão para outra, certos minerais como os aluminossilicatos (argilo-minerais), silicatos, carbonatos, sulfetos e sulfatos estão presentes em praticamente todos os carvões. A tabela 02 relaciona os principais minerais observados por Torrey (1978).

Tabela 02 - Principais minerais identificados nos carvões

Classe	Minerais
Aluminossilicatos	Ilita, caolinita, montmorilonita
Sulfetos	Pirita, marcassita
Silicatos	Quartzo
Sulfatos	Gipso
Carbonatos	Calcita, dolomita, siderita

Fonte: Torrey (1978)

O carvão, devido à natureza da sua gênese, apresenta uma estreita associação com o enxofre orgânico e inorgânico. O enxofre pirítico é altamente reativo a partir da sua exposição com o ar e a água, formando sulfato, acidez e liberando metais que solubilizados poderão ser carregados e, posteriormente, concentrados nas drenagens, no solo e no lençol freático.

Associados às frações inorgânicas e orgânicas dos carvões observam-se vários elementos traços, cuja ocorrência tem sido estudada por diversos autores, entre os quais

destacam-se Breger (1958), Nicholls (1968), Torrey (1978), Pires e Teixeira (1992) e Buggey et al. (1995).

Tais elementos traços, de acordo com Breger (1958), teriam sido concentrados nos carvões em dois estágios. O primeiro estágio seria a acumulação de elementos como resultado da atividade de certos organismos, ainda no seu período de vida: C, N, P, S, Fe, Ca, Ba, Mn, I, Cu, V e Zn. O segundo estágio seria a acumulação após a morte dos organismos por:

- a) via mecânica, através de minerais e fragmentos de rochas que se depositam durante a formação do carvão (Si, Al, Ca, Mg, Fe, Mn, Na, K entre outros);
- b) via química, a partir da precipitação de sulfetos (Fe, Cu, Pb, Zn), ou por produtos de oxidação (Ag);
- c) adsorção física (V, Ag, Th, U).

Cabe ressaltar que, nos últimos anos, o estudo dos elementos traços tem sido intensificado devido aos possíveis problemas ambientais (toxicidade de alguns elementos) (JONES, 1995). Ainda, conforme estudo realizado por Buggey et al. (1995), os elementos traços, apesar de estarem presentes em concentrações baixas na maioria dos carvões, a queima de toneladas de carvão em termoelétricas pode gerar um significativo impacto ao meio ambiente. O conhecimento da distribuição e concentração dos elementos traços nos carvões permite prever o comportamento destes elementos conforme eles vão sendo emitidos para a atmosfera durante a sua queima. Sabe-se, por exemplo, que os elementos traços associados às frações orgânicas e sulfetadas volatilizam durante a combustão do carvão, o que não ocorre aos metais presentes nos aluminossilicatos (PIRES; TEIXEIRA, 1992).

2.2 Impactos da mineração de carvão no meio ambiente

A extração mineral, como várias outras atividades antrópicas, é potencialmente degradadora do ambiente. Uma característica importante da mineração é que se trata da extração de um recurso natural não-renovável, que necessariamente provoca o impacto de criação de vazios, isso é, por mais que se desenvolva a atividade dentro dos melhores padrões de controle ambiental, sempre haverá um dano residual, que poderá ser corrigido através da reabilitação de áreas degradadas (com algumas exceções no caso de lavra subterrânea).

Os maiores problemas ambientais causados pela mineração são: a redução da biodiversidade; a redução de grandes áreas de florestas; a erosão do solo; o carreamento de resíduos; o assoreamento dos cursos d'água e o transporte de contaminantes (inclusive tóxicos e/ou radioativos). Estes impactos podem apresentar um efeito cascata, ou seja, sua influência

pode repercutir em vários outros ecossistemas, inclusive podendo agir de forma ampliada. Por esta razão, nos últimos anos, houve uma maior conscientização em relação a estes problemas, proporcionando, uma melhora na qualidade dos efluentes lançados no ambiente. Para minimizar os impactos ambientais durante a operação, fechamento e pós-fechamento de um empreendimento mineiro, os mesmos devem ser previamente considerados na fase de projeto (LIMA; CURI, 2002).

O Brasil sofre o reflexo de uma atividade de mineração em seus vários estágios de forma desordenada há muitas décadas. Os autores McAllister e Milioli (2000) citam os seis principais estágios da atividade de mineração: pesquisa, desenvolvimento, extração, concentração do minério, processamento/refinamento e desativação após o fechamento da mina. Todas estas etapas proporcionam impactos ambientais, desde distúrbios no solo, contaminação da água e poluição do ar.

Para Kopezinski (2000), podem ser associadas à atividade de mineração as seguintes alterações: desmatamento; alteração da superfície topográfica e da paisagem; perda ou destruição de solos superficiais férteis; instabilização de encostas e terrenos em geral; alteração de corpos de água e de níveis freáticos e exposição de áreas aos fenômenos de dinâmica superficial, como erosão e assoreamento. Este autor salienta que nas etapas subsequentes verificam-se problemas relacionados ao transporte dos materiais extraídos, à etapa de beneficiamento, quando são empregados inúmeros métodos e técnicas associadas ao tipo de minério, com a utilização de aditivos químicos, tratamento mecânico ou queima de combustível e, por fim, à estocagem do minério de baixo teor, dos estéreis e rejeitos em geral.

A forma de qualificar e quantificar a degradação em áreas resultantes da mineração depende exclusivamente dos atributos do meio físico a serem avaliados. Segundo Kopezinski (2000), independente da forma de avaliar, o importante é o modo pelo qual se poderá restabelecer alguma condição de usufruto nas áreas mineradas.

Aspecto fundamental no estudo de áreas alteradas pela mineração, particularmente de carvão, é o entendimento do papel do homem como agente transformador. O homem tem uma dupla responsabilidade como agente: a de promover todas as alterações causadas ao meio pela exploração do carvão, e a de proporcionar os meios técnicos, financeiros e políticos visando à restauração da área alterada para usos múltiplos futuros.

Desta forma, o estudo de regiões de mineração tem que levar em consideração não apenas a área alterada pela mineração de carvão propriamente dita e seu entorno, mas também englobar componentes sócio-político como forma de melhor entender a realidade local, visando propor mecanismos de restauração (JICA, 1998).

Assim, a mineração de carvão, além de promover a exposição de grandes áreas por meio dos processos de lavra e beneficiamento, gera uma quantidade de rejeitos depositados em pilhas ou barragens próximas às áreas mineradas. Estes depósitos, ricos em sulfetos, podem tornar-se fontes geradoras de DAM com elevados níveis de metais. Como conseqüência, os lixiviados podem atingir rios e arroios, promovendo uma ampla dispersão dos contaminantes em solução e na forma particulada.

A geração da DAM pode ser melhor entendida através do esquema apresentado por Yanful e Starnauld (1990) apud Pastore e Miotto (2000) (Figura 01), que mostram uma representação do processo de formação de DAM em uma pilha de rejeito de mineração.

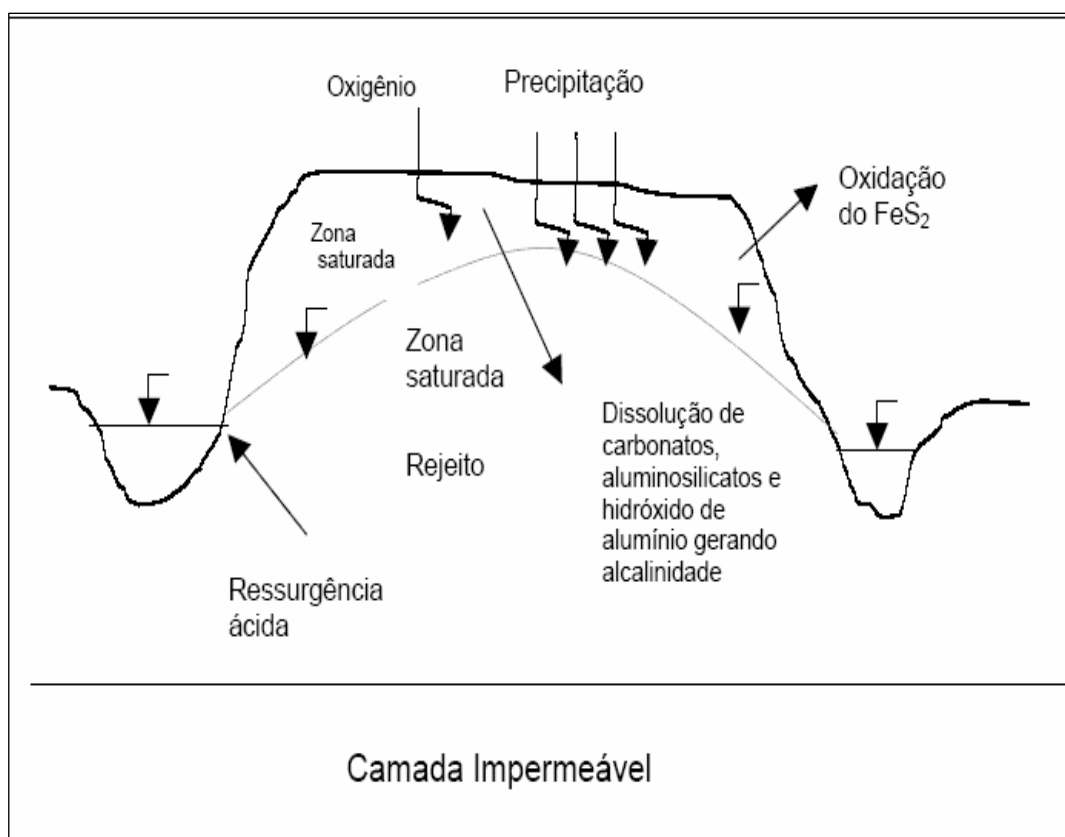


Figura 01: Processo de formação da drenagem ácida de mina em pilha de rejeitos de mineração.
 Fonte: Yanful; Starnauld (1990) apud Pastore; Miotto (2000)

O produto da lixiviação dos rejeitos modifica o pH natural dos corpos d'água, em geral compreendidos entre 4,5 e 8,5, para valores da ordem de 2 a 3, devido à formação de ácido. A modificação do pH resulta em uma acidez elevada e metais dissolvidos, como Fe, Al, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Cr, Hg e Mn, eventualmente presentes na rocha ou minério. O processo de formação da drenagem ácida em países tropicais normalmente é mais intenso,

pois as elevadas temperaturas e pluviosidade aceleram as reações de oxidação e hidrólise bem como a proliferação das bactérias acidófilas (PASTORE; MIOTO, 2000).

A recuperação de uma área de mineração deverá ser feita quando a vegetação e, por conseqüência, a fauna, são destruídas, removidas ou expulsas; e quando a camada de solo fértil é perdida, removida ou coberta, afetando a vazão e qualidade ambiental dos corpos superficiais e/ou subterrâneos d'água. Quando isso ocorre, reflete-se na alteração das características físicas, químicas e biológicas da área, afetando seu potencial sócio-econômico (AMBIENTE BRASIL, 2007).

Embora a mineração não seja a única atividade a causar danos ao meio ambiente, nem a que detém o maior passivo ambiental, torna-se, entretanto, uma das que mais fortemente atinge a opinião pública quanto à degradação do meio ambiente. Outras atividades como a agricultura e a pecuária, citadas por profissionais da área mineral como tão ou mais danosas ao ambiente, não são identificadas como tal pelos cidadãos comuns. A magnitude dos impactos provocados nos locais onde a mineração ocorre pode ser a causa determinante para as fortes pressões, por parte da sociedade organizada (DIAS, 2001).

2.3 Gênese da drenagem ácida de mina

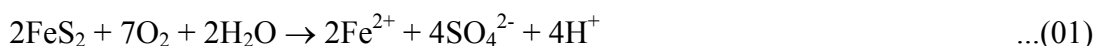
A DAM é o resultado de uma série complexa de reações químicas, envolvendo: (a) geração de ácido sulfúrico devido à oxidação de sulfetos pela ação combinada de oxigênio e água (estas reações são autocatalíticas e sua taxa pode ser acelerada pela atividade bacteriana); (b) consumo da acidez por minerais alcalinos; e (c) precipitação de hidróxidos metálicos, gesso ou outros compostos complexos (KONTOPOULOS, 1998).

A DAM gerada quase sempre apresenta uma coloração marrom-amarelada atribuída ao íon férrico (Fe^{+3}). Ainda, contêm em suspensão produtos das reações de precipitação que conferem coloração, como avermelhado (hidróxido de ferro) ou brancos (hidróxido de alumínio) (SKOUSEN, 1998).

2.3.1 Reações de oxidação e geração de acidez

De acordo com Kontopoulos (1998), a drenagem ácida resulta de uma série complexa de reações químicas envolvendo mecanismos diretos, indiretos e ação microbiana. Algumas reações de oxidação resultam na geração de ácido, enquanto outras resultam na dissolução e mobilização de metais pesados.

A pirita (FeS_2) é o principal mineral responsável pela geração de acidez. É estável e insolúvel, desde que não entre em contato com o ar e a água. Porém, como resultado da mineração, ela é colocada em exposição com ar e água, ocorrendo as seguintes reações:



A reação 01 produz acidez, e se o potencial de oxidação for mantido, a oxidação do íon Fe^{2+} para Fe^{3+} ocorrerá, consumindo parte da acidez da pirita pelos íons H^+ :

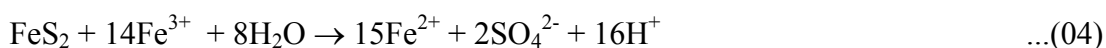


Esta reação ocorre abioticamente em valores de pH mais elevados (acima de 4,5) e diminui à medida que o pH decresce. Em valores de pH menores que 3,5 a oxidação do íon férrico (Fe^{3+}) somente em presença de oxigênio, passa a ser muito baixa. Entretanto, a reação pode ser acelerada pela ação de bactérias quimiolitotróficas acidófilas do gênero *Thiobacillus*, que catalisam a reação. Essas bactérias catalisam a reação 02, que pode ser acelerada em até 10^6 vezes.

Se o pH da solução é maior do que 3, o Fe^{3+} irá hidrolisar precipitando na forma de hidróxido e gerando acidez, conforme equação 03:



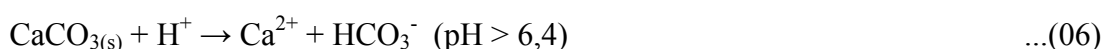
Ainda, o Fe^{3+} , gerado na reação 02, poderá oxidar a pirita (FeS_2) pela reação indireta:



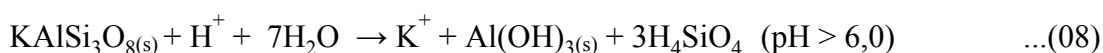
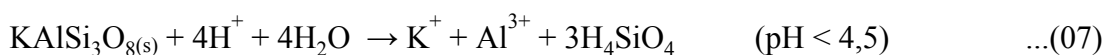
O Fe^{2+} resultante da reação será oxidado para Fe^{3+} pela reação 02 e estará novamente disponível para oxidar a pirita, entrando o fenômeno em um ciclo crescente conhecido como autocatálise. O ciclo permanece até que toda pirita acessível aos agentes de reação tenha sido consumida. O baixo pH da água aumenta a solubilização de metais. No caso da mineração de carvão, além do ferro, a drenagem ácida de minas apresenta valores significativos de Al, Mn e Zn. Pode também apresentar traços de Cu, Ni, Cr, Pb e outros metais.

2.3.2 Reações de neutralização da acidez

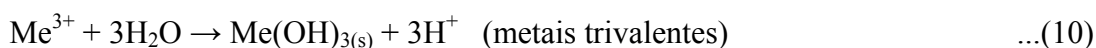
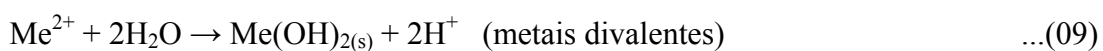
A presença de minerais consumidores de acidez, tais como carbonatos (calcita, aragonita, siderita e magnesita), aluminossilicatos (olivina, piroxênios, feldspatos, mica) usualmente coexistem com sulfetos. Estes minerais podem reagir com a acidez, neutralizando-a. A reação de neutralização da acidez por carbonato de cálcio é expressa pelas seguintes reações:



Da mesma maneira, aluminossilicados, tal como o feldspato de potássio, podem reagir da seguinte forma:



Durante as reações, o pH se eleva, proporcionando que os metais (Me) precipitem na forma de hidróxidos (equações 09 e 10). Adicionalmente, pode haver a precipitação de sulfato de cálcio (CaSO_4), caso seu produto de solubilidade seja excedido (equação 11).

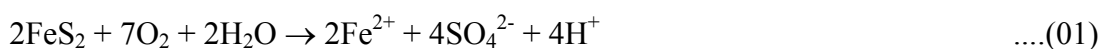


2.3.3 Estágios da geração de drenagem ácida

De acordo com Salomons (1995) e Kontopoulos (1998), o processo de geração de drenagem ácida pode ser sintetizado em três estágios:

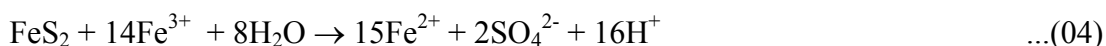
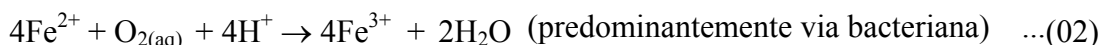
- Estágio 1 - pH neutro até pH 4,5

A oxidação da pirita ocorre abioticamente. Por causa da baixa concentração de Fe^{3+} , a oxidação indireta da pirita não é importante nesse estágio. O ácido produzido pode ser consumido pelas reações de neutralização com minerais básicos existentes no corpo do minério. Nesse pH, como a solubilidade do ferro é limitada, vai ocorrer a precipitação do hidróxido férrico. Uma vez que a alcalinidade é diminuída, o pH irá cair. As reações predominantes são:



- Estágio 2 - pH 4,5 até pH 2,5

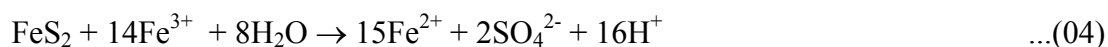
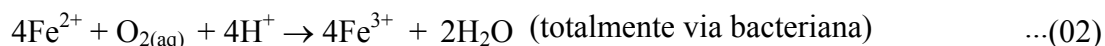
Como a oxidação abiótica diminui ao final do estágio 1, a oxidação bacteriana pelo *Thiobacillus ferrooxidans* (entre outras bactérias) se torna dominante, permitindo que as seguintes reações ocorram a alta velocidade:



A oxidação da pirita passa predominantemente do mecanismo direto para o mecanismo indireto. Em pH menor do que 3,0, há um aumento na solubilidade de Fe^{+3} , resultando na diminuição da precipitação do hidróxido férrico. Porém, ocorre um aumento na atividade do Fe^{+3} em solução, o que acelera mais o processo de oxidação indireta. O resultado do estágio 2 é a produção de uma água ácida com pH entre 4,5 e 2,5, concentração elevada de sulfato, acidez e ferro total. Porém a relação $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ ainda é baixa.

- Estágio 3 – pH inferior a 2

O processo ocorre predominantemente pelo mecanismo indireto. A oxidação do Fe^{+2} para Fe^{+3} é totalmente via ação bacteriana.



O resultado do estágio 3 é a produção de uma água ácida com pH menor que 2,5 bem como altas concentrações de sulfato, acidez, ferro total, relação $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ e metais dissolvidos.

2.4 Previsão da geração da drenagem ácida de mina

A previsão de ocorrência da drenagem ácida é uma informação importante à indústria de mineração. Segundo a EPA (1994), os objetivos de se fazer uma previsão da drenagem ácida são dois: determinar se um certo volume de resíduos de minas gerará ácido; e avaliar as características da drenagem. Os métodos que prevêm o potencial de geração ácida são classificados como estáticos ou cinéticos.

2.4.1 Ensaios estáticos

Os ensaios estáticos determinam o potencial de geração de acidez e o potencial de neutralização de acidez de uma amostra. O balanço entre estas duas grandezas (AP e NP) permite prever a geração de drenagem ácida.

Os ensaios estáticos podem ser conduzidos em curto espaço de tempo, requerem pouca quantidade de amostra e são relativamente baratos. Porém não levam em conta aspectos cinéticos. A tabela 03 apresenta de forma resumida os principais métodos estáticos: método de contabilização de ácidos e bases (*Acid Basic Accounting Method – ABA*), método de contabilização de ácidos e bases modificado (*Modified Acid Basic Accounting Method - ABA modificado*), teste inicial BC, potencial de produção alcalina: enxofre e balanço da produção ácida (EPA, 1994).

Tabela 03 - Resumo dos métodos de ensaios estáticos

ABA ¹	ABA Modificada ²	Teste inicial BC ³	Potencial de produção alcalina: S ⁴	Balço da produção ácida ²
DETERMINAÇÃO DA PRODUÇÃO ÁCIDA				
AP = 31,25 x S _{total}	AP = 31,25 x S _{sulfeto}	AP = 31,25 x S _{total}	S total usado como indicador.	H ₂ O ₂ para oxidar diretamente os sulfetos presentes na amostra.
DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL DE NEUTRALIZAÇÃO				
Amostra com granulometria 0,24mm.	Amostra com granulometria 0,24mm.	Amostra com granulometria 0,038mm.	Amostra com granulometria 0,023 mm.	Amostra com tamanho não definido.
Adiciona HCl conforme teste <i>fizz</i> , aquece, após titula com NaOH até pH 7.	Adiciona HCl como indicado no teste <i>fizz</i> , deixar reagir por 24 h em temperatura ambiente, após titula com NaOH até pH 8,3.	Titula a amostra até pH 3,4 com H ₂ SO ₄ .	Adiciona HCl 0,1N deixar reagir por 2 h à temperatura ambiente. Titular com NaOH até pH 4.	Ácido produzido pela oxidação de sulfeto de ferro. Titular até pH 7.
VANTAGENS				
Método simples. Pouco tempo para realização das análises. Não é necessário equipamento especial. Os resultados são de fácil interpretação. Muitas amostras podem ser testadas.			Método simples. Pouco tempo. Não necessita de equipamento especial.	
DESVANTAGENS				
Não relaciona à cinética Supõe liberação paralela ácida e alcalina. Se o AP e o NP estão próximos é difícil de interpretar. As diferenças no tamanho das partículas não são refletidas.			Interpretação moderada.	Reprodutibilidade limitada. Grau da oxidação dos sulfetos incerta.

¹Sobek et al. (1978); ²Coastech (1989); ³Duncan; Bruynesteyn (1979); ⁴Caruccio et al. (1981).

Fonte: Lapakko, 1993 apud EPA, 1994

Os ensaios estáticos predizem a geração de DAM comparando o potencial de acidificação (AP) com o potencial de neutralização (NP) dos materiais. O potencial de acidificação (AP) é determinado pelo produto do percentual de enxofre total (método ABA) ou do enxofre na forma de sulfeto (método ABA modificado) das amostras por um fator de conversão. O potencial de neutralização (NP) é uma medida da quantidade de carbonato suficiente para neutralizar o ácido (EPA, 1994).

O método mais aplicado para a previsão de geração da DAM é o método de contabilização de ácidos e bases.

O método ABA (tradicional) foi desenvolvido em 1974 para avaliar rejeitos de minas de carvão e foi modificado por Sobek et al. em 1978. O ABA é um teste estático que tem por objetivo determinar o balanço entre a produção de acidez e o consumo de acidez (neutralização) pelos constituintes minerais de uma amostra. O método ABA envolve o cálculo do potencial de geração de acidez (AP) a partir da medida da concentração do enxofre total da amostra. O potencial de neutralização é determinado por uma lixiviação a quente, a partir da quantidade de HCl necessária para consumir os minerais alcalinos a 90°C (NP). A determinação destes dois fatores permite calcular o potencial de neutralização líquido (NNP) e a razão do potencial de neutralização (NPR). Assim, os parâmetros avaliados no método ABA são:

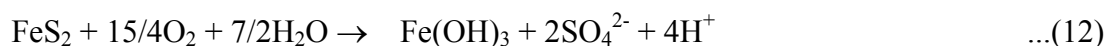
- a) **o potencial de acidificação (AP):** verifica se o material apresenta potencial de geração de acidez;
- b) **o potencial de neutralização (NP):** verifica se o material apresenta potencial de neutralização;
- c) **o potencial de neutralização líquido (NNP):** é determinado pela diferença entre o NP e AP ($NNP = NP - AP$). O NNP pode ser positivo ou negativo, sendo que valores de NNP menores que -20 (kg $CaCO_3/t$) indicam a formação de ácido; valores maiores do que $+20$ (kg $CaCO_3/t$) indicam que não haverá a formação de ácido e valores entre -20 e $+20$ (kg $CaCO_3/t$) apontam que é difícil prever o seu comportamento, sendo necessário outros ensaios para a confirmação;
- d) **a razão do potencial de neutralização (NPR):** é determinado pela razão entre o potencial de neutralização e o potencial de acidificação ($NPR = NP/AP$). De acordo com a tabela 04, a partir dos resultados da razão do potencial de neutralização pode-se determinar a geração ou não da DAM.

Tabela 04 – Critérios do método ABA para identificação do potencial de geração de acidez dos materiais (NPR)

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

Fonte: Kontopoulos (1998)

De acordo com Souza (2001), a suposição teórica para a determinação do potencial de acidificação é que todo o potencial gerador de ácido está presente como pirita (FeS_2), a qual é totalmente oxidada de acordo com a reação ideal descrita na equação 12. O potencial de neutralização (NP) é dada pela equação 14.



Uma vez que usualmente o potencial gerador de acidez (AP) é expresso em $\text{kg CaCO}_3/\text{t}$ de amostra, este pode ser calculado pela equação 13.

$$AP = \left(\frac{1000}{32} \right) \times \%S_{total} \quad \dots(13)$$

A base teórica para o cálculo do NP (Equação 14), onde 2 mol de H^+ podem ser neutralizados por 1 mol de CaCO_3 . Portanto, 1 mol de enxofre (S) é neutralizado pelo equivalente a 1 mol de CaCO_3 , ou seja, 1 grama de enxofre por 3,125 g de CaCO_3 .



O NP é determinado pelo consumo de ácido (HCl) adicionado à amostra. No método ABA (SOBEK et al., 1978; KONTOPOULOS, 1998) o HCl é adicionado à amostra, fervendo até o término da reação e a solução resultante é titulada com NaOH, com normalidade igual a

do ácido, até pH 7,0. O NP é expresso em kg CaCO₃/t de amostra. O NP pode ser calculado estequiometricamente a partir da concentração de carbonatos de acordo com a equação 15:

$$NP = (\text{HCl}_{\text{con.}} \cdot \text{g/g de amostra}) \times (50/36,5) \times 1000 \quad \dots(15)$$

Entretanto, observou-se que o método ABA tradicional apresenta uma tendência em superestimar a formação da DAM, pois o ABA tradicional reconhece somente as quantidades finais de acidez ou de alcalinidade que o rejeito produzirá. Uma variante do método ABA tradicional é o método ABA modificado, o qual emprega o valor de enxofre pirítico, para o cálculo do AP. Para o potencial de neutralização a digestão é feita com HCl, por um período de 24 horas, à temperatura ambiente, e após titulado com NaOH até pH 8,3, como mostra a tabela 03.

As estimativas do NP têm algumas controvérsias com base nos seguintes argumentos (EPA, 1994):

- a) o uso de ácidos fortes pode dissolver minerais que não iriam naturalmente reagir da mesma forma de modo a manter o pH das águas dentro de uma faixa de pH ambientalmente aceitável (>5,5, de acordo com EPA, 1994);
- b) a fervura do ácido incluiria os carbonatos de Mg e de Fe, superestimando o PN;
- c) hidróxidos de metais podem precipitar durante a titulação com NaOH, levando à subestimação do PN.

Observa-se que as taxas de reação da pirita e dos carbonatos não são determinados por nenhum destes métodos.

2.4.2 Ensaio cinéticos

Os ensaios cinéticos são empregados em resíduos da mineração de carvão e de sulfetos metálicos, para prever e caracterizar os efluentes gerados, em termos de acidez e alcalinidade do efluente, concentração de componentes inorgânicos e orgânicos.

Os ensaios cinéticos diferem dos estáticos por simularem as reações naturais de oxidação do local de estudo. Estes ensaios, quando comparados com os ensaios estáticos, usam grande quantidade de amostra e requerem muito tempo para sua realização. Os ensaios cinéticos mostram a taxa de oxidação de sulfetos e a formação de acidez, servindo como um indicativo para a DAM.

Na tabela 05 estão apresentados, de acordo com a EPA (1994), os principais ensaios cinéticos: células úmidas, extração em Soxhlet, testes em coluna, confirmação BC, reator em grupo e testes de campo.

Tabela 05 - Resumo dos métodos de ensaios cinéticos

CÉLULAS ÚMIDAS¹	EXTRAÇÃO EM SOXHLET^{2,3}	TESTES DE COLUNA⁴
Partícula de granulometria 2,38mm.	Tamanho da partícula não apresentada.	Tamanho da partícula variável.
200g de amostra exposta a ciclos semanais: 3 dias de ar seco, 3 dias de ar úmido e 1 dia de lixiviação com 200mL de água.	T = 70 °C ² ou T = 25 °C ³ Água passa através da amostra, é destilada e passada novamente (reciclo da água).	A amostra é lixiviada com volumes variados de água ou DAM, podendo haver o reciclo da solução.
VANTAGENS		
Exemplifica AP e NP bem; Aproxima as condições do campo e a taxa de acidez por unidade de amostra.	Simplex; Resultados em curto tempo; Avaliação da interação entre AP e NP.	Exemplifica AP e NP, mostra o efeito de diferentes tipos de amostras. Considera a variação temporal. Pode ser testada com diferentes granulações.
DESVANTAGENS		
Uso moderado, resultados levam um longo tempo e utiliza alguns equipamentos especiais. Grande número de dados gerados.	Uso moderado, e precisa de equipamento especial. Interpretação moderada. Relação com os processos naturais não claros	Interpretação difícil. Não é prático para grande número de amostras, pois geram muitos dados.
TESTE DE CONFIRMAÇÃO BC⁵	REATOR EM GRUPO⁶	TESTES DE CAMPO⁷
Partícula de granulometria 100 mesh.	Partícula de granulometria 200 mesh.	Partículas como encontradas no campo.
Adiciona-se solução contendo bactérias ativas até pH 2,5; T=35°C. E se o pH aumentar, a amostra não é produtora de acidez.	Amostra/água é agitada 200g/500mL.	800 a 1300 toneladas de pilhas de testes construídas em fluxo linear. Dados da qualidade da água coletados.
VANTAGENS		
Simplex de usar, pequeno custo, avalia o AP por lixiviamento biológico.	Capaz de examinar muitas amostras simultaneamente. Equipamento simples.	Uso do rejeito de mina atual sujeito às condições ambientais.
DESVANTAGENS		
Uso moderado; pois necessita de longo tempo de funcionamento e de equipamentos especiais. Difícil interpretação.	Sujeito á grandes erros amostrais e falta de precisão.	Construção inicial cara Demorada.

¹Sobek et al. (1978); ²Singleton; Lavkulich (1978); ³Sullivan; Sobek (1982); ⁴Bruynesteyn; Hackl (1982); Hood; Oertel (1984); ⁵Duncan; Walden (1975); ⁶Halbert et al. (1983); ⁷Edger; Lapakko (1985).

Os ensaios cinéticos podem ser usados para avaliar diferentes variáveis no processo de geração de acidez. Por exemplo, as amostras podem ser inoculadas com bactérias. Também pode haver a manipulação da temperatura ambiente, tamanho das partículas, controle de alguns mecanismos, como a neutralização, adicionando um resíduo alcalino. Estes ensaios são realizados para confirmar os ensaios estáticos e estimar a quantidade e o tempo em que ocorrerá a acidez. Os dados são examinados por mudança na qualidade da água através do tempo. Geralmente os ensaios cinéticos avaliam as mudanças no pH, sulfatos, acidez e metais presentes. Os dados dos ensaios cinéticos são usados para classificar estereis ou materiais de acordo com o seu potencial de geração de acidez.

Os objetivos dos ensaios cinéticos, conforme o Mend Program (1991 apud FARFAN et al., 2004), são os seguintes:

- a) fornecer a confirmação do potencial de DAM;
- b) avaliar as taxas de oxidação de enxofre e geração do ácido;
- c) determinar a relação, se existir, entre o início da DAM e o decréscimo do potencial de neutralização;
- d) determinar o efeito das bactérias;
- e) avaliar o grau de metais lixiviáveis e fornecer a indicação das concentrações de cátions/ânions, que se pode esperar nas drenagens ácidas;
- f) selecionar o teste para avaliar e gerenciar os resíduos, plantas e as respectivas estratégias de controle.

Apesar de não haver um método padronizado, o ensaio cinético mais utilizado em laboratório é o ensaio em células úmidas (KARGBO; HE, 2004). Os ensaios em células úmidas são realizados em recipientes fechados com aberturas para entrada e saída de ar, sendo ciclicamente injetado ar seco, ar úmido e após é realizada a lixiviação com água. De acordo com a norma D 5744 (ASTM, 1996), recomenda-se no mínimo vinte semanas, com ciclo de uma semana, composto por três dias de ar seco, três dias de ar úmido bombeado através de 1000 gramas de amostra com granulometria inferior a 6,30 mm, lixiviando no sétimo dia com 500 ou 1000 mL de água destilada.

Nos testes em colunas os ciclos secos e úmidos são criados pela adição de água e pelo tempo em que a coluna é deixada secar, o que pode durar poucos dias ou mais de uma semana (EPA, 1994; LAPAKKO, WHITE, 2000).

Os modelos que utilizam as colunas de lixiviação, conforme Garcia et al. (2005), são as mais indicadas, pois servem para monitorar a evolução da qualidade da água produzida nas lavagens do material analisado e para identificação de variações que ocorrem em função da

geração de ácido. Existem muitas possibilidades de desenvolvimento de experimentos de lixiviação utilizando os modelos de células ou colunas.

2.5 Controle da drenagem ácida de mina

O controle da drenagem ácida é um fator importante para prevenir a liberação de metais na forma dissolvida para o meio ambiente a partir de áreas de mineração em operação, abandonados ou pelos depósitos de rejeitos ativados ou desativados, tendo em vista a solubilidade de muitos metais em função do pH ácido.

Pastore e Miotto (2000) citam que as medidas de controle da drenagem ácida, sejam elas preventivas ou atenuadoras, exigem uma avaliação completa sobre a situação atual da mina, o conhecimento dos principais impactos ambientais causados pela atividade mineira e o domínio de técnicas adequadas para sua implementação.

Os métodos de controle de DAM estão sendo aprimorados. De acordo com Kontopoulos (1998), os métodos se classificam em três categorias: métodos preventivos, de controle da migração e remediação. Na tabela 06 é apresentado um resumo geral dos métodos aplicados. Pode-se dizer, que somente alguns destes métodos estão sendo atualmente aplicados no controle da DAM na mineração de carvão do Brasil.

Tabela 06 - Métodos de controle da drenagem ácida de minas

Métodos preventivos	<ul style="list-style-type: none"> - remoção/isolamento dos sulfetos; - exclusão de oxigênio por cobertura de água; - exclusão de oxigênio por cobertura seca; - aditivos alcalinos; - bactericidas.
Métodos de contenção	<ul style="list-style-type: none"> - prevenção do fluxo de água; - paredes reativas porosas; - disposição em estruturas de contenção.
Métodos de remediação	<p>Sistemas ativos:</p> <ul style="list-style-type: none"> - neutralização e precipitação (hidróxidos ou sulfetos); - adsorção/troca iônica; - osmose reversa; - eletro-diálise. <p>Sistemas passivos:</p> <ul style="list-style-type: none"> - filtro aeróbio de calcáreo; - dreno anóxico de calcáreo; - barreira permeável reativa; - <i>wetlands</i>; - reator de fluxo vertical.

Fonte: Kontopoulos (1998)

Nos métodos preventivos, o objetivo é cessar ou reduzir drasticamente a taxa de acidificação. Isso pode ser feito reduzindo o contato dos sulfetos com a água e/ou oxigênio, eliminando as bactérias responsáveis pela catalisação das reações ou controlando outros fatores que influenciam as reações (KONTOPOULOS, 1998).

Os métodos de contenção têm a função de evitar ou ao menos reduzir a emissão de DAM para o meio ambiente. Sabe-se que muitas vezes esta emissão não pode ser evitada, mas pode ser minimizada (KONTOPOULOS, 1998).

Os métodos de remediação consistem em coletar e tratar a drenagem ácida de mina; podem ser ativos ou passivos. Os métodos ativos são aqueles que requerem uma dosagem contínua de reagentes químicos e/ou um alto controle operacional de equipamentos, demandando em uma infraestrutura para manter as operações necessárias. Os sistemas de tratamento passivo de DAM são aqueles que dispensam a contínua adição de reagentes, apresentando condições de operações mais fáceis (SKOUSEN et al., 1990; KONTOPOULOS, 1998).

No método ativo de remediação, o tratamento mais utilizado baseia-se na neutralização da DAM, remoção da acidez e precipitação dos metais na forma de hidróxidos. Quando a qualidade final do efluente não for satisfatória, poderão ser utilizados métodos complementares tais como adsorção ou troca iônica (RUBIO et al., 2002). Os métodos passivos envolvem a descontaminação da DAM em banhados construídos (*Wetlands*), técnica que vem sendo crescentemente utilizada nos últimos anos como uma alternativa técnica com relação aos processos convencionais (TYRREL et al., 1997), embora sejam eficientes somente no tratamento de efluentes com cargas reduzidas de contaminantes.

Este trabalho enquadra-se na aplicação de um método preventivo, especificamente o de aditivos alcalinos, que será visto em maior detalhe a seguir. Detalhes dos outros métodos de controle da DAM podem ser vistos em Kleinmann e Erickron (1983), Skousen e Ziemkiewicz (1996), Skousen et al. (1998), Simms e Yanful (1999), Rose et al. (2003) entre outros.

2.6 Prevenção da drenagem ácida de mina por aditivos alcalinos

Estudos realizados por Skousen et al. (1998) indicam que certos tipos de aditivos alcalinos podem controlar a DAM. O controle pode ser dividido em diversas categorias, incluindo:

- a) mistura com material potencialmente produtor de ácido para neutralizar, retardar ou, em alguns casos, prevenir a oxidação da pirita;
- b) incorporado como camadas estratificadas em intervalos específicos com o rejeito;
- c) aplicado como valas ou funis, para criar um canal condutor de águas subterrâneas através da mina a ser recuperada;
- d) aplicado perto das superfícies para aumentar o crescimento de plantas e criar uma umidade que será carregada para as camadas mais profundas do solo;
- e) aplicado como uma capa química para criar terra não cultivada (seja na superfície ou no chão da mina).

Quando o material alcalino é misturado ou incorporado em camadas estratificadas, especialmente em minas de carvão, o critério de mistura é dado pelo método *Acid Base Accounting* (ABA) para estimar a quantidade necessária de alcalinidade para neutralização do rejeito de carvão. O ABA não leva em consideração a cinética de liberação e considera que toda pirita é oxidada. Precisamente, por esta razão, análises de carga antes da exploração das minas são cruciais no desenvolvimento de planos para mineração e programas de adição alcalina em áreas geradoras de DAM.

Quando problemas ácidos são identificados, o melhor é gerar uma estratégia de controle de custos efetivo durante o planejamento da mina. Erros na previsão da qualidade da água são geradas por amostragem não representativas e análises errôneas do material (SKOUSEN et al., 1998). Estudos realizados por Shueck (1990), por exemplo, relatam que a geração de DAM da superfície de uma mina, localizada na Pennsylvania, resultaram do rejeito enterrado e de poços de limpeza que não possuíam um agente alcalino para neutralizar a matriz do rejeito identificado pelo ABA. De acordo com o referido autor, se não há alcalinidade suficiente disponível no solo, fontes externas de alcalinidade devem ser importadas.

Dentre os aditivos alcalinos, os mais utilizados para a neutralização da DAM são o óxido de cálcio (CaO), hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 , hidróxido de sódio (NaOH), carbonato de cálcio (CaCO_3), carbonato de sódio (NaCO_2) ou uma combinação destes reagentes (EPA, 1994).

O uso de CaCO_3 como corretivo da acidez produzida, baseia-se no efeito neutralizante dos carbonatos, tamponando o pH na faixa alcalina, sendo que a cinética de oxidação da pirita também pode ser afetada. A neutralização da acidez ocorre de acordo com as reações 16 e 17:



Além de produzir alcalinidade, o CaCO_3 parece afetar a estabilidade da pirita. Caruccio e Geidel (1995) relatam que os materiais que contém calcário podem inibir a oxidação da pirita. Também Evangelou e Zhang (1995) demonstram que, sob determinadas condições, pode haver a precipitação de hidróxidos férricos sobre a superfície dos cristais da pirita. Supõe-se que esse fenômeno de encapsulação dos cristais seja responsável pela estabilização do sulfeto, diminuindo, de maneira considerável, a taxa de oxidação da pirita. Kontopoulos et al. (1996) em seu estudo de previsão, prevenção e remediação da DAM, sugere o CaO e o CaCO_3 , como as melhores opções para a neutralização da acidez.

Segundo Doye e Duchesne (2003), a adição de materiais alcalinos poderá aumentar o pH, reduzindo a proliferação de bactérias, fixando metais e reduzindo a atividade do Fe^{3+} via precipitação de hidróxidos de ferro.

Para minimizar a geração de acidez nas pilhas de resíduos de mineração, as alternativas normalmente utilizadas têm sido as chamadas coberturas úmidas e coberturas secas. A cobertura úmida consiste no cobrimento da área do depósito com água e, a cobertura seca, no cobrimento da área do depósito com camadas de solo. Em ambos os casos, o objetivo é minimizar a entrada de oxigênio para dentro do material reativo, minimizando assim o processo gerador de acidez. No caso das coberturas secas, elas têm também o objetivo de minimizar a entrada de água. Seu desempenho depende fortemente dos materiais utilizados e das condições climáticas. Um tipo de cobertura seca que vem sendo sugerido para climas úmidos é o que utiliza o princípio de barreira capilar, ela impede a passagem de oxigênio e água para o rejeito de mineração e, ao mesmo tempo, é capaz de manter um elevado grau de saturação no seu interior, mesmo durante o período seco (KONTOPOULOS, 1998).

Atualmente, vem sendo estudado o uso de cinzas de termoelétricas como resíduos alcalinos, pois anualmente, cerca de um milhão e setecentas mil toneladas de cinzas de carvão, provenientes das usinas termelétricas, são produzidas em todo o Brasil. A cinza em geral tem um NP entre 20 a 40 % (SKOUSEN et al., 1998). Além disso, como só 30 % delas são aproveitadas para a fabricação de cimento e fertilizantes, grandes quantidades de cinzas acabam sendo levadas para a água (ANDRADE, 1990). De acordo com o processo de queima do carvão, as cinzas podem ser de dois tipos: cinza de fundo e cinza leve.

A **cinza de fundo** (*botton ash*, cinza pesada ou cinza úmida) são cinzas mais pesadas e de granulometria média, que caem para o fundo das fornalhas de queima de carvão

pulverizado ou de leito fluidizado, podendo ser retiradas secas ou através de um fluxo de água. Geralmente contém teores de carbono/material orgânico não queimados de 1 a 5 %.

A **cinza leve** (*fly ash* ou cinza volante) são as cinzas constituídas de partículas muito finas, todas abaixo de 0,15 mm e com altos teores de frações menores que 0,05 mm (ANDRADE, 1990). Este é o resíduo da combustão do carvão que entra no fluxo do gás da chaminé, podendo ser coletado nos precipitadores eletrostáticos ou em filtros mecânicos, ou ainda, serem exaladas para a atmosfera exterior. A cinza leve é constituída tanto de fases amorfas como cristalinas. É geralmente composta por aluminossilicatos formados por Al, Si, Ca, K e Na.

Tanto a cinza leve quanto a cinza de fundo, ao serem comparadas com o carvão que as originou, contêm todos os elementos presentes no mesmo. Com a combustão do carvão os elementos que possuem afinidade geoquímica com matéria orgânica e sulfetos são geralmente volatizados, de acordo com a concentração de elementos voláteis e da tecnologia de combustão (temperatura, tempo de residência, forma de geração de cinza, tipo de queimador, etc.).

Contudo, durante o resfriamento dos gases da combustão, muitos elementos podem ser condensados sobre a superfície das partículas de cinza, devido a sua alta energia e a grande área superficial destas partículas (QUEROL et al., 1995). Muitos elementos traços nas cinzas (As, B, Ca, Mo, S, Se e Sr) são concentrados nas partículas de tamanho menores.

Os carvões do Rio Grande do Sul, como apresentam um teor médio de cinzas muito elevado (em média 51%), produzem uma quantidade de cinzas muito grande (CIC, 1980). Em outros países, o espectro de utilização da cinza é muito mais abrangente, constituindo-se em excelentes materiais de construção (JABLONSKI, 1990).

Conforme Borma et al. (1998), em algumas minerações do Rio Grande do Sul, a cinza de fundo e a cinza volante retornam da termoelétrica para serem dispostas nas cavas da mina. Ao serem recobertas com material gerador de acidez, comprometem ainda mais a qualidade da água que atravessa os depósitos. Sabe-se que a utilização de cinza úmida da cobertura de depósito de rejeitos de carvão, é feita de forma aleatória, não havendo testes estáticos para prever a quantidade de acidez produzida pelos rejeitos e nem o seu potencial de neutralização, para estimar uma proporção rejeito/cinza de forma que haja de fato a neutralização. Também não se sabe da existência de ensaios cinéticos para previsão da geração de acidez dos rejeitos de carvão no Rio Grande do Sul.

Um outro resíduo, sugerido, como aditivo alcalino são as **escórias** de siderúrgicas. Sabe-se que a escória tem um grande potencial para a produção de alcalinidade. Conforme

Skousen et al. (1998) possui um NP de 40 a 95 %. Simmons et al. (2002) estudaram a aplicação de escória no tratamento da drenagem ácida; o tratamento baseou-se na construção de um leito lixiviador calcário/escória que tratou a acidez provocada pela DAM sem causar nenhum aumento prejudicial nas concentrações de metais no fluxo receptor desta drenagem.

2.7 Parâmetros de controle da drenagem ácida de mina

Os parâmetros comumente considerados importantes para serem analisados no lixiviado da DAM de carvão são: pH, potencial redox, acidez, alcalinidade, ferro, alumínio, manganês, zinco, condutividade e sulfato. Algumas considerações sobre estes parâmetros de qualidade da água são a seguir tecidas:

- a) **pH**: o produto da lixiviação dos rejeitos modifica o pH natural dos corpos d'água, geralmente compreendidos entre 4,5 e 8,5, para valores da ordem de 2 e 3, devido a formação de ácido (PASTORE; MIOTO, 2000). O baixo pH da água e as elevadas concentrações de sulfato e metais são as conseqüências das drenagens dos efluentes dos lavadores de carvão e da disposição de rejeitos. O baixo pH das águas nas áreas de mineração de carvão liberam elementos tóxicos que ficam dissolvidos, aumentando os riscos para os seres vivos;
- b) **potencial redox**: é um método empregado para descrever a tendência de uma substância de reagir com outra, adicionalmente às constantes de equilíbrio e à energia livre, sendo utilizado somente para processos envolvendo reações de oxidação ou redução. A reatividade e mobilidade de elementos dependem da condição de oxi-redução do meio, sendo possível utilizar os potenciais de oxidação para abordar as reações químicas envolvidas em um meio aquoso. Por exemplo, o enxofre dissolvido, pode apresentar-se na forma sulfato em condições oxidantes ou na forma ácido sulfídrico em condições redutoras. Segundo a equação de Nernst quanto mais alto for o pH, mais baixo será o potencial redox, e vice-versa;
- c) **acidez**: é a capacidade, em termos quantitativos, do meio aquoso reagir com íons OH^- . A água resultante da lixiviação de rejeitos piritosos se caracteriza por possuir acidez elevada e metais dissolvidos;
- d) **alcalinidade**: é a capacidade para neutralizar H^+ . Embora toda água tenha alguma alcalinidade, águas muito ácidas, exceto em casos de poluição severa,

não são encontradas com frequência na natureza. Nas drenagens ácida de minas, toda a alcalinidade da água foi consumida;

- e) **ferro**: é o principal metal presente na DAM, originado diretamente da oxidação da pirita. Pode estar presente na forma Fe^{+2} e/ou Fe^{+3} . O Fe^{+3} confere à água uma forte coloração, que varia de amarela a marrom. O Fe^{+3} é um forte oxidante e, como tal, provoca a dissolução de vários minerais. A hidrólise do ferro permite a precipitação do hidróxido de ferro na forma de um lodo alaranjado que cobre a superfície do substrato;
- f) **alumínio**: também está presente em altas concentrações na DAM. Em concentração acima de 0,5 mg/L, em efluente com pH abaixo de 5,5, pode ser tóxico a peixes e macroinvertebrados. Os hidróxidos de alumínio precipitados são gelatinosos, possuindo uma elevada área superficial, carregada negativamente. Por isso, esses hidróxidos metálicos possuem elevadíssima capacidade de adsorver outros íons metálicos e ânions sobre sua superfície. Conseqüentemente, um benefício adicional das reações de oxidação e hidrólise é que elas resultam na retenção de outros metais por adsorção;
- g) **manganês**: ocorre principalmente na forma de dióxido de manganês, o qual é muito insolúvel em água contendo CO_2 . Em condições redutoras, o óxido de manganês é reduzido do estado Mn^{4+} para Mn^{2+} . A água para abastecimento público e industrial com excesso de manganês, confere gosto desagradável, deposição sobre alimentos, manchas em roupas, redução da capacidade de abastecimento e descoloração de objetos de porcelana;
- h) **zinco**: presente em concentrações menores que o ferro e o alumínio nas DAM de minas de carvão. Tem facilidade de formar compostos de baixa solubilidade, como hidróxidos, carbonatos e sulfetos. A água com alta concentração de zinco tem uma aparência leitosa e produz um sabor metálico ou adstringente quando aquecida. O zinco, por ser um elemento essencial para o ser humano, só se torna prejudicial à saúde quando ingerido em concentrações muito altas, o que é extremamente raro. Neste caso, pode acumular-se em outros tecidos do organismo humano; mas isso só ocorre quando as taxas de ingestão diária são elevadas;
- i) **condutividade**: parâmetro empregado no monitoramento da qualidade da água, porque pode ser correlacionado com o teor de sólidos dissolvidos, medindo a habilidade de uma solução aquosa em conduzir uma corrente elétrica. Ela está

relacionada a presença, a concentração, a mobilidade e a valência dos íons presentes, especialmente íons inorgânicos, e depende da temperatura da amostra. Para medidas realizadas em temperatura diferente de 25 °C, deve-se utilizar fatores de correção. Quanto mais puro um corpo hídrico, maior sua resistência à corrente elétrica, a qual é refletida por um baixo valor de condutividade;

- j) **sulfato**: o sulfato é proveniente fundamentalmente da oxidação da pirita. Os íons sulfato, nas águas de abastecimento públicos, devem ser controlados, pois quando presentes em quantidade elevada têm efeito laxativo. Quando presentes em águas residuárias são responsáveis, indiretamente, por problemas de odor e corrosão, devido à formação de gás sulfídrico, pela sua redução por bactérias em condições anaeróbicas.

A resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA 357, 2005) e a Portaria 05/89 (SSMA 01, 1989) estabelecem os parâmetros para lançamento de efluentes para o corpo receptor. Para os parâmetros acima mencionados, a resolução CONAMA 357 (2005) estabelece que o valor do pH para o lançamento de efluentes no corpo receptor, deve situar-se entre 5 e 9 unidades. Para os metais, a concentração máxima é: ferro 15,0 mg/L, alumínio 0,2 mg/L, zinco 5,0 mg/L e manganês 1,0 mg/L.

2.8 Considerações sobre a exploração de carvão no Rio Grande do Sul

As mineradoras que atuam no Rio Grande do Sul são: a Companhia Riograndense de Mineração (CRM), a Copelmi Mineração Ltda. e a Carbonífera Palermo Ltda., com respectivamente 24 %, 20 % e 1 % da produção brasileira de ROM e 38,6 %, 18 % e 1 % da produção de carvão energético (DNPM, 2001). As principais jazidas de carvão do Sul do Brasil, estão apresentadas no mapa da figura 02.



Figura 02: Mapa de localização das jazidas de carvão no Rio Grande do Sul.

Fonte: Monteiro (2004)

O carvão produzido no Brasil é de qualidade relativamente baixa, tendo um poder calorífico variando de 3700 a 4500 kcal (quando comparado com as 6400 a 6700 kcal dos carvões da Polônia e dos EUA, respectivamente). O carvão brasileiro possui altos teores de cinzas, entre 47 % e 58 %, e valores de enxofre que variam de 1,0 % e 4,7 %. A figura 03 ilustra a forma das camadas em algumas jazidas brasileiras (BRASIL, 1972 apud CPRM, 2007).

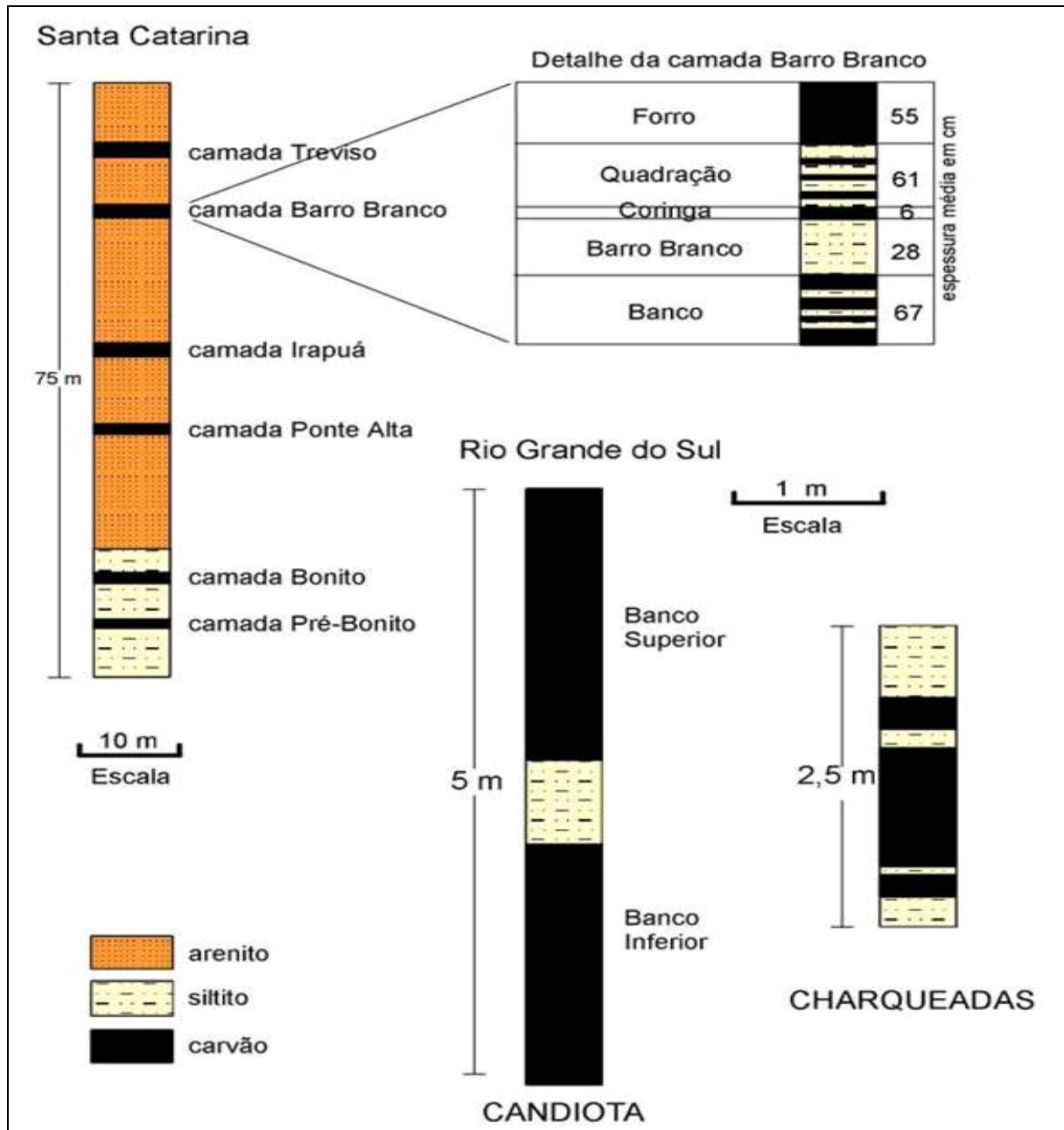


Figura 03: Principais camadas de carvão no Rio Grande do Sul.

Fonte: Adaptado de Brasil (1972) apud CPRM (2007)

Jablonski (1990), em seu estudo sobre o carvão do Rio Grande do Sul, conclui que os carvões gaúchos possuem elevados teores de cinzas, alguns dos quais de difícil beneficiamento e com teor de enxofre variável. Não possuem propriedades coqueificantes, mas podem ser utilizados no processo de transformação, tais como gaseificação e carbonificação à baixa temperatura. Conforme Göthe (1989), o teor de enxofre piritoso nos carvões brutos brasileiros cresce do sul para o norte, com cerca de 1 % no Rio Grande do Sul, atingindo de 3 a 8 % em Santa Catarina, e até 9-10 % no Paraná. A tabela 07 apresenta as características dos carvões das minas de Candiota, Charqueadas, Leão e Recreio (CIC, 1980).

Tabela 07 - Umidade de equilíbrio, análise imediata, análise elementar e poder calorífico das amostras de carvão da mina de Candiota, Charqueadas, Leão e Recreio

Análises	Análise imediata		Análise elementar						Poder calorífico		
	Umidade de equilíbrio (%)	Umidade higroscópica (%)	Carbono fixo - b.s.* (%)	Cinzas - b.s. (%)	Carbono - b.s. (%)	Hidrogênio - b.s. (%)	Nitrogênio - b.s. (%)	Enxofre - b.s. (%)	Oxigênio + halogênios - b.s. (%)	Superior - b.s. (cal/g)	Inferior - b.s. (cal/g)
Minas – Camadas											
Candiota: Camada superior	16,8	3,1	22,5	51,7	34,3	2,7	0,5	1,6	9,2	3208	3068
Candiota: Camada inferior	18,8	4,7	22,1	50,1	34,9	2,8	0,7	2,0	9,5	3416	3272
Charqueadas: Camada I ₁ F	9,3	6,5	19,3	59,2	29,3	2,2	0,5	0,4	8,4	2677	2564
Leão: Camada inferior	13,6	10,7	24,6	46,0	38,8	2,7	0,6	1,7	10,2	3826	3687
Recreio: Camada superior	11,5	9,8	24,9	46,7	38,7	2,9	0,6	2,6	8,5	3719	3570
Recreio: Camada inferior	13,1	8,4	22,2	52,8	34,3	2,7	0,6	2,0	7,6	3245	3106

*b.s. – base seca

Fonte: CIENTEC (adaptado CIC, 1980)

No Rio Grande do Sul, os recursos conhecidos de carvão são próximos a 25.10^8 toneladas. Destas, destaca-se a jazida de Candiota, que é a principal jazida carbonífera brasileira. A jazida de Candiota possui camadas de carvão de alta espessura e grande continuidade com pequena cobertura de estéril, o que proporciona uma lavra em larga escala de alta rentabilidade (GOMES et al., 1998). A principal camada tem cerca de 4,5 m de espessura em média, com até 50 m de cobertura. As jazidas da região do Baixo Jacuí, na parte central do Rio Grande do Sul, são as seguintes: São Sepé, Capané, Iruí, Pântano Grande, Leão, Sul do Leão, Água Boa, Faxinal, Arroio dos Ratos e Charqueadas. Segundo Gomes et al. (1998), são jazidas de camadas carboníferas finas (aproximadamente 1,5 m em média nas áreas consideradas mineráveis) e irregulares, que tem sido minerada em subsolo e a céu-aberto.

Atualmente, 85 % do carvão utilizado no Brasil é consumido na produção de termoelectricidade, 6 % na indústria cimenteira, 4 % na indústria de papel celulose e os restantes 5 % nas indústrias de cerâmica, de alimentos e secagem de grãos. Portanto, o carvão pode ser utilizado em diversos fins, como: fabricação de coque, indústria carbonífera e petroquímica, farmacêutica, de celulose, de cimento, geração de energia, entre outros, sendo que no Rio Grande do Sul o carvão é utilizado basicamente para produção de energia (CETEM, 2001).

Entretanto, sabe-se que as etapas de extração e beneficiamento do carvão, bem como a sua combustão, são acompanhados de risco ambiental em decorrência da grande quantidade de cinza produzida, emissão de poluentes sólidos, líquidos e gasosos (ZANELLA, 1988 apud SOARES et al., 2006). De uma maneira geral, pode-se afirmar que de cada tonelada métrica extraída, apenas 350 kg de carvão é recuperado comercialmente, enquanto que os restantes terminam como rejeitos.

Os problemas ambientais relativos à mineração de carvão têm sido abordados por Göthe (1989); CIC (1980); Peralba e Caramão (1990); Pires e Teixeira (1992); Féris et al. (2001); Farfan et al. (2004) e Soares et al. (2006). Nestes trabalhos os principais aspectos levados em conta são a caracterização dos carvões do RS, referido-se à importância de conhecer a distribuição e estrutura dos compostos, pois estes oferecem informações sobre as condições ambientais de formação de sedimentos, assim como seu *rank*, o que permite uma correlação direta entre a estrutura química dos compostos e dados geoquímicos.

Os rejeitos de carvão no Rio Grande do Sul apresentam valores de enxofre que variam de 1 a 5,5 % conforme estudo realizado por Monteiro (2004). Mas outros autores, como Féris et al. (2001), encontraram teores de enxofre de 6,7 % no rejeito de carvão da Mina do Recreio. A questão da drenagem ácida de minas não apresenta o mesmo problema crônico do Estado de Santa Catarina. Isso se deve ao bom manejo das operações de lavra e disposição de estéreis realizadas no Estado. Entretanto, problemas locais ocorrem dentro das regiões de influência das minas e antigos depósitos de rejeito.

Deve-se ressaltar que poucos estudos têm sido realizados no sentido de caracterizar o comportamento dos rejeitos de carvão na formação da Drenagem Ácida de Minas. Entre estes, pode-se citar o trabalho de Soares et al. (2006), que realizou testes de lixiviação em colunas com materiais da mina de Candiota, no Rio Grande do Sul. Os materiais utilizados foram rejeitos de carvão, cinzas, argilas e areias. Os experimentos levaram em conta combinações dos materiais e calagem, para evitar a diminuição do pH da água de lixiviação.

Entretanto, o uso de critérios internacionais baseados em ensaios estáticos e cinéticos não tem sido empregados na previsão e controle da drenagem ácida de minas na mineração de carvão do Rio Grande do Sul. Desta forma, o presente trabalho visa contribuir nesse sentido, em um estudo aplicado a um rejeito de carvão gerado na Mina do Recreio (Leão-Butiá), típico da região de exploração de carvão da região do Baixo Jacuí.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais empregados no desenvolvimento da pesquisa, entre os quais resíduos, equipamentos e reagentes. A seguir é descrita a metodologia utilizada nos ensaios estáticos e cinéticos bem como nas análises químicas dos materiais sólidos e líquidos lixiviados.

3.1 Materiais

Os resíduos empregados no presente trabalho (rejeitos de carvão, cinzas de termoelétrica e escória de aciaria), equipamentos e reagentes estão a seguir detalhados:

3.1.1 Resíduos

A amostra de rejeito de carvão foi proveniente da Mina do Recreio, explorada pela Copelmi Mineração Ltda. A amostra é oriunda do rejeito do beneficiamento do carvão retirado do bloco Busato, beneficiado por jigagem.

Os resíduos alcalinos estudados foram: cinza leve e cinza de fundo da Termoelétrica Charqueadas, da Tractebel (Charqueadas, RS); cinza leve e cinza de fundo da Usina Termelétrica Presidente Médici - Candiota II, da CGTEE (Candiota, RS); cinza leve e cinza de fundo da Usina Termelétrica São Jerônimo, da CGTEE (São Jerônimo, RS); escória de aciaria elétrica do forno de fusão da Gerdau-Siderúrgica Riograndense (Sapucaia, RS) e escória do forno panela da Gerdau Siderúrgica Riograndense (Sapucaia, RS).

As coletas foram feitas nas datas listadas na tabela 08, seguindo os procedimentos de coleta das Empresas. Tais amostras foram levadas ao Laboratório de Estudos Ambientais para a Metalurgia (LEAmet), no Centro de Tecnologia (CT) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), para realização das operações de secagem, quarteamento e cominuição.

As amostras de rejeito de carvão e escórias, que vieram de forma granulada, foram cominuídas em um britador de mandíbulas e peneiradas para que a granulometria ficasse inferior a 2,54 cm para aplicação nos ensaios cinéticos. Para os ensaios estáticos e análise imediata, os materiais foram moídos em um moinho de bolas para granulometria inferior a 0,25 mm (60 mesh). As cinzas de termoelétrica, tanto a leve como de fundo, foram somente

destorroadas, pois apresentam-se originalmente com granulometria inferior a 0,15 mm (100 mesh).

Tabela 08 – Identificação das amostras analisadas

Material analisado	Procedência	Localização	Data da coleta
Rejeito de carvão	Mina Recreio	Butiá	26/04/06
Cinza leve de termoelétrica	Tractebel	Charqueadas	15/03/06
Cinza úmida de termoelétrica	Tractebel	Charqueadas	15/03/06
Cinza leve de termoelétrica	CGTEE	São Jerônimo	27/04/06
Cinza úmida de termoelétrica	CGTEE	São Jerônimo	27/04/06
Cinza leve de termoelétrica	CGTEE	Candiota	10/06/06
Cinza úmida de termoelétrica	CGTEE	Candiota	10/06/06
Escória do forno de fusão	Siderúrgica Riograndense	Sapucaia	02/05/06
Escória do forno panela	Siderúrgica Riograndense	Sapucaia	02/05/06

3.1.2 Equipamentos

Os equipamentos empregados neste trabalho foram os seguintes:

- a) agitador magnético Fisatom, modelo 752A;
- b) analisador de enxofre Leco, modelo SC 457;
- c) analisador de CHN Leco, modelo CHN 600;
- d) bomba calorimétrica isoperibol Parr, modelo 1281;
- e) balança eletrônica Leco, modelo Leco 250;
- f) britador de mandíbulas Plangg S.A., modelo J58;
- g) chapa de aquecimento Quimis, modelo Q313-11;
- h) condutivímetro Conductometer, modelo Handy Lab LF1;
- i) espectrômetro de absorção atômica Varian, modelo AA1275;
- j) estufa Quimis, modelo Q. 318-24;
- k) moinho de bolas Eberle S.A., modelo S71A6;
- l) mufla Fable-Primar, modelo 219;
- m) vibrador de peneira Plangg S.A.;
- n) pHmetro digital Digimed, modelo DMPH-2, com eletrodo DME-CV1;
- o) turbidímetro Sivilab, modelo TB 1000.

3.1.3 Reagentes

Os reagentes empregados neste trabalho para realização das soluções foram:

- a) ácido clorídrico, marca Merck, P.A;

- b) ácido fosfórico, marca Synth, P.A.;
- c) ácido nítrico, marca Nuclear, P.A.;
- d) ácido sulfúrico, marca Fmaia, P.A.;
- e) água oxigenada, marca Merck, P.A.;
- f) água de bromo, marca Top Glass, P.A.;
- g) álcool etílico, marca Ecibra, P.A.;
- h) carbonato de sódio, marca Synth, P.A.;
- i) cloreto de bário, marca Vetec, P.A.;
- j) cloreto de estanho II, marca Nuclear, P.A.;
- k) cloreto de mercúrio, marca Nuclear, P.A.;
- l) cloreto de sódio, marca Nuclear, P.A.;
- m) dicromato de potássio, marca Nuclear, P.A.;
- n) difenilaminosulfonato de sódio, marca Synth, P.A.;
- o) glicerol, marca Merck, P.A. , P.A.;
- p) hidróxido de amônio, marca Fmaia, P.A.;
- q) hidróxido de sódio, marca Nuclear, P.A.;
- r) metilorange, marca Reagen;
- s) óxido de magnésio, marca Vetec, P.A.;
- t) sulfato de potássio, marca Reagen, P.A..

3.2 Metodologia

A metodologia do trabalho foi dividida nas seguintes etapas: análises do rejeito de carvão, pH em pasta, ensaios estáticos de contabilização de ácidos e bases, ensaios cinéticos em células úmidas e análises químicas dos lixiviados.

3.2.1 Análise do rejeito de carvão

A análise imediata do rejeito de carvão foi realizada baseado no poder calorífico superior, teor de cinzas, matéria volátil, enxofre total, enxofre pirítico, enxofre sulfático, enxofre orgânico, carbono, hidrogênio e nitrogênio. As análises foram todas realizadas no LEAmet/UFRGS, com exceção do poder calorífico superior e CHN, que foram realizadas na Cientec.

O poder calorífico superior foi determinado em bomba calorimétrica seguindo a metodologia D 5865 (ASTM, 2004). A análise de cinzas foi realizada pela queima de 1,0 grama de carvão, por 1 hora, a 800 °C em mufla, conforme NBR 8289 (ABNT, 1983). A matéria volátil foi determinada pela queima de 1,0 grama de amostra, por 5 minutos, a 950 °C, em mufla, seguindo a norma NBR 8290 (ABNT, 1983). Os valores obtidos foram corrigidos em relação ao teor de umidade, cujo procedimento consiste na secagem de 1,0 g de amostra a 110°C, conforme a norma NBR 8293 (ABNT, 1983).

O enxofre total foi analisado via instrumental, pelo equipamento LECO SC 457. As formas de enxofre sulfático e pirítico foram determinadas por procedimentos titulométricos, normatizados pela ISO 157-1996 (*Hard Coal – determination of forms of sulfur*). O teor de enxofre sulfático da amostra foi obtido pela sua extração em solução diluída de ácido clorídrico, uma vez que as formas orgânica e pirítica são insolúveis, não reagindo com o diluente. Posteriormente, o enxofre pirítico foi determinado pela sua extração em solução de ácido nítrico diluído, sendo feita a determinação pela quantidade de ferro presente na pirita (FeS₂). A forma orgânica do enxofre foi determinada por diferença, por subtração do enxofre sulfático e pirítico do teor de enxofre total, de acordo com a equação 18.

$$\% S_{\text{Orgânico}} = \% S_{\text{Total}} - \% S_{\text{SO}_4} - \% S_{\text{Pirítico}} \quad \dots(18)$$

Todas as análises foram realizadas em triplicata.

3.2.2 Ensaio preliminares – pH em pasta

O ensaio estático em pasta foi realizado adotando uma relação rejeito: água de 1:1. Foi realizado preparando-se 15,0 g de amostra com 15 mL de água destilada, para formar uma pasta de consistência moderada. A etapa seguinte foi a leitura do pH das amostras, após o pHmetro ter sido calibrado com soluções padrões. O procedimento para obter os valores do pH consistiu em introduzir o eletrodo e agitar a pasta cuidadosamente para obter um bom contato entre a amostra preparada e o eletrodo.

3.2.3 Ensaio estáticos de contabilização de ácidos e bases

Os ensaios estáticos foram realizados pelo método de contabilização de ácidos e bases, tanto pelo método tradicional como o modificado. O objetivo foi determinar o balanço

entre a produção de acidez e consumo de acidez (neutralização), pelos componentes minerais da amostra (SOBEK et al, 1978; EPA, 1994).

Para o **método ABA** a determinação do AP foi realizada a partir da análise de enxofre total, realizada via instrumental no equipamento LECO SC 457. O cálculo foi realizado pela seguinte equação:

$$AP = \left(\frac{1000}{32} \right) \times \%S_{total} \quad \dots(13)$$

Para a determinação do NP, inicialmente procedeu-se um teste *fizz*, que teve por finalidade definir o volume e a concentração (normalidade) de ácido clorídrico empregado na análise. O desenvolvimento deste teste é o seguinte: 2 gotas de HCl 25 % é adicionado em 0,5 g de amostra. O objetivo da adição do ácido é verificar a presença de carbonatos na amostra, o qual pode ser reconhecido pelo borbulhamento ou pelo som efervescente (*fizz*). Dependendo da intensidade do som (*fizz*), as amostras foram padronizadas segundo a tabela 09.

Tabela 09 – Volume e normalidade de HCl a ser adicionado na determinação do NP

Teste <i>fizz</i> (intensidade do som)	HCl (mL)	HCl (N)
Nenhum	20	0,1
Fraco	40	0,1
Moderado	40	0,5
Forte	80	0,5

Fonte: Sobek et al. (1978)

Conhecido o volume e a normalidade do HCl, mediu-se o potencial de neutralização. O procedimento consistiu em submeter a amostra a uma solução ácida (com o volume e normalidade (N) determinados pelo teste *fizz*) e aquecer a 90°C para consumir os minerais neutralizantes. Após, titulou-se a solução ácida com NaOH (com a mesma normalidade do ácido) até pH 7. O potencial de neutralização, em kg CaCO₃/t de amostra, foi calculado com as seguintes equações:

$$C = \frac{mlHCl(PB)}{mlNaOH(PB)} \times \frac{Nácido}{Nbase} \quad \dots(19)$$

$$Eq. \text{ác. consumido} = \frac{(ml \text{ác. ad.}) \times (N \text{ác.}) - (ml \text{base ad.}) \times (N \text{base}) \times C}{1000} \quad \dots(20)$$

$$NP = \frac{(Eq. \acute{a}c. consumido) \times 50,0 \times 1000}{massa amostra (g)} \quad \dots(21)$$

Onde: C = constante; PB = prova em branco; N = normalidade; ad.= adicionado;

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

A determinação do AP foi a partir da análise de enxofre pirítico, realizada por via úmida. O cálculo foi realizado pela seguinte equação:

$$AP = \left(\frac{1000}{32} \right) \times \%S_{pirítico} \quad \dots(22)$$

Conhecido o volume e a normalidade do HCl, mediu-se o potencial de neutralização. O procedimento consistiu em submeter a amostra a uma solução ácida (com o volume e normalidade determinados pelo teste *fizz*) por 24 horas a temperatura ambiente para consumir os minerais neutralizantes. Após, titulou-se a solução ácida com NaOH (com a mesma normalidade do ácido) até pH 8,3. O potencial de neutralização, em kg CaCO₃/t de amostra, foi calculado com base nas equações 19 a 21.

Todos os ensaios ABA e ABA modificado foram realizados em triplicata. Os dados obtidos permitiram também calcular os seguintes índices:

$$NNP = NP - AP \quad \dots(23)$$

$$NPR = NP/AP \quad \dots(24)$$

3.2.4 Ensaios cinéticos em células úmidas

Os estudos cinéticos foram realizados pelo método de células úmidas - *Humidity Cell Test*, conforme procedimento D 5744 (ASTM, 1996). O teste consistiu em colocar uma amostra de aproximadamente 1000 gramas com granulometria inferior a 6,3 mm em um frasco fechado onde foi injetado e retirado ar. O ciclo foi efetuado pela exposição das amostras por três dias ao ar seco, três dias ao ar úmido e um dia para lavagem em água (1000mL). O período de teste aplicado foi de 20 semanas. Após a lavagem, o lixiviado foi coletado e analisado (APHA, 2005).

Nos experimentos, uma célula foi preenchida com rejeito de carvão da Mina de recreio, outra com a cinza de fundo da Termoelétrica de Charqueadas e outra com a escória forno panela. As outras duas células foram preenchidas com mistura de materiais, os quais rejeito de carvão com cinza de termoelétrica e rejeito de carvão com escória forno panela, para conferir um NNP igual a zero (método ABA tradicional e método ABA modificado, respectivamente). A mistura dos materiais foi feita de forma a conferir a maior homogeneidade possível entre os materiais. A figura 04 apresenta o equipamento utilizado nos ensaios cinéticos.

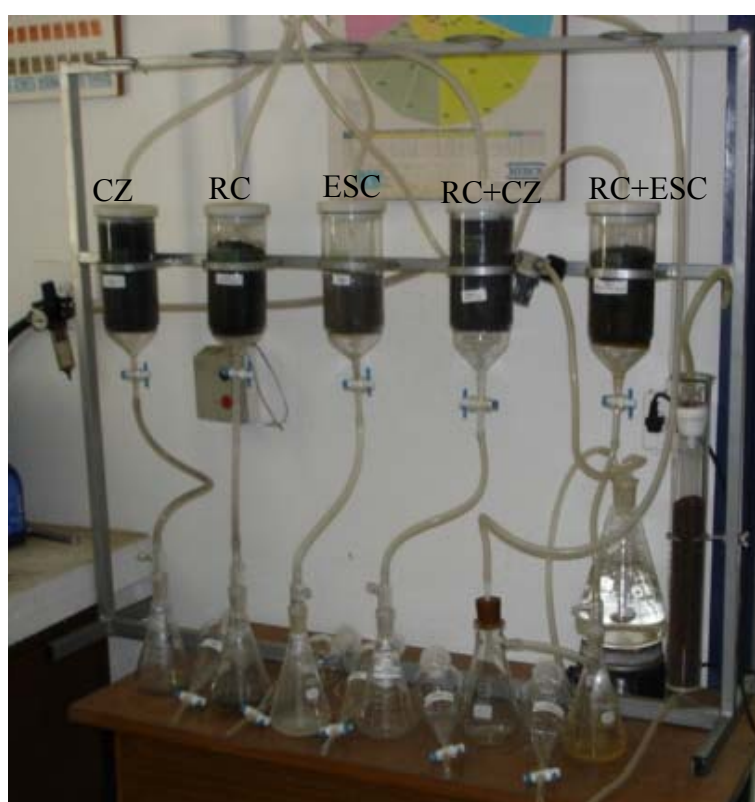


Figura 04: Foto das células úmidas para a realização dos ensaios cinéticos de previsão da drenagem ácida de mina.

Assim, os materiais inseridos em cada célula, e sua respectiva quantia, da esquerda para direita, foram:

- a) cinza úmida da usina Termoelétrica de Charqueadas (CZ) – 800,09 g de amostra;
- b) rejeito de carvão da Mina do Recreio (RC) – 1000,15 g de amostra;
- c) escória do forno panela da Siderúrgica Rio Grandense (ESC) – 1000,11 g de amostra;

- d) mistura de rejeito da Mina do Recreio com a cinza úmida da usina Termoelétrica de Charqueadas (RC + CZ), 199,77 g de rejeito de carvão e 772,6 g de cinzas úmidas;
- e) mistura do rejeito da Mina do Recreio com escória do forno panela da Siderúrgica Riograndense (RC + ESC), 823,74 g de rejeito de carvão e 176,36 g de escória.

No final do experimento, as amostras foram pesadas e analisadas em relação ao teor de enxofre para a realização do balanço de massa do enxofre em cada célula.

3.2.5 Análises químicas do lixiviado das células úmidas

Os lixiviados das células úmidas foram analisados em relação aos seguintes parâmetros de qualidade de água: pH, potencial redox, acidez, alcalinidade total, alumínio, ferro, manganês, zinco, condutividade e sulfato. As análises foram realizadas semanalmente, seguindo os procedimentos do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). Os equipamentos utilizados e seus limites de detecção encontram-se de forma simplificada na tabela 10.

Tabela 10 - Métodos de análise, equipamentos, limites de detecção

Análise	Método	Equipamento	Limite
pH	potenciométrico	pH digital Digimed da Instrulab	0,1
Acidez	titulométrico/ potenciométrico	bureta manual/ pH digital Digimed da Instrulab	1,0 mg/L CaCO ₃
Alcalinidade parcial	titulométrico	bureta manual	1,0 mg/L CaCO ₃
Alcalinidade total	titulométrico	bureta manual	1,0 mg/L CaCO ₃
Potencial redox	potenciométrico	pH digital Digimed com eletrodo do Eh	0,1 mV
Alumínio	absorção atômica	Varian AA1275	0,002 µg/ml
Ferro	absorção atômica	Varian AA1275	0,005 µg/ml
Manganês	absorção atômica	Varian AA1275	0,003 µg/ml
Zinco	absorção atômica	Varian AA1275	0,002 µg/ml
Sulfato	turbidimétrico	Turbidímetro	0,1 mg/L
Condutividade	medida direta	Handy Lab LF1	0,1 µmS/cm

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados dos ensaios estáticos para o rejeito de carvão da Mina do Recreio e para os resíduos alcalinos, os resultados dos ensaios cinéticos, também serão apresentados o balanço de massa para os materiais que foram submetidos aos ensaios cinéticos.

4.1 Ensaios estáticos com o rejeito de carvão

A tabela 11 apresenta a análise imediata do rejeito de carvão em base seca. Os dados listados são a média de três análises realizadas na amostra coletada na mina (Apêndice 01). Pode-se observar que o rejeito apresenta em média cerca de 68,7 % de cinzas. O teor de enxofre total é de 4,78 % e de enxofre pirítico é de 3,20 %. Portanto, estes dados estão em conformidade com o rejeito de carvão da mesma Mina estudado por Féris et al. (2001), que apresentava 75,2 % de cinzas 6,6 % de enxofre total.

Tabela 11 - Análise imediata do rejeito de carvão

Propriedade	Valores
Poder Calorífico Superior (kcal/kg)	1380
Matéria Volátil (%)	17,9
Cinzas (%)	68,7
C (%)	14,91
H (%)	1,65
N (%)	0,33
Enxofre Total (%)	4,78
Enxofre Pirítico (%)	3,20
Enxofre Sulfático (%)	1,40
Enxofre Orgânico (%)	0,18

As principais propriedades relacionadas aos ensaios estáticos para a determinação do potencial de geração de acidez do material estão discriminadas na tabela 12. Inicialmente foi realizado o teste do pH em pasta. O resultado indica a tendência do material em gerar ácido, uma vez que o pH de equilíbrio foi determinado em 2,56.

Os valores de NNP e NPR obtidos pelo método ABA tradicional foram -148,13 kg CaCO₃/t e 0,01 respectivamente. Os valores obtidos pelo método ABA modificado foram -100,00 kg CaCO₃/t e 0,00. Assim, os valores de NNP e NPR indicam que o material é gerador de DAM na presença de ar e água.

Tabela 12 - Resultados de ensaios estáticos para o rejeito de carvão

Teste Estático	Valores	
Teste em pasta	pH	2,56
ABA	Enxofre total (%)	4,78
	AP (kg CaCO ₃ /t)	149,37
	NP (kg CaCO ₃ /t)	1,25
	NNP	- 148,13
	NPR	0,01
	Formação de DAM	Sim
ABA modificado	Enxofre pirítico (%)	3,20
	AP (kg CaCO ₃ /t)	100,00
	NP (kg CaCO ₃ /t)	0,00
	NNP	- 100,00
	NPR	0,00
	Formação de DAM	Sim

Comparando esses dados com estudos realizados com rejeito de carvão produzidos no Estado de Santa Catarina, os valores do NNP do rejeito de carvão do Rio Grande do Sul são inferiores. Isso se deve ao fato que os rejeitos de carvão de Santa Catarina apresentam um teor de enxofre mais elevado. Valores do NNP do rejeito primário de jigagem de Santa Catarina podem chegar na faixa de -300 a -500 kg CaCO₃/t (INDÚSTRIA CARBONÍFERA RIO DESERTO, 2004; LILGE et al., 2005).

4.2 Ensaio estáticos com cinzas de termoelétricas

Os resultados médios dos ensaios estáticos realizados para as cinzas leves e de fundo das termoelétricas de Charqueadas, São Jerônimo e Candiota estão resumidos nas tabelas 13 a 15 (Apêndice 02).

Pode-se observar, inicialmente, que as cinzas das termoelétricas, tanto leves como de fundo apresentam uma baixa alcalinidade. Os valores do pH em pasta demonstram valores variáveis para os diversos tipos de cinzas coletadas. Por esse critério, as amostras mais alcalinas foram produzidas na termoelétrica de Charqueadas, cujo pH em pasta para a cinza volante foi de 10,52 e para a cinza de fundo 8,37. Para as cinzas da termoelétrica de São Jerônimo, o pH em pasta da cinza leve foi 5,64 e da cinza de fundo foi de 7,65. Para as cinzas da termoelétrica de Candiota, o pH em pasta da cinza leve foi 10,22 e o pH da cinza de fundo foi de 7,13.

Tabela 13 - Ensaio estático para as cinzas leves da Termoelétrica de Charqueadas

Teste Estático	Valores	
Teste em pasta	pH	10,52
ABA	S total (%)	0,11
	AP (kg CaCO ₃ /t)	3,42
	NP (kg CaCO ₃ /t)	0,00
	NNP	-3,42
	NPR	0,00
ABA modificado	S pirítico (%)	0,00
	AP (kg CaCO ₃ /t)	0,00
	NP (kg CaCO ₃ /t)	19,46
	NNP	19,46
	NPR	-

Tabela 14 - Ensaio estático para as cinzas de fundo da Termoelétrica de Charqueadas

Teste Estático	Valores	
Teste em pasta	pH	8,37
ABA	S total (%)	0,28
	AP (kg CaCO ₃ /t)	8,75
	NP (kg CaCO ₃ /t)	26,37
	NNP	17,62
	NPR	3,01
ABA modificado	S pirítico (%)	0,00
	AP (kg CaCO ₃ /t)	0,00
	NP (kg CaCO ₃ /t)	9,72
	NNP	9,72
	NPR	-

Tabela 15 - Resultados dos ensaios estáticos para as cinzas leves da Termoelétrica de São Jerônimo

Teste Estático	Valores	
Teste em pasta	pH	5,64
ABA	S total (%)	0,29
	AP (kg CaCO ₃ /t)	9,06
	NP (kg CaCO ₃ /t)	21,32
	NNP	11,94
	NPR	2,32
ABA modificado	S pirítico (%)	0,00
	AP (kg CaCO ₃ /t)	0,00
	NP (kg CaCO ₃ /t)	13,31
	NNP	13,31
	NPR	-

Tabela 16 - Resultados dos ensaios estáticos para as cinzas de fundo da Termoelétrica de São Jerônimo

Teste Estático	Valores	
Teste em pasta	pH	7,65
ABA	S total (%)	0,19
	AP (kg CaCO ₃ /t)	5,83
	NP (kg CaCO ₃ /t)	17,89
	NNP	12,06
	NPR	3,07
ABA modificado	S pirítico (%)	0,00
	AP (kg CaCO ₃ /t)	0,00
	NP (kg CaCO ₃ /t)	1,54
	NNP	1,54
	NPR	-

Tabela 17 - Resultados dos ensaios estáticos para as cinzas leves da Termoelétrica de Candiota

Teste Estático	Valores	
Teste em pasta	pH	10,22
ABA	S total (%)	0,10
	AP (kg CaCO ₃ /t)	3,12
	NP (kg CaCO ₃ /t)	15,83
	NNP	12,71
	NPR	5,07
ABA modificado	S pirítico (%)	0,0
	AP (kg CaCO ₃ /t)	0,0
	NP (kg CaCO ₃ /t)	14,38
	NNP	14,38
	NPR	-

Tabela 18 - Resultados dos ensaios estáticos para as cinzas de fundo da Termoelétrica de Candiota

Teste Estático	Valores	
Teste em pasta	pH	7,13
ABA	S total (%)	0,06
	AP (kg CaCO ₃ /t)	1,77
	NP (kg CaCO ₃ /t)	7,00
	NNP	5,23
	NPR	3,95
ABA modificado	S pirítico (%)	0,00
	AP (kg CaCO ₃ /t)	0,00
	NP (kg CaCO ₃ /t)	0,00
	NNP	0,00
	NPR	-

O NNP das cinzas leves da termoelétrica de Charqueadas foi determinado em -3,42 kg CaCO₃/t pelo método ABA tradicional e em 19,42 kg CaCO₃/t pelo método ABA modificado. O NNP das cinzas de fundo foi de 17,62 kg CaCO₃/t pelo método ABA tradicional e de 9,72 kg CaCO₃/t pelo método ABA modificado. Para a termoelétrica de São Jerônimo, o NNP cinzas leves foi determinado em 11,94 kg CaCO₃/t pelo método ABA tradicional e em 13,31 kg CaCO₃/t pelo método ABA modificado. O NNP das cinzas de fundo foi de 12,06 kg CaCO₃/t pelo método ABA tradicional e de 1,54 kg CaCO₃/t pelo método ABA modificado. Para a termoelétrica de Candiota, o NNP das cinzas leves foi determinado em 12,71 kg CaCO₃/t pelo método ABA tradicional e em 14,38 kg CaCO₃/t pelo método ABA modificado. O NNP das cinzas de fundo de Candiota foi de 5,23 kg CaCO₃/t pelo método ABA tradicional e de 0,00 kg CaCO₃/t pelo método ABA modificado. Os ensaios estáticos realizados pelo método ABA, tanto tradicional como modificado, confirmam em parte, os resultados obtidos no pH em pasta.

Segundo Karapanagioti e Atalay (1996), as cinzas resultantes da queima de carvão mineral podem ser ácidas, com pH em torno de 4,5, ou alcalinas, com pH por volta de 12. Esse comportamento está associado à existência de minerais, tais como: carbonatos, silicatos, óxidos e componentes amorfos. No caso das amostras analisadas, o potencial de neutralização líquido das cinzas de termoelétricas gaúchas são bastante baixos quando comparados com o potencial de geração de acidez pelo rejeito de carvão. Assim, a neutralização da geração de acidez pode ser somente esperada com a adição de uma proporção bastante alta de cinzas para o rejeito de carvão. Por exemplo, para o caso de cinza de fundo da Termoelétrica de Charqueadas, pelo método ABA tradicional a relação rejeito de carvão:cinzas é de 1:5,7, enquanto que pelo método ABA modificado esta relação passa para 1:10.

4.3 Ensaio estático com escórias

Os resultados médios dos ensaios estáticos realizados para as escórias do forno fusão e do forno panela da Siderúrgica Riograndense estão listados nas tabelas 19 e 20 (Apêndice 03).

Verifica-se que ambas as escórias apresentam uma alta alcalinidade. Os valores do pH em pasta para a escória do forno de fusão foi 11,23 e o pH em pasta do forno panela foi determinado em 9,16.

As escórias de aciarias apresentaram-se como materiais promissores para serem empregados como aditivos alcalinos. Para a escória do forno fusão, mediu-se um NNP de

435,95 kg CaCO₃/t pelo método ABA tradicional e um NNP de 456,21 kg CaCO₃/t pelo método ABA modificado. Para a escória do forno panela, obteve-se um NNP de 445,01 kg CaCO₃/t pelo método ABA tradicional e um NNP de 484,42 kg CaCO₃/t pelo método ABA modificado.

Tabela 19 - Resultados de ensaios estáticos para a escória do forno panela

Teste Estático	Valores	
Teste em pasta	pH	9,16
ABA	% S total	0,07
	AP (kg CaCO ₃ /t)	2,18
	NP (kg CaCO ₃ /t)	447,19
	NNP	445,01
	NPR	206,69
ABA modificado	% S pirítico	0,00
	AP (kg CaCO ₃ /t)	0,00
	NP (kg CaCO ₃ /t)	484,42
	NNP	484,42
	NPR	-

Tabela 20 - Resultados de ensaios estáticos para a escória do forno fusão

Teste Estático	Valores	
Teste em pasta	pH	11,23
ABA	S total (%)	0,11
	AP (kg CaCO ₃ /t)	3,43
	NP (kg CaCO ₃ /t)	439,38
	NNP	435,95
	NPR	128,10
ABA modificado	S pirítico (%)	0,00
	AP (kg CaCO ₃ /t)	0,00
	NP (kg CaCO ₃ /t)	456,21
	NNP	456,21
	NPR	-

Os valores estão coerentes com dados apresentados por Skousen et al. (1998), que descrevem que o potencial de neutralização de escórias pode variar de 400 a 950 kg CaCO₃/t. Essa alta alcalinidade é conferida pelos teores elevados de óxido de cálcio (CaO) e de óxido de magnésio (MgO) presentes na escória.

Assim, o potencial de neutralização líquido da escória é superior ao potencial de geração de acidez pelo rejeito de carvão. Baseado nestes dados, calculou-se a proporção entre os materiais para que a geração de acidez e alcalinidade fosse equilibrada. Pelos dados de NNP obtidos no método ABA tradicional, a proporção de materiais para o equilíbrio é de

aproximadamente de três partes para um (relação rejeito de carvão:escória de 3:1), enquanto que pelo método ABA modificado, esta proporção passa para 4,8:1.

Um aspecto importante a ser considerado está relacionado à destinação dos materiais. Tanto as cinzas leves como a escória do forno de fusão apresentam aplicações consolidadas na indústria cimenteira e como agregados para a construção civil. Porém, as cinzas de fundo e a escória do forno panela não apresentam tal destinação, sendo encaminhada para disposição em aterros. Assim, estão disponíveis para outros tipos de aplicações. Desta forma, decidiu-se este trabalho conduzir os ensaios cinéticos com as cinzas de fundo da Termoelétrica de Charqueadas e com a escória de aciaria do forno panela, pelo seu alto potencial de neutralização e pela pouca oferta de reaproveitamento. Segundo a autora Geyer (2001), que caracterizou a escória de aciaria da Gerdau Siderúrgica Riograndense, mesma escória usada neste trabalho, a escória apresenta uma grande quantidade de óxidos como: óxido de cálcio (33 %), óxido de silício (19 %), óxido de alumínio (10 %), óxido de magnésio (19 %), óxido ferroso (11 %) que conferem a escória seu auto potencial de neutralização. Espera-se também, que estes óxidos em contato com a água se oxidem e passem a hidróxido, conferindo um maior alcalinidade ao meio.

4.4 Ensaios cinéticos com cinzas de termoelétrica e rejeito de carvão

As figuras de 05 a 14 apresentam os resultados dos ensaios cinéticos em uma célula contendo exclusivamente o rejeito de carvão da Mina do Recreio, outra contendo as cinzas de fundo da termoelétrica de Charqueadas e outra com uma mistura dos dois materiais. Neste caso, optou-se por realizar o experimento em uma proporção de 1:5 (rejeito de carvão:cinzas de termoelétrica).

Para o rejeito de carvão, pode-se observar que o pH da água lixiviada foi baixo no decorrer das 20 semanas, variando entre 2,6 a 1,3. O potencial redox do rejeito de carvão, na semana 0 (zero), foi de 490 mV Ag/AgCl. Após se estabilizou na faixa entre 650 e 700 mV Ag/AgCl, demonstrando uma condição oxidante que favorece a degradação de sulfetos. As concentrações de ferro e sulfato, dois produtos diretos da oxidação da pirita, apresentaram um comportamento similar. Na semana 0 (zero), a concentração de ferro no lixiviado foi alta, mostrando que a pirita já estava parcialmente oxidada (decorrente de operações de beneficiamento, armazenamento e transporte). Entre as semanas 1 e 10, os valores se mantiveram mais baixos, voltando a subir a partir da semana 11. O mesmo comportamento ocorreu para o sulfato. Os demais elementos metálicos, lixiviados a partir da matéria mineral,

como o alumínio, manganês e zinco, tiveram um comportamento distinto. Apresentaram valores mais altos nas primeiras lixiviações, decrescendo com o decorrer das semanas. As maiores concentrações foram observadas para o alumínio, seguido do manganês e zinco. Como consequência do baixo pH e da presença de metais e íons sulfato dissolvidos, a água lixiviada apresentou uma alta acidez e condutividade.

Para a cinza de fundo da termoelétrica de Charqueadas, o pH da água variou entre 6,0 e 8,9, durante as 20 semanas. O potencial redox ficou entre 200 e 500 mV Ag/AgCl, mostrando uma condição não tão oxidante quanto a do rejeito de carvão, pois seu pH estava mais elevado (6 a 8,9 enquanto que no rejeito entre 2,6 e 1,3). Em relação à alcalinidade total, nas dez primeiras lixiviações, o valor ficou na faixa de 50 a 70 mg/kg CaCO₃. Nas semanas posteriores, a alcalinidade variou de 75 a 120 mg/kg CaCO₃. A cinza apresentou uma baixa liberação dos metais ferro, alumínio, manganês e zinco. A condutividade na semana 0 (zero) foi medida em 6420 µS/cm. Após, manteve-se próxima a 1500 µS/cm nas três semanas seguintes, baixando gradativamente até se estabilizar em torno de 150 µS/cm. Analisando o teor de sulfato no lixiviado, percebe-se que a concentração de sulfato é mais elevada nas primeiras semanas. Porém, a concentração de sulfato decai a partir da quinta análise do lixiviado, ficando em valores baixos até o final do experimento.

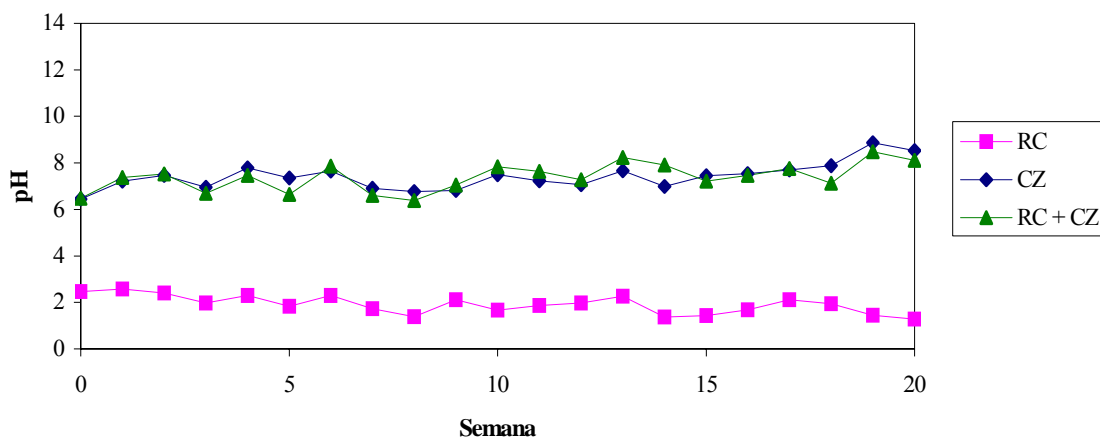


Figura 05: Valores de pH nos lixiviados do rejeito de carvão (RC), cinza de termoelétrica (CZ) e rejeito de carvão com cinza de termoelétrica (RC + CZ).

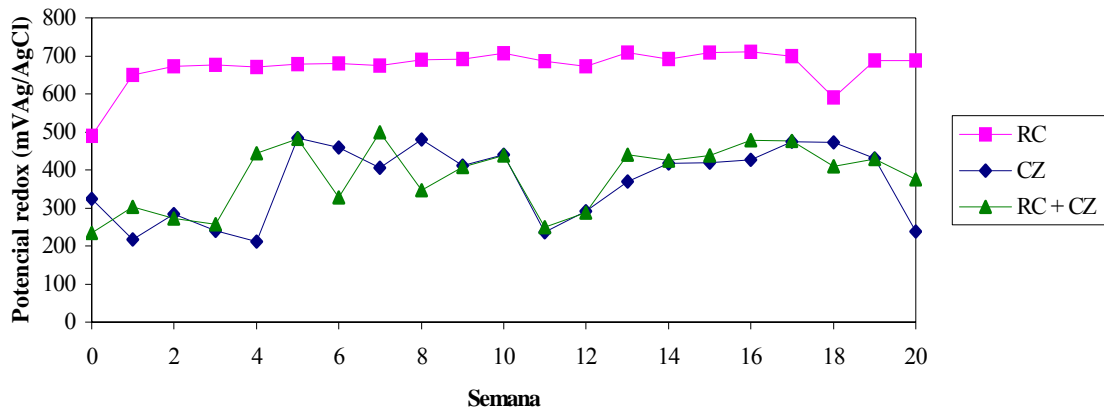


Figura 06: Valores de potencial redox nos lixiviados do rejeito de carvão (RC), cinza de termoeletrica (CZ) e rejeito de carvão com cinza de termoeletrica (RC + CZ).

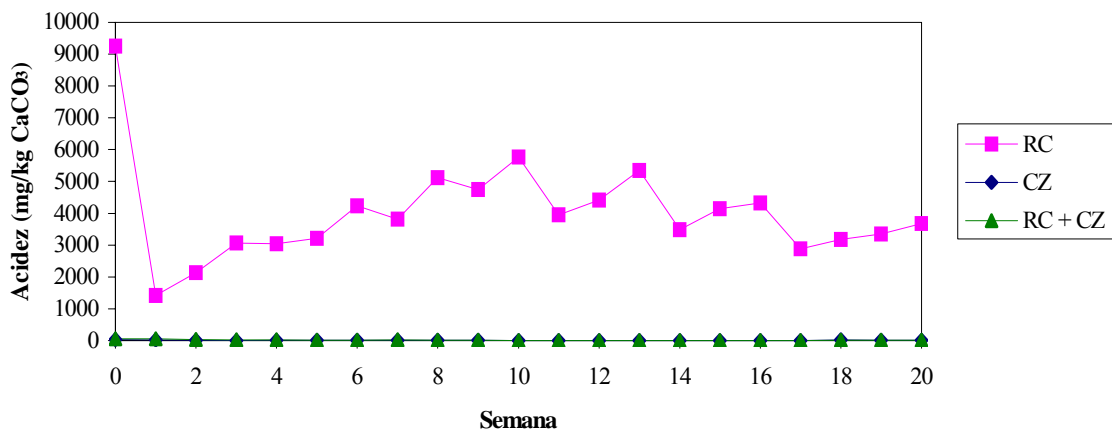


Figura 07: Valores de acidez nos lixiviados do rejeito de carvão (RC), cinza de termoeletrica (CZ) e rejeito de carvão com cinza de termoeletrica (RC + CZ).

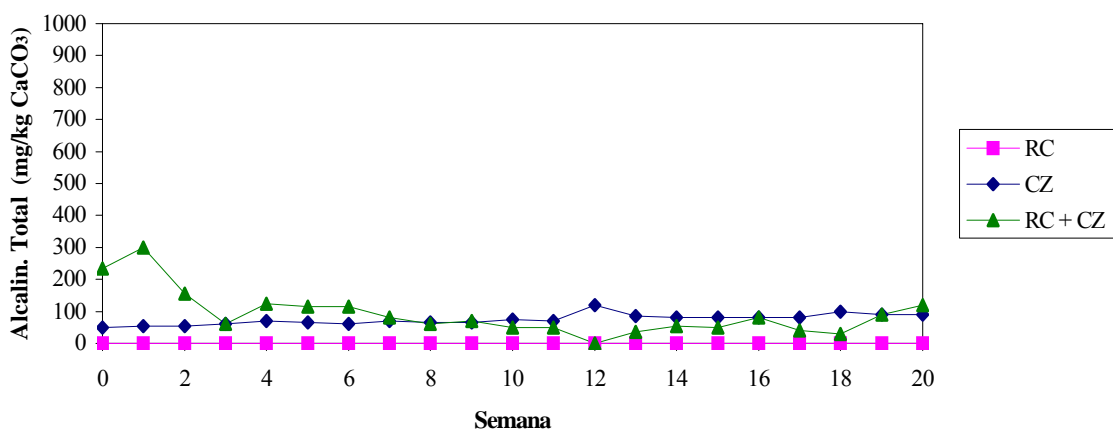


Figura 08: Valores de alcalinidade total nos lixiviados do rejeito de carvão (RC), cinza de termoeletrica (CZ) e rejeito de carvão com cinza de termoeletrica (RC + CZ).

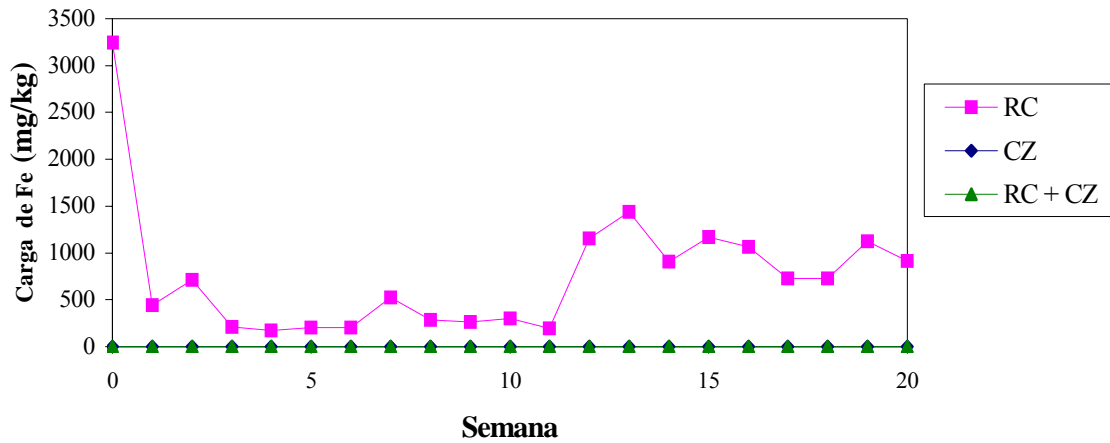


Figura 09: Valores de ferro nos lixiviados do rejeito de carvão (RC), cinza de termoeétrica (CZ) e rejeito de carvão com cinza de termoeétrica (RC + CZ).

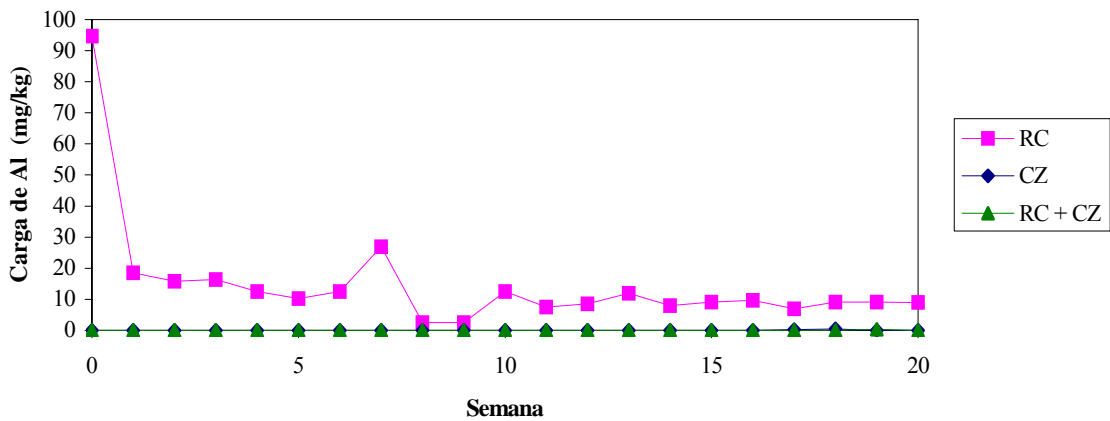


Figura 10: Valores de alumínio nos lixiviados do rejeito de carvão (RC), cinza de termoeétrica (CZ) e rejeito de carvão com cinza de termoeétrica (RC + CZ).

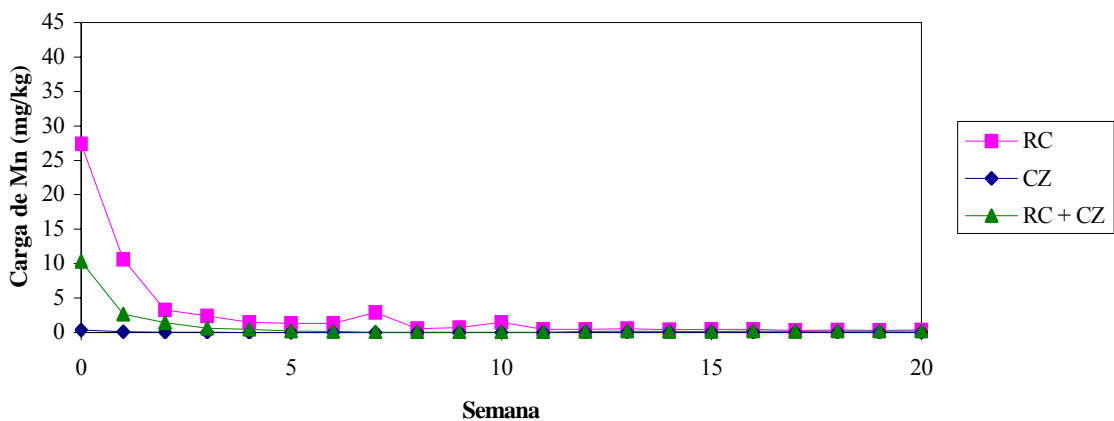


Figura 11: Valores de manganês nos lixiviados do rejeito de carvão (RC), cinza de termoeétrica (CZ) e rejeito de carvão com cinza de termoeétrica (RC + CZ).

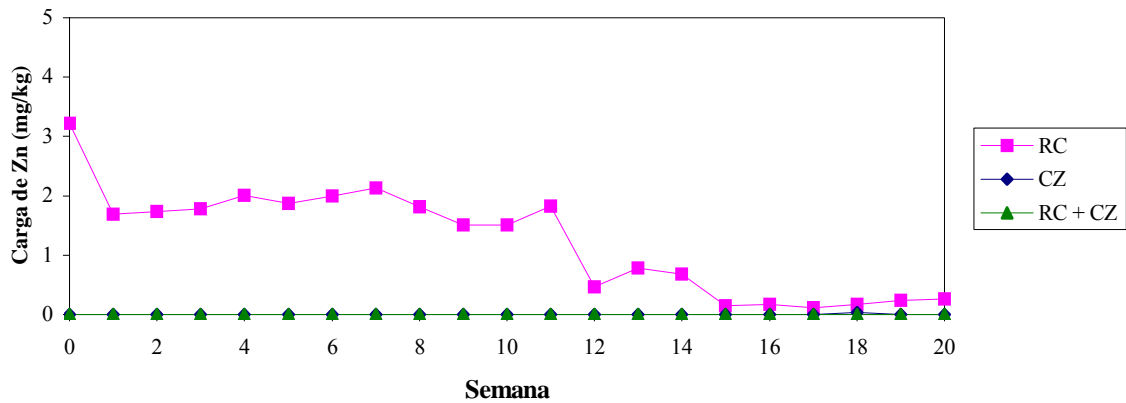


Figura 12: Valores de zinco nos lixiviados do rejeito de carvão (RC), cinza de termoeétrica (CZ) e rejeito de carvão com cinza de termoeétrica (RC + CZ).

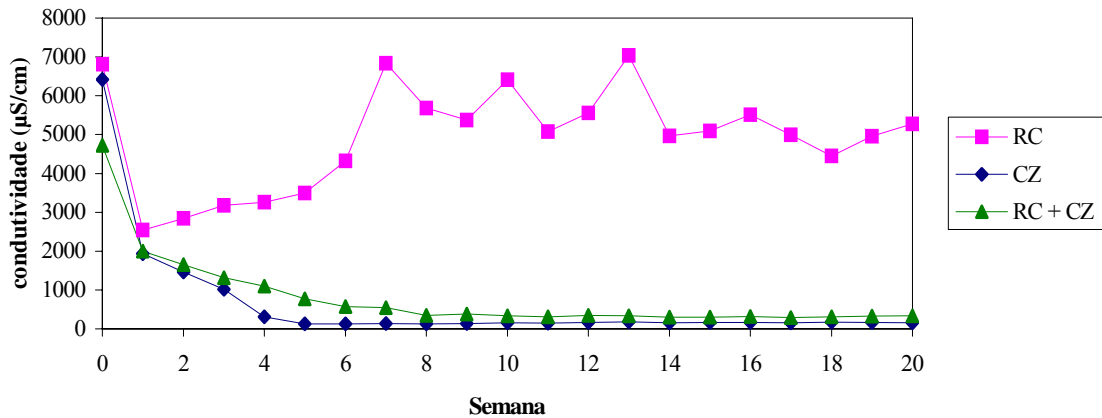


Figura 13: Valores de condutividade nos lixiviados do rejeito de carvão (RC), cinza de termoeétrica (CZ) e rejeito de carvão com cinza de termoeétrica (RC + CZ).

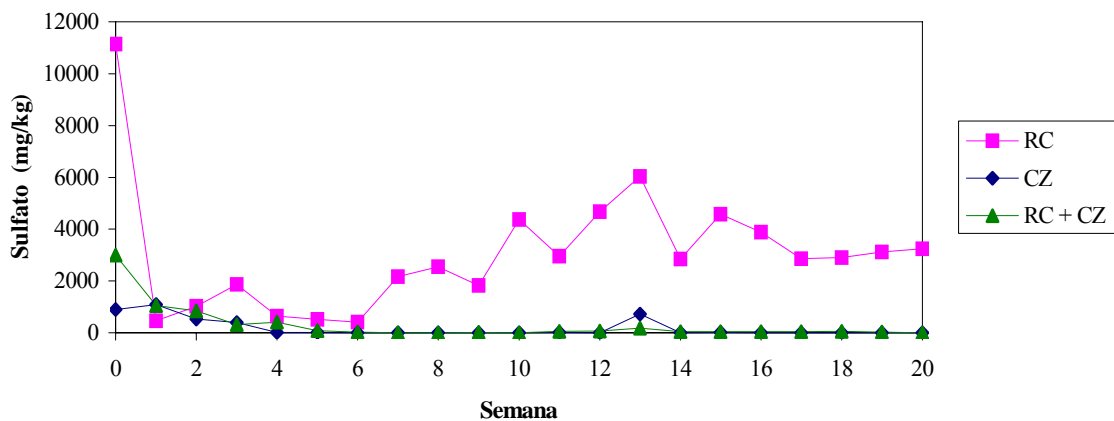


Figura 14: Valores de sulfato nos lixiviados do rejeito de carvão (RC), cinza de termoeétrica (CZ) e rejeito de carvão com cinza de termoeétrica (RC + CZ).

Na mistura dos dois materiais, rejeito de carvão com cinza de fundo, verificou-se que a neutralização foi atingida, uma vez que o pH do lixiviado ficou entre 6,5 e 8,5. O potencial redox do lixiviado ficou no mesmo intervalo da célula contendo somente cinza, isto é entre

200 e 500 mV Ag/AgCl. A água de percolação apresentou uma leve alcalinidade durante o decorrer do experimento. As concentrações de ferro, alumínio, manganês e zinco foram baixas, e, em muitas semanas, não detectadas pelos métodos de análise. Isso reflete a baixa solubilidade desses metais em ambientes neutros e alcalinos. Quanto a condutividade, os maiores valores ocorreram nas primeiras semanas, depois os valores diminuíram gradativamente até se estabilizar em torno de 300 $\mu\text{S}/\text{cm}$. A liberação de sulfato ocorreu de forma mais significativa nos cinco primeiros lixiviados. Porém, a concentração foi aos poucos diminuindo até valores praticamente zero.

A tabela 21 apresenta a perda em massa das amostras e o balanço de massa do enxofre. Pode-se perceber que a célula em que houve a maior perda em massa foi a do rejeito de carvão, com 8,40%. A célula contendo somente a cinza de termoelétrica apresentou uma perda em massa de somente 0,2%, enquanto que na célula com a mistura dos dois materiais a perda foi de 5,1%. Detendo-se apenas aos teores de enxofre removidos nos ensaios cinéticos, pode-se observar que na célula contendo rejeito de carvão houve a lixiviação de 49,2% do enxofre total. Na célula contendo a mistura dos materiais, ocorreu a lixiviação de somente 18,5% do enxofre.

Tabela 21 - Balanço de massa do enxofre nas células úmidas com cinzas de termoelétrica e rejeito de carvão

Amostras	Semana 0			Semana 20			Massa S_{t^*} lixiviado (%)	S_{t^*} lixiviado (%)
	Massa total (g)	Teor S_{t^*} (%)	Massa S_{t^*} (g)	Massa total (g)	Teor S_{t^*} (%)	Massa S_{t^*} (g)		
RC	1000,15	4,78	47,80	915,80	2,65	24,27	8,4	49,20
CZ	800,09	0,28	2,25	798,08	0,15	1,16	0,2	Muito baixo
RC+CZ	972,37	1,20	11,75	822,54	1,16	9,58	5,1	18,50

*t = total

4.5 Ensaios cinéticos com escória de aciaria e rejeito de carvão

As figuras de 15 a 24 apresentam os resultados dos ensaios cinéticos na célula contendo exclusivamente o rejeito de carvão da Mina do Recreio, outra contendo a escória do forno panela e outra com mistura dos dois materiais. Neste caso, optou-se por realizar o experimento em uma proporção de 4,8:1 (rejeito de carvão:escória), seguindo os resultados obtidos pelo método ABA modificado. De acordo com a literatura, o método ABA tradicional tende a superestimar a formação de DAM, enquanto o método ABA modificado permite determinações mais próximas da realidade (EPA, 1994; KONTOPOULOS, 1998).

Os gráficos mostram novamente os resultados obtidos na análise do lixiviado do rejeito de carvão. Esses dados já foram apresentados e discutidos no item 4.4, mas estão sendo representados nos gráficos para uma melhor visualização e comparação com os dados obtidos com a escória e a mistura de rejeito de carvão e escória.

A água lixiviada da célula contendo somente escória apresentou valores de pH iniciais em torno de 12,0, chegando no final do ensaio com valores 9,7 (com exceção das duas últimas semanas, quando o pH voltou a aumentar para 11,9 e 11,8, respectivamente). O potencial redox, oxidante, é mais baixo, variando de 150 a 300 mV. A alcalinidade na semana 0 (zero) foi de 785 mg/kg de CaCO_3 . Nas semanas seguintes, este valor diminuiu, chegando a 20 mg/kg de CaCO_3 . Em relação aos metais (Fe, Al, Mn e Zn), a concentração desses elementos no lixiviado em todo o experimento foi próxima a zero. A liberação de sulfatos também foi praticamente nula.

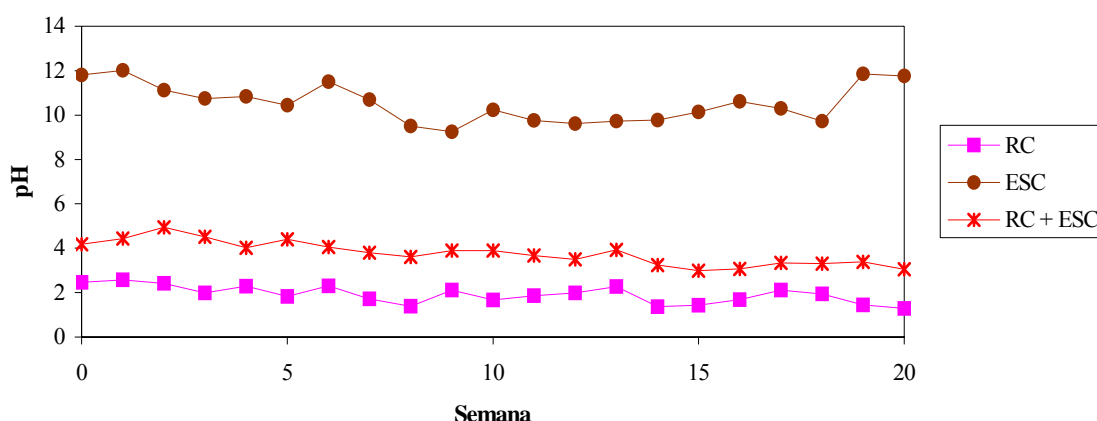


Figura 15: Valores de pH nos lixiviados do rejeito de carvão (RC), escória de aciaria (ESC) e rejeito de carvão com escória de aciaria (RC +ESC).

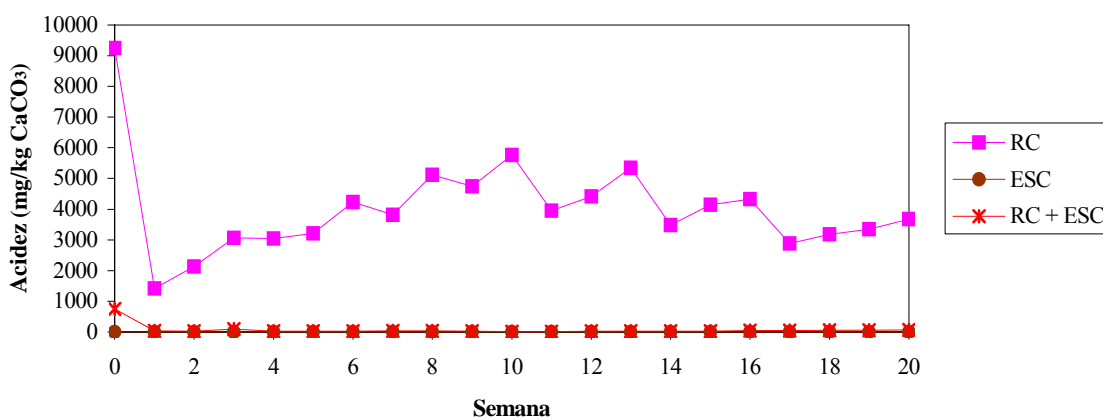


Figura 16: Valores de acidez nos lixiviados do rejeito de carvão (RC), escória de aciaria (ESC) e rejeito de carvão com escória de aciaria (RC +ESC).

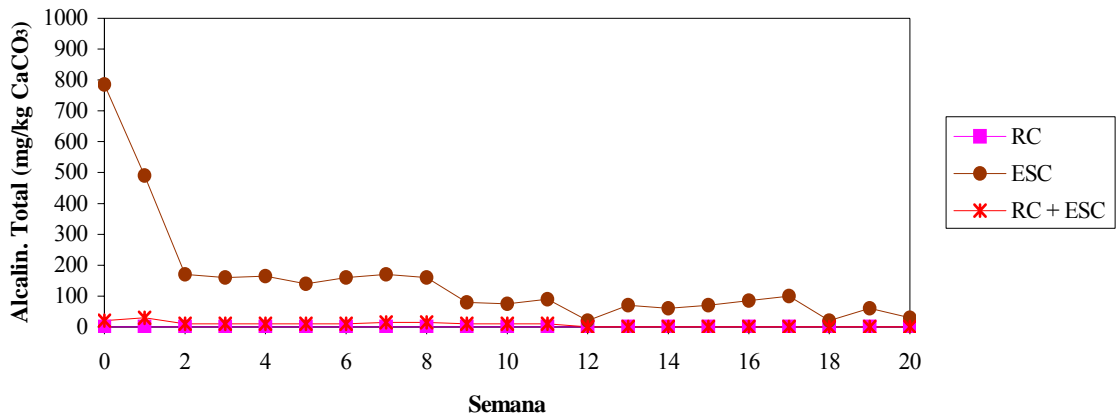


Figura 17: Valores de alcalinidade total nos lixiviados do rejeito de carvão (RC), escória de aciaria (ESC) e rejeito de carvão com escória de aciaria (RC +ESC).

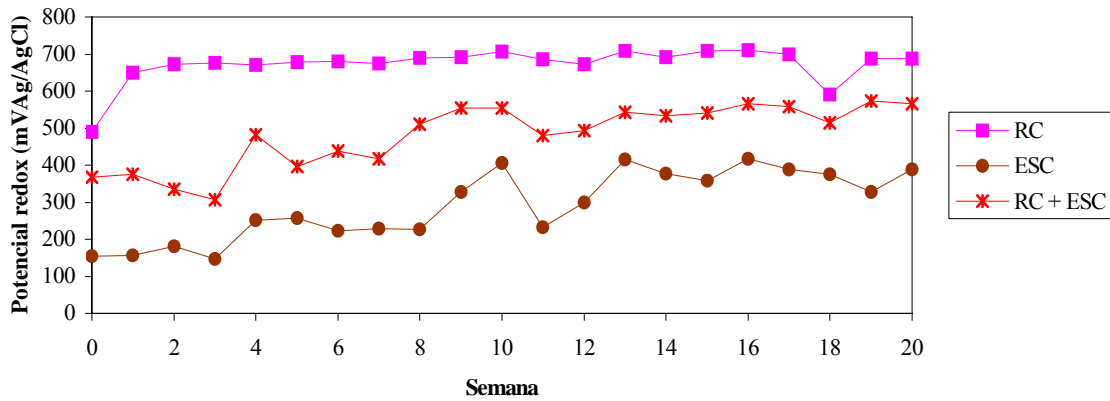


Figura 18: Valores de potencial redox nos lixiviados do rejeito de carvão (RC), escória de aciaria (ESC) e rejeito de carvão com escória de aciaria (RC +ESC).

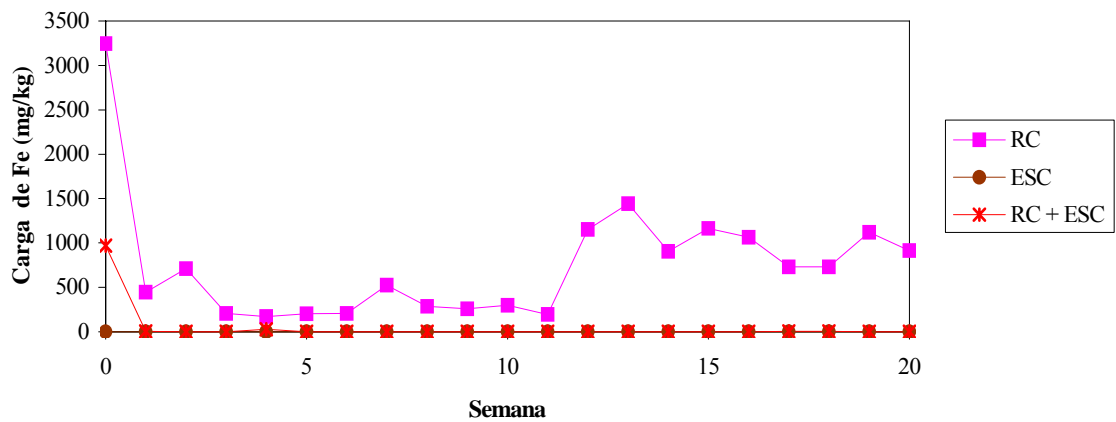


Figura 19: Valores de ferro nos lixiviados do rejeito de carvão (RC), escória de aciaria (ESC) e rejeito de carvão com escória de aciaria (RC +ESC).

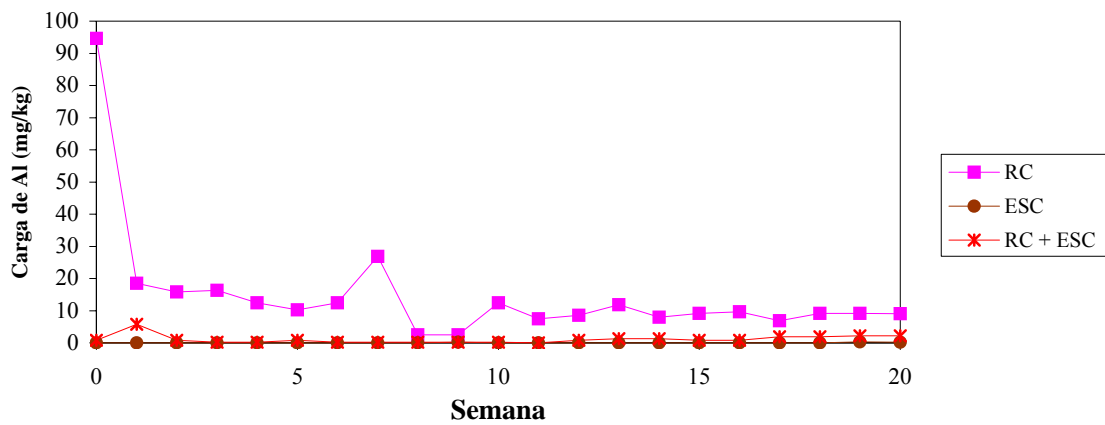


Figura 20: Valores de alumínio nos lixiviados do rejeito de carvão (RC), escória de aciaria (ESC) e rejeito de carvão com escória de aciaria (RC +ESC).

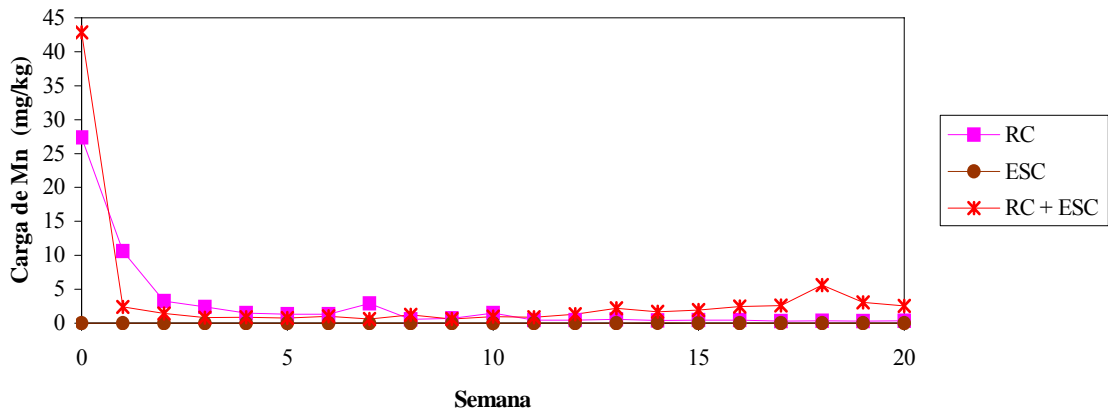


Figura 21: Valores de manganês nos lixiviados do rejeito de carvão (RC), escória de aciaria (ESC) e rejeito de carvão com escória de aciaria (RC +ESC).

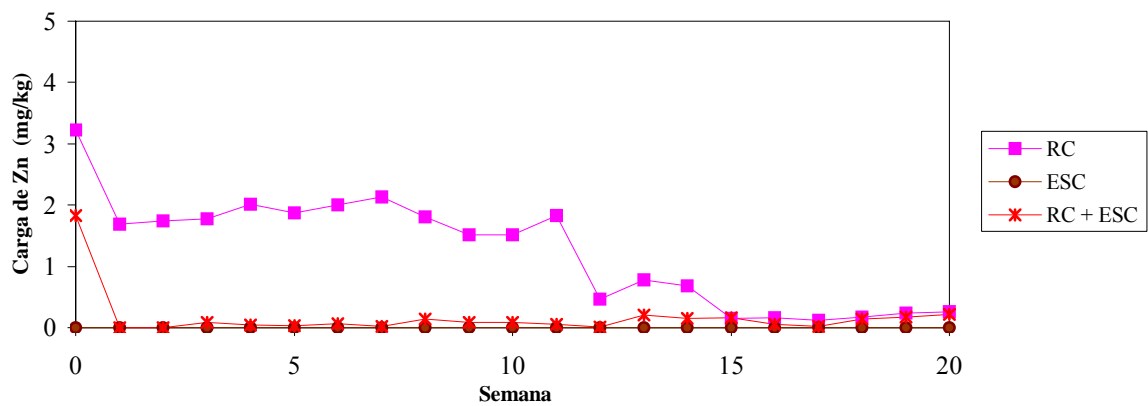


Figura 22: Valores de zinco nos lixiviados do rejeito de carvão (RC), escória de aciaria (ESC) e rejeito de carvão com escória de aciaria (RC +ESC).

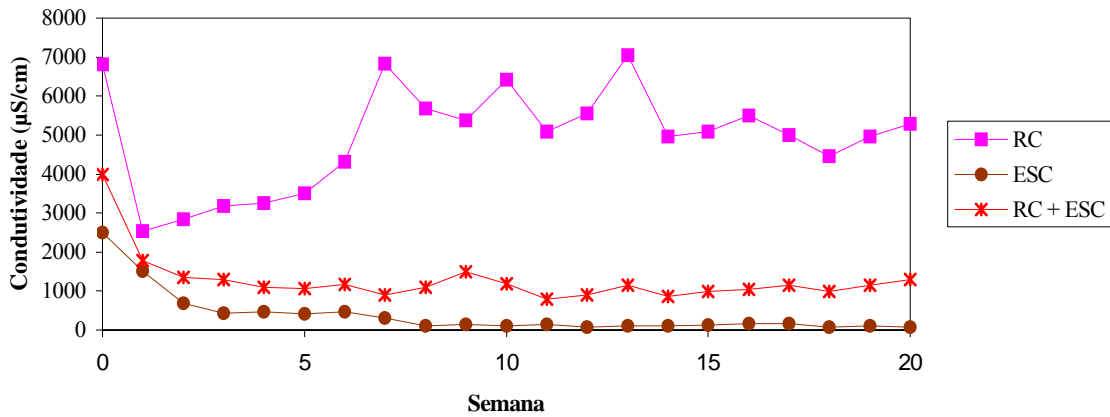


Figura 23: Valores de condutividade nos lixiviados do rejeito de carvão (RC), escória de aciaria (ESC) e rejeito de carvão com escória de aciaria (RC +ESC).

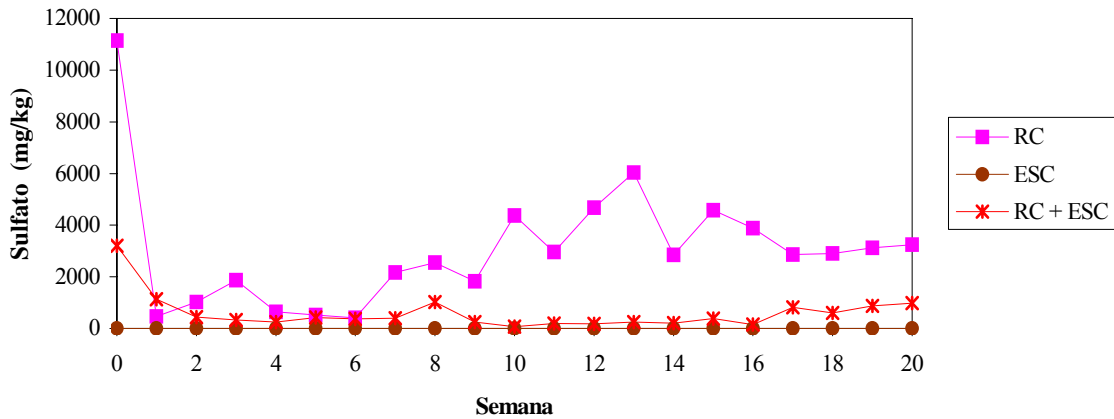


Figura 24: Valores de sulfato nos lixiviados do rejeito de carvão (RC), escória de aciaria (ESC) e rejeito de carvão com escória de aciaria (RC +ESC).

Nas alíquotas obtidas da célula com o rejeito de carvão misturado com escória, o pH ficou na faixa de 5,0 e 4,0 nas dez primeiras semanas, baixando para valores entre 4,0 e 3,0 nas semanas seguintes. Os valores de pH na faixa ácida podem ser explicados pelo fato de que a acidez liberada pelo rejeito de carvão é superior (entre 10 e 100 vezes) do que a alcalinidade liberada pela escória. A redução gradativa no pH é decorrente da diminuição de liberação de alcalinidade pela escória no decorrer do experimento. O potencial redox do lixiviado variou de 300 a 570 mV Ag/AgCl. Esses dados indicam que a presença da escória diminuiu o potencial de oxidação e elevou o pH, provavelmente reduzindo as condições de oxidação da pirita. Em relação aos metais, somente a água de lixiviação na semana 0 (zero) apresentou uma concentração mais elevada. A partir de então a concentração dos metais foi baixa. Os teores de sulfato também são baixos, demonstrando que a oxidação da pirita foi reduzida.

Esses dados podem ser confirmados pelo balanço de massa (Tabela 22). Como já apresentado na tabela 21, a perda em massa do carvão foi de 8,4 %. Na célula que continha somente escória, a perda em massa foi de 2,5 %, enquanto que na célula contendo a mistura dos materiais a perda foi de 2,8 %. A lixiviação do elemento enxofre na célula contendo somente rejeito de carvão foi de 49,20 %, enquanto que na célula em que houve a mistura de rejeito de carvão e escória a perda de enxofre foi de 19,70 %.

Tabela 22 - Balanço de massa do enxofre nas células úmidas

Amostras	Semana 0			Semana 20			Massa lixiviada (%)	S _{total} lixiviado (%)
	Massa total (g)	Teor S _t (%)	Massa S _t (g)	Massa total (g)	Teor S _t (%)	Massa S _t (g)		
RC	1000,15	4,78	47,80	915,80	2,65	24,27	8,4	49,20
ESC	1000,11	0,07	0,70	974,65	0,11	1,07	2,5	Muito baixo
RC+ESC	1000,10	3,94	39,49	972,37	3,16	31,68	2,8	19,70

Obs: t = total

4.6 Considerações finais

Após a realização dos ensaios estáticos e cinéticos, pode-se fazer algumas considerações: a primeira delas diz respeito ao tempo de exposição das amostras. Nas 20 semanas de execução do ensaio cinético sugeridas pela norma, o teor de enxofre total no rejeito de carvão passou de 4,78 % para 2,65 % (Tabela 23). O teor de enxofre pirítico na célula contendo somente rejeito de carvão decaiu de 3,20 a 0,33 %, demonstrando que a pirita foi quase que totalmente lixiviada. Entretanto, para as misturas de rejeito de carvão com resíduos alcalinos, certamente este tempo poderia ser estendido para uma melhor avaliação do comportamento dos materiais. Observa-se também, que na amostra de rejeito de carvão, além da diminuição do enxofre, houve um acréscimo do teor de carbono e do poder calorífico superior. No caso do poder calorífico superior, o aumento foi de 1380 para 1800 kcal/kg. Isso pode ser explicado pela perda de componentes minerais da amostra.

Tabela 23 - Análise imediata do rejeito de carvão antes e após os ensaios cinéticos

Propriedade	Valores	
	Antes	Depois
Poder Calorífico Superior (kcal/kg)	1380	1800
Matéria Volátil (%)	17,9	23,66
Cinzas (%)	68,7	67,1
C (%)	14,91	19,09
H (%)	1,65	1,76
N (%)	0,33	0,43
Enxofre Total (%)	4,78	2,65
Enxofre Pirítico (%)	3,20	0,33
Enxofre Sulfático (%)	1,40	1,45
Enxofre Orgânico (%)	0,18	0,87

A segunda consideração relaciona-se à aplicabilidade dos ensaios estáticos para dosar as misturas dos materiais. De acordo com a literatura técnica (EPA, 1994), o método ABA modificado é mais realista, pois considera a análise de enxofre pirítico na geração de acidez e o potencial de neutralização é medido à temperatura ambiente. No presente estudo, na dosagem das cinzas de termoelétricas, o método ABA tradicional previu uma relação rejeito de carvão:cinzas de 1:5,7, enquanto que pelo método ABA modificado esta relação foi para 1:10. Adotou-se no experimento uma relação rejeito de carvão:cinzas de 1:5, o que foi suficiente para que todas as águas de percolação coletadas apresentasse um pH próximo da neutralidade. Na dosagem da mistura rejeito de carvão com escória, o método ABA tradicional previu uma relação rejeito de carvão:escória de 3:1, enquanto que pelo método ABA modificado, esta relação é de 4,8:1. Adotou-se no experimento a relação de 4,8:1. Porém, observou-se que o pH apresentava-se ácido durante o experimento. Esse fato pode estar associado a aspectos cinéticos. Lawrence e Marchant (1991 apud CAPANEMA; CIMINELLI, 2003) recomendam tomar cuidado ao comparar a liberação de acidez e da alcalinidade, devido às diferenças na cinética e no equilíbrio da reação de geração de ácido e de consumo de ácido. Segundo Epri (1988), os óxidos alcalinos e alcalino-terrosos reagem e neutralizam a acidez no decorrer do tempo. Assim, medidas iniciais de pH podem apresentar valores baixos, mas, com o passar do experimento, a acidez é neutralizada, o que provoca elevação final no pH.

A terceira consideração diz respeito ao potencial de neutralização das cinzas da termoelétrica e da escória ao final das 20 semanas do experimento. Pode-se observar, nas Tabelas 24 a 28, que os valores do NP e do NNP das cinzas e das escórias, quando estiveram individualmente nas células, se mantiveram parecidos antes e após o experimento. Porém, nas misturas dos materiais, o NNP ficou negativo, de forma que se esperaria ainda a geração de

acidez, caso o experimento continuasse. O teste do pH em pasta também é ilustrativo, pois, para os materiais após os ensaios cinéticos, o pH em pasta do rejeito de carvão ficou em 2,73, o da cinza ficou em 8,73 e o da escória ficou em 10,79. A mistura de rejeito de carvão com a cinza se estabilizou em 6,09 e a mistura do rejeito de carvão com a escória ficou 6,57, o que demonstra claramente o efeito de neutralização pela interação dos dois materiais.

Tabela 24 - Resultados de ensaios estáticos para o rejeito de carvão após os ensaios cinéticos

Teste Estático	Valores	
Teste em pasta	pH	2,73
ABA	Enxofre total (%)	2,65
	AP (kg CaCO ₃ /t)	82,81
	NP (kg CaCO ₃ /t)	0,00
	NNP	-82,81
	NPR	-
ABA modificado	Enxofre pirítico (%)	0,33
	AP (kg CaCO ₃ /t)	10,31
	NP (kg CaCO ₃ /t)	0,00
	NNP	-10,31
	NPR	0,00

Tabela 25 - Resultados de ensaios estáticos para a cinza de Charqueadas após os ensaios cinéticos

Teste Estático	Valores	
Teste em pasta	pH	8,73
ABA	Enxofre total (%)	0,15
	AP (kg CaCO ₃ /t)	4,69
	NP (kg CaCO ₃ /t)	17,53
	NNP	12,95
	NPR	11,26
ABA modificado	Enxofre pirítico (%)	0,00
	AP (kg CaCO ₃ /t)	0,00
	NP (kg CaCO ₃ /t)	14,96
	NNP	14,96
	NPR	-

Tabela 26 - Resultados de ensaios estáticos para a escória forno fusão após os ensaios cinéticos

Teste Estático	Valores	
Teste em pasta	pH	10,79
ABA	Enxofre total (%)	0,12
	AP (kg CaCO ₃ /t)	3,75
	NP (kg CaCO ₃ /t)	485,24
	NNP	481,49
	NPR	129,30
ABA modificado	Enxofre pirítico (%)	0,23
	AP (kg CaCO ₃ /t)	7,19
	NP (kg CaCO ₃ /t)	493,78
	NNP	486,67
	NPR	566,42

Tabela 27 - Resultados de ensaios estáticos para a mistura de rejeito e cinza após os ensaios cinéticos

Teste Estático	Valores	
Teste em pasta	pH	6,09
ABA	Enxofre total (%)	1,16
	AP (kg CaCO ₃ /t)	36,25
	NP (kg CaCO ₃ /t)	0,00
	NNP	-36,25
	NPR	0,00
ABA modificado	Enxofre pirítico (%)	0,24
	AP (kg CaCO ₃ /t)	7,50
	NP (kg CaCO ₃ /t)	0,00
	NNP	-7,50
	NPR	0,00

Tabela 28 - Resultados de ensaios estáticos para a mistura de rejeito e escória após os ensaios cinéticos

Teste Estático	Valores	
Teste em pasta	pH	6,57
ABA	Enxofre total (%)	3,16
	AP (kg CaCO ₃ /t)	98,75
	NP (kg CaCO ₃ /t)	40,59
	NNP	-58,16
	NPR	0,41
ABA modificado	Enxofre pirítico (%)	0,00
	AP (kg CaCO ₃ /t)	0,00
	NP (kg CaCO ₃ /t)	41,30
	NNP	41,30
	NPR	-

Por fim, a quarta consideração diz respeito ao fato de que se comprovou que a mistura de rejeito de carvão com resíduos alcalinos inibe a taxa de oxidação da pirita. Os valores dos balanços de massa do enxofre demonstram que no período estudado, o rejeito de carvão liberou 50% do enxofre, enquanto que nas misturas, esse valor não ultrapassou a 20%. A presença dos materiais alcalinos reduz a solubilidade de metais, principalmente do Fe⁺³, inibindo o mecanismo indireto de oxidação da pirita (SIMMONS et al., 2002; FENG et al., 2004). Ainda, os resíduos alcalinos reduzem o potencial redox. Segundo Capanema e Ciminelli (2003), valores de potencial redox altos favorecem a oxidação de materiais sulfetados, com a decorrente diminuição do pH da água lixiviada.

5 CONCLUSÕES

Após os experimentos realizados no presente trabalho, pode-se concluir que:

- a) a amostra de rejeitos de carvão do bloco Busato da Mina do Recreio apresenta um teor de enxofre total de 4,78 % e enxofre pirítico de 3,20 %. O valor do NNP obtido pelo método ABA tradicional foi de - 148,13 kg CaCO₃/t e pelo ABA modificado foi de - 100,00 kg CaCO₃/t, indicando que esse material é gerador de drenagem ácida de minas;
- b) os resíduos alcalinos analisados, cinzas termoelétricas e escórias do setor siderúrgico, possuem potencial de neutralização, podendo ser utilizados como materiais alcalinos para evitar a DAM. Dentre os materiais estudados, a cinzas de fundo e a escória do forno panela apresentam-se como alternativas para o uso como aditivos alcalinos para a prevenção da DAM. O NNP das cinzas de fundo da termoelétrica de Charqueadas medido pelo método ABA tradicional foi de 17,62 kg CaCO₃/t e pelo método ABA modificado foi de 9,72. O NNP da escória forno panela medido pelo método ABA tradicional foi de 445,01 kg CaCO₃/t e pelo método ABA modificado foi de 484,42 kg CaCO₃/t;
- c) os ensaios cinéticos realizados em células úmidas comprovaram que o rejeito de carvão da Mina do Recreio gera DAM. O lixiviado produzido apresenta valores de pH abaixo de 2,6, uma alta acidez, concentrações elevadas de metais (principalmente Fe e Al) e sulfatos;
- d) os ensaios cinéticos conduzidos em células úmidas somente com a cinza de fundo da termoelétrica de Charqueadas demonstraram que este é um material bastante inerte. O lixiviado apresenta um valor de pH constante e próximo da neutralidade. A alcalinidade, a concentração de metais e o teor de sulfatos no lixiviado são baixos;
- e) os ensaios cinéticos efetuados em células úmidas somente para a escória do forno panela demonstram que este material apresenta uma alta basicidade. O lixiviado apresenta inicialmente um valor de pH de 12, que no passar do tempo, baixa para a faixa de pH de 10 a 9. A água lixiviada apresenta alcalinidade, porém níveis baixos de metais e sulfatos;

- f) os ensaios cinéticos realizados com a mistura de rejeito de carvão com cinza de fundo (na proporção de 1:5) demonstraram que foi possível reduzir a geração de DAM. A água de percolação, durante as 20 semanas de ensaio, apresentou um pH neutro, baixas concentrações de metais e sulfatos bem como uma reduzida condutividade;
- g) os ensaios cinéticos conduzidos com mistura de rejeito de carvão e escória do forno panela (na proporção de 4,8:1) demonstraram melhorias na qualidade da água lixiviada, quando comparados com os dados obtidos na célula contendo somente rejeito de carvão. Houve uma elevação do pH e uma diminuição do potencial redox. Os teores de metais e sulfatos também foram significativamente reduzidos;
- h) o balanço de massa do S, efetuado nas 20 semanas de teste, mostrou que na célula contendo somente rejeito de carvão houve a liberação de 50% do enxofre total. Nas células contendo a mistura de materiais, a liberação de enxofre total ficou na ordem de 20%, demonstrando que a adição de um material alcalino diminui a taxa de oxidação da pirita;
- i) finalmente, pode-se realçar que os ensaios estáticos e cinéticos empregados neste trabalho demonstraram que o método de aditivos alcalinos é uma solução plausível no sentido de reduzir a geração de DAM nos depósitos de rejeito de carvão. Cinzas de termoelétricas e escórias de aciaria são resíduos com alta disponibilidade do Estado do Rio Grande do Sul e que podem ser empregados na disposição conjuntamente em aterros de rejeitos de carvão. Trata-se de uma medida preventiva, de baixa complexidade e que provavelmente terá menor custo quando comparada com outros métodos de tratamento de DAM.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados encontrados, são feitas algumas sugestões para trabalhos futuros:

- a) prolongar os ensaios cinéticos, nos mesmos materiais, até o término das reações de oxidação da pirita;
- b) analisar amostras, pelos métodos estáticos e cinéticos, de rejeitos de outras jazidas de carvão do Estado do Rio Grande do Sul;
- c) avaliar o comportamento do lixiviado considerando diferentes métodos de colocação dos resíduos nas células do ensaio cinético, incluindo variantes tais como a mistura completa dos materiais ou em leitos individualizados;
- d) realizar estudos cinéticos considerando a mistura de mais de dois materiais, por exemplo, rejeito de carvão/escória/cinzas ou carvão/escória/calcário;
- e) aplicar método de aditivos alcalinos com escórias e cinzas em escala piloto ou real, para avaliar possíveis correlações com os dados de laboratório.

REFERÊNCIAS

ANDRADE, A. Caracterização das cinzas volantes do carvão de Candiota. In: ENCONTRO DE PESQUISADORES EM CARVÃO NO RIO GRANDE DO SUL, 2., **Anais ...** 1990, p.74-75.

AMBIENTE BRASIL. **Carvão**. Disponível em: <<http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=./energia/carvao/index.html&conteudo=./energia/carvao/estufa.html>>. Acessado em: 25/01/2007.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21. ed. Washington D.C.: APHA-AWWA-WEF, 2005.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL - ASTM. **ASTM D 5744**: standard test method for accelerated weathering of solid materials using a modified humidity cell.. USA, 1996.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL – ASTM. **ASTM D 5865**: standard test method for gross calorific value of coal and coke. USA, 2004.

ASSOCIAÇÃO DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 8289**: determinação do teor de cinza. Rio de Janeiro, 1983.

ASSOCIAÇÃO DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 8290**: determinação do teor de matérias voláteis. Rio de Janeiro, 1983.

ASSOCIAÇÃO DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 8293**: determinação de umidade. Rio de Janeiro, 1983.

BORMA, L.S.; EHRlich, M.; BARBOSA, M.C. et al. Land disposal of dredged on-sulfide rich sediments. In: SÊCO; PINTO (eds.). **Environmental geotechnics**. Alkema, Rotterdam, ISBN 90 5809 006 X, 1998, p. 479-484.

BREGER, I. **Geochemistry of coal**. Encontro de geologia 53: 1958. p.823-841.

BUGGEY, L.; ATKIN, B.P; CLOKE,M; MILES, N J. The analysis of trace elements in coal. In: PAJARES, J. A. ; TASCÓN, J.M.D. (eds.). INTERNATIONAL CONFERENCIAL ON COAL SCIENCE, 8.1995, Spain. **Proceedings...** Amsterdam:Elsevier, 1995, p.151-153.

CAPANEMA, L. X. L.; CIMINELLI, V. S. T. An investigation of acid rock drainage (ARD) occurrence in a gold mine located in a Southeastern Brazil region. **Revista Escola de Minas**. Ouro Preto, v. 56. n. 3, p. 201-206, 2003.

CARUCCIO, F. T. ; GEIDEL, G. Status report: long term effects of alkaline trenches and funnels at Mercer site, WV. In: ANNUAL SURFACE MINE DRAINAGE TASK FORCE SYMPOSIUM. MORGATOWN, 16., 1995, **Proceeding...** Knoxville: Morgatown, 1995.

CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL - CETEM. **Projeto conceitual para recuperação ambiental da bacia carbonífera sul catarinense.** Rio de Janeiro:CETEM/MCT v. 1: 2001.Relatório Técnico elaborado para o SIECESC.

CENTRO DE INFORMAÇÃO SOBRE O CARVÃO - CIC. **Carvões minerais do Brasil: caracterização de carvões brutos do Rio Grande do Sul.** Porto Alegre, 1980.

DE LUCA, S. Medidas corretivas e preventivas de impactos da mineração de carvão. In: **Carvão Mineral II.** Ed. Porto Alegre: UFRGS, 1991.

DIAS, E. G. C.S. Avaliação de impacto ambiental de projetos de mineração no estado de São Paulo: a etapa de acompanhamento. 2001. **Tese online** (doutorado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, Disponível em: <<http://WWW.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3134/tde-23052001-171051/>>. Acessado em 02/10/2006.

DOYE, I.; DUCHESNE, J. Neutralization of acid mine drainage with alkaline industrial residues. **Journal of Applied Geochemistry**, v.18, n.8, Laboratory Investigations Using Batch-Leaching Tests. p.1197-1213, 2003.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. **EPA 530-R-94-036:** Acid Mine Drainage Prediction., 1994. Technical Document

ELECTRIC POWER RESEARCH INSTITUTE - EPRI. **EPRI RP2485-8** Coal ash and the environment: characteristics of fly ash. Technical Brief, Palo Alto: 1988.

EVANGELOU, V.P.; ZHANG, Y. L. A review: pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology.** New York, v. 25, pro 2, p.141-199, 1995.

FARFAN, J. R. J. Z. et al. **Avaliação do potencial de drenagem ácida de rejeitos da indústria mineral.** Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004.

FENG, D.; VAN DEVENTER, J.S.J.; ALDRICH, C. Removal of pollutants from acid mine wastewater using metallurgical by-products slags. **Separation and Purification Technology.** 2004.

FÉRIS, L. A.; et al. Sorption of heavy metals on a coal beneficiation tailing material I: characterization and mechanisms involved. **Coal Preparation.** v. 21, 2001. p. 235-248.

GARCIA, C.; et al. Factors affecting the transformation of a scale-up column tests. **Journal of Hazardous Materials**. v.118, p. 35-43, 2005.

GEYER, R. M. T. Estudo sobre a potencialidade de uso de escória de aciaria como adição ao concreto. Porto Alegre, 2001. **Tese** (doutorado), Programa de pós-graduação em engenharia de Minas, Metalurgia e de materiais, UFRGS.

GOMES; J. A. F. F; et al. **Carvão fóssil**. 1998. Disponível em:
<<http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=/gestao/index.html&conteudo=/gestao/areas.html>>. Acessado em: 04/08/2006.

GÖTHE, C. A. Diagnóstico ambiental da região carbonífera catarinense. In: ENCONTRO NACIONAL EST, MEIO AMBIENTE, 2. Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: Departamento Geociências da UFSC, 1989, v.3, p. 62-103.

INDÚSTRIA CARBONÍFERA RIO DESERTO. Análise do potencial de acidificação e de neutralização em rejeitos do beneficiamento do carvão mineral da região carbonífera. **Relatório Técnico**, Empresas Rio Deserto, SC: 2004.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION - ISO. **ISO 157**: hard coal - determination of forms of sulfur. 1996.

JABLONSKI, A. A determinação das áreas de aproveitamento racional do carvão gaúcho (Brasil) com base nas suas características qualitativas. In: ENCONTRO DE PESQUISADORES EM CARVÃO NO RIO GRANDE DO SUL, 2., 1990. **Anais...** p.68-71.

JAPAN INTERNATIONAL COOPERATION AGENCY - JICA. **Estudo de viabilidade da recuperação das áreas mineradas na região sul de Santa Catarina**. Japan, República Federativa do Brasil. Mitsubishi Materials Corporation, Chiyoda-Dames e Moore Co., Ltd, março.1998.

JONES, R. B. The leaching of major and trace elements from coal ash. In: SWAINE, J. D.; GOODARZI, F. (eds.) **Environmental aspects of trace elements in coal**. Kluwer Academic Publishers, 1995. p. 221-262.

KARAPANAGIOTI, H. K.; ATALAY, A. Adsorption of acid mine drainage metals on fly ash. In: Annual national meeting of the american society for surfacemining reclamation. 13., 1996, Knoxville. **Proceeding...** Knoxville, 1996. p. 659-670.

KARGBO, D. M. ; HE, J. **A simple accelerated rock weathering method to predict acid generation kinetics**. **Environmental Geology**, New York v. 46, 2004. p. 775-783.

KONTOPOULOS, A. Acid mine drainage control. In: CASTRO, S.H.; VERGARA, F.; SÁNCHEZ, M.A (eds.). **Effluent treatment in the mining industry**. University of Concepción, 1998.

KONTOPOULOS, A.; et al. Prediction, preventive and remedial action against acid mine drainage (PRAMID). PRAMID, **Synthesis report**. 1996.

KOPEZINSKI, I. **Mineração X meio ambiente**: considerações legais, principais impactos ambientais e seus processos modificadores. Porto Alegre: Editora da Universidade.2000.

LAPAKKO, K.A., WHITE, W. Modification of the ASTM 5744–96 kinetic test. In: Proc from the Fifth Int Conf on Acid Rock Drainage. **Society for Mining, Metallurgy and Exploration**, v. 1, p.631–639, 2000.

LILGE, D.S.; et al. Ensaio estático e cinético na previsão da drenagem ácida de minas na mineração de carvão no sul do Estado de Santa Catarina, RS – Brasil. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 21., 2005, Natal, **Anais...** Brasil, 2005 CD ROM.

LIMA, H.M. ; CURI, A. Mine closure principles. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, ENGENHARIA E AMBIENTAL, 10., 2002, Ouro Preto, MG. **Anais...** Minas Gerais, 2002.

McALLISTER, M.L.; MILIOLI, G. Mining sustainably: opportunities for Canada and Brazil. **Mineral & Energy**, Lulea, v. 15, n. 2, p. 3-14, Sep. 2000.

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA. Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM. **Caracterização tecnológica de carvões minerais**. Disponível em: <http://200.130.9.7/Clima/comunic_old/car12_02.htm>. Acessado em: 20/12/2006.

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA. Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM. **Balanco mineral brasileiro**. Brasília, 2001.

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA. Departamento Nacional de Produção Mineral -DNPM. **Recursos Fósseis**: recursos fósseis. Disponível em: <http://www.mct.gov.br/index.php/content/view/5079.html>. Acessado em: 22/08/2006.

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA – BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução CONAMA nº 20**. Brasília, 1986.

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA – BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução CONAMA nº 357**. Brasília: 2005.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais – CPRM. **Pesquisa de carvão no Brasil**. Rio de Janeiro , 1972. 1 v. (Inédito). Disponível em: <www.cprm.gov.br/coluna/carvaomineral3.html>. Acessado em: 10.03.2007.

MONTEIRO, K. V. **Carvão**: o combustível de ontem. Porto Alegre: Núcleo Amigos da Terra Brasil, 2004.

- NICHOLLS, B. D. The Geochemistry of coal bearing strata. In: MURCHISON, D. ; WESTON, T. S. (eds). **Coal and Coal Bearing Strata**, Edinburgh: Oliver and Boyd: 1968. p. 269-307.
- PASTORE, E.L.; MIOTO, J.A. Impactos ambientais em mineração com ênfase à drenagem ácida e transporte de contaminantes. **Solos e Rochas**, v. 23, n 1, p. 33-53, 2000.
- PERALBA, M. do C.; CARAMÃO, E. B. **Caracterização química de carvões**. In: ENCONTRO DE PESQUISADORES EM CARVÃO NO RIO GRANDE DO SUL, 2., 1990, Porto Alegre, **Anais...** p.54-62, 1990.
- PIRES, M.; TEIXEIRA, E. C. **Geochemical distribution of trace elements in Leão**, Brazil. **Fuel**, 71, 1992, p. 1093-1096.
- QUEROL, X.; FERNÁNDEZ-TURIEL, J. L.; LÓPEZ-SOLER, A. Trace elements in Spanish subbituminous coals and their behaviour during coal combustion. In: PAJARES, J. A.; TASCÓN, J.M.D. (eds). INTERNATIONAL CONFERENCIA ON COAL SCIENCE, 8., 1995, Spain. **Proceedings...** Amsterdam:Elsevier 1995. p. 159-162.
- ROSE, A.W.; SHAH, P.J.; MEANS, B. Case studies of limestone-bed passive systems for manganese removal from acid mine drainage. In: ANNUAL MEETING, AMERICAN SOCIETY OF MINING AND RECLAMATION, 2003. **Proceedings...** Billings.
- RUBIO, J., et al. Flotación como proceso de remoción de contaminantes: avances e aplicaciones en la flotación por aire disuelto. **Minerales**, Santiago do Chile, CL, v. 57, n 243, p. 21-28. 2002.
- SALOMONS, W. Environmental impact of metals derived from mining activities: processes, predictions, prevention. **Journal of Geochemical exploration**, Amisterdan, v. 52, p. 5-23, 1995.
- SHINOBE, A.; SRACEK, A. Drenagem ácida e seu impacto ambiental. **Revista Saneamento Ambiental**, São Paulo, v.48, 1997. p.20-22.
- SECRETARIA DA SAÚDE E DO MEIO AMBIENTE. **Norma Técnica SSMA N.º 01/89**. Portaria 05/89. Porto Alegre, 1989.
- SHUECK, J. Using a magnetometer for investigating underground coal mine fires, burning coal refuse banks and for locating AMD souce areas in surface mines. In: MINING AND RECLAMATION CONFERENCE, 1990. **Proceeding...** West Virginia University, Morgantown, WV. 1990. p. 493-502.
- SILVA, Z. C. C. ; et al. The problem of determination of some south Brazilian coal seams. In: Encontro de pesquisadores em carvão no Rio Grande do Sul, 2., 1990. Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: 1990, p.13-14.
- SIMMS, P.H.; YANFUL, E. K. **Some insights into the performance of an experimental soil cover near London, Ontario**. Can. Geotech. J. v. 36: p.846 –860, 1999.

SIMMONS J., ZIEMKIEWICZ, P., BLACK D.C. Use of steel slag leach beds for the treatment of acid mine drainage. **Mine Water and the Environment**, v. 21, p. 91-99, 2002.

SIMMONS, J., SKOUSEN J.G., ZIEMKIEWICZ P.F. Long-term performance of passive acid mine drainage treatment systems. **Mine Water and the Environment**, v.22, p.118-129, 2003.

SKOUSEN, J. Overview of passive systems for treating acid mine drainage. In: Acid mine drainage control and treatment. **American society for agronomy, and the american society for surface mining and reclamation**. 1998. disponível em: <<http://www.wvu.edu/agexten/landrec/passtrt.htm>> acessado em: 12.09.2006.

SKOUSEN, J.; et al. Acid mine drainage treatment systems. **Chemicals and costs**. Green Lands, v.20, p.31-37, 1990.

SKOUSEN, J. et al. **A handbook of technologies for avoidance and remediation of acid mine drainage**. West Virginia: University and the National Mine Land Reclamation Center, 1998.

SKOUSEN, J.G.; ZIEMKIEWICZ, P.F. **Acid mine drainage control and treatment**. 2.ed. Morgantown, West Virginia, West Virginia: University and the National Mine Land Reclamation Center, 1996.

SOARES, E. R. et al. Cinza e carbonato de cálcio na mitigação de drenagem ácida de mineração de carvão. **Revista Brasileira Ciência do Solo**, v.30, p. 171 – 181, 2006.

SOBEK, A.A., et al. Field and Laboratory Methods Applicable to Overburden and Mine soils, **EPA 600/2-78-054**, 1978.

SOUZA, M. G. **Fechamento de mina**: aspectos legais. 2001. Disponível em: <<http://www.brasilminingsite.com.br/artigos/artigo.php?cod=31&typ=1>>. Acessado em: 25/07/2006.

TORREY, S. **Trace contaminants from coal**. Park Ridge, Napes. Data Corporation. 1978.

TUCKER, M. E. **Sedimentary petrology**: an introduction to the origin of sedimentary rocks Oxford: Brackwell Scientific Publications. 1991.

TYRRELL, W.R., et al. Trialing wetlands to treat coal mining wastewaters in low rainfall, high evaporation environment. **Water Science Technology**, v.35, n.5, p.293-299, 1997.

ANEXO A

Análise do rejeito de carvão

ANEXO A

Resultados das análises realizadas pela CIENTEC, para umidade higroscópica, poder calorífico, carbono, hidrogênio e nitrogênio para o rejeito de carvão bloco Busato antes de ser colocado na célula para a realização dos ensaios cinéticos (AM2) e após ser lixiviados por 20 semanas (AM1).

RESULTADOS ANÁLISES

<i>Pedido</i>	<i>Amostra</i>	<i>% Uh</i>	<i>% C_(b.s.)</i>	<i>% H_(b.s.)</i>	<i>% N_(b.s.)</i>	<i>PCS_(b.s.), kcal/kg</i>
	Rejeito Carvão Busato					
21066	Rejeito AM 2	5,25	14,91	1,65	0,33	1380
	Célula AM 1	2,20	19,09	1,76	0,43	1800

Abreviaturas: (b.s.0) = base seca; Uh = umidade higroscópica; C = Carbono; H = hidrogênio; N = Nitrogênio; PCS = poder calorífico superior; TID = Temperatura Inicial Deformação; TA = Temperatura Amolecimento; TH = Temperatura de Hemiesfera; TF = temperatura de Fluidez

Métodos:

- ABNT: NBR 8292: Preparação da amostra; NBR 8293: umidade;
- ASTM: D-5865: poder calorífico superior por bomba calorimétrica isoperibol; D-5373: carbono, hidrogênio, nitrogênio (combustão da amostra com detecção por infravermelho e condutividade térmica), utilizando instrumental da LECO Corporation, modelo CHN - 600; D-4239: enxofre total (combustão da amostra com detecção por infravermelho), utilizando instrumental da LECO Corporation, modelo SC – 132.
- DIN 51730/1998: Determinação da fusibilidade das cinzas de carvão em microscópio de aquecimento com registro do ensaio por filmagem em vídeo.

RESULTADOS ENVIADOS VIA MAIL EM 20/03/2007 Para Luciana Machado

APÊNDICE A

Análise referente ao rejeito de carvão

APÊNDICE A

Resultado das análises imediata do rejeito de carvão do bloco Busato da Mina do Recreio antes dos ensaios cinéticos.

Tabela 01 – Análise imediata do rejeito de carvão do bloco Busato

Base úmida	Umidade %	Cinza base úmida %	Material Volátil Base úmida
Análise 1	5,10	65,83	21,28
Análise 2	2,05	65,86	21,34
Análise 3	5,07	65,33	21,30
Média	4,07	65,67	21,31
Base úmida	Umidade %	Cinza base seca %	Material Volátil base seca %
Análise 1	5,10	68,82	17,94
Análise 2	2,05	68,66	18,00
Análise 3	5,07	68,75	17,96
Média	4,07	68,74	17,97

Resultados das análises de enxofre sulfático, enxofre pirítico e enxofre orgânico para o rejeito de carvão do bloco Busato da Mina do Recreio.

Tabela 02 – Valores analisados para o rejeito de carvão de enxofre total, enxofre pirítico, enxofre sulfático e enxofre orgânico

Bloco Busato	% S Total	% S SO₄²⁻	%S Pirítico	%S Orgânico
Análise 1	4,89	1,45	3,17	0,27
Análise 2	4,78	1,44	3,25	0,08
Análise 3	4,67	1,31	3,18	0,18
Média	4,78	1,40	3,20	0,18

Resultados dos ensaios estáticos para os rejeitos de carvão do bloco Busato pelo método ABA e ABA modificado do enxofre total (ABA) ou enxofre pirítico (ABA modificado), potencial de acidificação (AP), potencial de neutralização (NP), potencial de neutralização líquido (NNP) e razão de potencial de neutralização (NPR).

Tabela 03 - Ensaios estáticos para os rejeitos de carvão pelo método ABA e ABA modificado

ABA	% S total	AP (Kg CaCO₃/t)	NP (kgCaCO₃/t)	NNP	NPR
Análise 1	4,89	152,81	1,99	-150,82	0,01
Análise 2	4,78	149,37	1,76	-147,61	0,01
Análise 3	4,67	145,94	0,00	-145,94	0,00
Média	4,78	149,37	1,25	-148,13	0,01
ABA modificado	%S pirídico	AP(Kg CaCO₃/t)	NP (KgCaCO₃/t)	NNP	NPR
Análise 1	3,17	99,06	0,00	- 99,06	0,00
Análise 2	3,25	101,56	0,00	- 101,56	0,00
Análise 3	3,18	99,37	0,00	- 99,37	0,00
Média	3,20	100,00	0,00	- 100,00	0,00

APÊNDICE B
Análise referente aos resíduos alcalinos

APÊNDICE B

Resultados dos ensaios estáticos para as cinzas de fundo e leve de termoelétricas pelo método ABA: análises de enxofre total, potencial de acidificação (AP), potencial de neutralização (NP), potencial de neutralização líquido (NNP) e razão de potencial de neutralização (NPR).

Tabela 01 - Ensaio estáticos para a cinza de fundo, cinza leve e escória pelo método ABA

Cinza de fundo	% S total	AP (Kg CaCO₃/t)	NP (Kg CaCO₃/t)	NNP	NPR
Charqueadas					
Análise 1	0,20	6,25	26,78	20,53	4,28
Análise 2	0,29	9,06	21,09	12,03	2,33
Análise 3	0,36	11,25	31,32	20,07	2,78
Média	0,28	8,75	26,37	17,62	3,01
São Jerônimo					
Análise 1	0,22	6,87	9,20	2,32	1,35
Análise 2	0,22	6,87	12,88	6,01	1,87
Análise 3	0,12	3,75	31,58	27,83	8,42
Média	0,19	5,83	17,89	12,06	3,07
Candiota					
Análise 1	0,03	0,94	8,30	7,36	8,83
Análise 2	0,07	2,19	6,66	4,47	3,04
Análise 3	0,07	2,19	6,14	3,95	2,80
Média	0,06	1,77	7,00	5,23	3,95
Cinza leve					
Charqueadas					
Análise 1	0,12	3,75	0,00	-3,75	0,00
Análise 2	0,13	4,06	0,00	-4,06	0,00
Análise 3	0,08	2,50	0,00	-2,50	0,00
Média	0,11	3,42	0,00	-3,42	0,00
São Jerônimo					
Análise 1	0,33	10,31	26,00	15,69	2,52
Análise 2	0,24	7,50	20,77	13,27	2,77
Amostra 3	0,30	9,37	17,19	7,82	1,83
Média	0,29	9,06	21,32	11,94	2,32
Candiota					
Análise 1	0,13	4,06	15,72	11,66	3,87
Análise 2	0,07	2,19	16,35	14,16	7,47
Análise 3	0,09	2,81	15,43	12,62	5,49
Média	0,10	3,12	15,83	12,71	5,07
Escória forno panela					
Análise 1	0,11	3,44	473,62	470,18	137,68

Análise 2	0,14	4,37	426,35	421,98	97,56
Análise 3	0,09	2,81	418,18	415,37	148,81
Média	0,11	3,43	439,38	435,95	128,10
Escória forno fusão					
Análise 1	0,06	1,87	417,51	415,64	223,27
Análise 2	0,07	2,18	462,73	460,55	212,26
Análise 3	0,08	2,50	461,33	458,83	184,53
Média	0,07	2,18	447,19	445,01	206,69

Resultados dos ensaios estáticos para as cinzas de fundo e leve pelo método ABA modificado: enxofre pirítico, potencial de acidificação (AP), potencial de neutralização (NP), potencial de neutralização líquido (NNP) e razão de potencial de neutralização (NPR).

Tabela 02 - Ensaios estáticos para as cinzas de fundo, cinza leve e escória pelo método ABA modificado

Cinza úmida	%S Pirídico	AP (KgCaCO₃/t)	NP (KgCaCO₃/t)	NNP	NPR
Charqueadas					
Análise 1	0,00	0,00	9,71	9,71	-
Análise 2	0,00	0,00	10,23	10,23	-
Análise 3	0,00	0,00	9,23	9,23	-
Média	0,00	0,00	9,72	9,72	-
São Jerônimo					
Análise 1	0,00	0,00	0,00	0,00	-
Análise 2	0,00	0,00	4,62	4,62	-
Análise 3	0,00	0,00	0,00	0,00	-
Média	0,00	0,00	1,54	1,54	-
Candiota					
Análise 1	0,00	0,00	0,000	0,000	-
Análise 2	0,00	0,00	0,000	0,000	-
Análise 3	0,00	0,00	0,000	0,000	-
Média	0,00	0,00	0,000	0,000	-
Cinza leve					
Charqueadas					
Análise 1	0,00	0,00	20,64	20,64	-
Análise 2	0,00	0,00	18,12	18,12	-
Análise 3	0,00	0,00	19,63	19,63	-
Média	0,00	0,00	19,46	19,46	-
São Jerônimo					
Análise 1	0,00	0,00	15,81	15,81	-
Análise 2	0,00	0,00	11,75	11,75	-
Análise 3	0,00	0,00	12,36	12,36	-

Média	0,00	0,00	13,31	13,31	-
Candiota					
Análise 1	0,00	0,00	16,10	16,10	-
Análise 2	0,00	0,00	13,80	13,80	-
Análise 3	0,00	0,00	13,25	13,25	-
Média	0,00	0,00	14,38	14,38	-
Escória forno panela					
Análise 1	0,00	0,00	494,40	494,40	-
Análise 2	0,00	0,00	476,56	476,56	-
Análise 3	0,00	0,00	482,32	482,32	-
Média	0,00	0,00	484,42	484,42	-
Escória forno fusão					
Análise 1	0,00	0,00	461,59	461,59	-
Análise 2	0,00	0,00	450,69	450,69	-
Análise 3	0,00	0,00	456,36	456,36	-
Média	0,00	0,00	456,21	456,21	-

APÊNDICE C
Análise referente aos resíduos após os ensaios cinéticos

APÊNDICE C

Resultado das análises imediata do rejeito de carvão do bloco Busato da Mina do Recreio após os ensaios cinéticos nas células úmidas.

Tabela 01 – Análise imediata do rejeito de carvão após os ensaios cinéticos

Base úmida	Umidade %	Cinza base úmida %	Material volátil base úmida %
Análise 1	4,45	65,91	26,87
Análise 2	4,39	65,53	27,15
Análise 3	4,40	65,70	27,06
Média	4,41	65,71	27,02
Base seca	Umidade %	Cinza base seca %	Material volátil base seca %
Análise 1	4,45	66,95	23,49
Análise 2	4,39	67,55	23,78
Análise 3	4,40	66,73	23,69
Média	4,41	67,07	23,66

Tabela 02 – Resultados das formas de enxofre para os resíduos após os ensaios cinéticos

Cinza	% S total	% SSO₄²⁻	%S Pirídico	%S Orgânico
Análise 1	0,02	0,12	0,00	0,00
Análise 2	0,17	0,13	0,00	0,05
Análise 3	0,25	0,11	0,00	0,14
Média	0,13	0,12	0,00	0,01
Rejeito de carvão				
Análise 1	2,75	1,45	0,59	0,71
Análise 2	2,76	1,45	0,40	0,91
Análise 3	2,45	1,45	0,00	1,00
Média	2,65	1,45	0,33	0,87
Escória forno panela				
Análise 1	0,10	0,09	0,44	0,00
Análise 2	0,12	0,09	0,01	0,02
Análise 3	0,13	0,09	0,24	0,00
Média	0,12	0,09	0,23	0,00
Rejeito + cinza				
Análise 1	1,21	0,25	0,23	0,72
Análise 2	1,13	0,27	0,24	0,62
Análise 3	1,16	0,26	0,25	0,64
Média	1,16	0,26	0,24	0,66
Rejeito + escória				
Análise 1	3,09	0,68	0,00	2,41

Análise 2	3,42	0,71	0,00	2,72
Análise 3	2,97	0,69	0,00	2,28
Média	3,16	0,69	0,00	2,47

Resultados dos ensaios estáticos para os resíduos utilizados nos ensaios cinéticos após as 20 semanas método ABA e ABA modificado: enxofre total (ABA) ou enxofre pirítico (ABA modificado), potencial de acidificação (AP), potencial de neutralização (NP), potencial de neutralização líquido (NNP) e razão de potencial de neutralização (NPR).

Tabela 03 - Testes estáticos para os resíduos após as 20 semanas de ensaios cinéticos pelo método ABA

Cinza	% S total	AP (Kg CaCO₃/t)	NP (Kg CaCO₃/t)	NNP	NPR
Análise 1	0,02	0,62	17,51	16,89	28,24
Análise 2	0,17	5,31	17,34	12,03	3,26
Análise 3	0,25	7,81	17,73	9,92	2,27
Média	0,15	4,69	17,53	12,95	11,26
Rejeito de carvão					
Análise 1	2,66	83,12	0,00	-83,12	0,00
Análise 2	2,64	82,50	0,00	-82,50	0,00
Análise 3	2,65	82,81	0,00	-82,81	0,00
Média	2,65	82,81	0,00	-82,81	0,00
Escória forno panela					
Análise 1	0,10	3,12	490,02	486,90	157,06
Análise 2	0,12	3,75	485,24	481,49	129,30
Análise 3	0,13	4,06	476,14	472,08	117,27
Média	0,12	3,75	485,24	481,49	129,30
Rejeito + cinza					
Análise 1	1,20	37,50	0,00	-37,50	0,00
Análise 2	1,13	35,31	0,00	-35,31	0,00
Análise 3	1,16	36,25	0,00	-36,25	0,00
Média	1,16	36,25	0,00	-36,25	0,00
Rejeito + escória					
Análise 1	3,10	96,87	41,93	-54,94	0,43
Análise 2	3,42	106,87	39,53	-67,34	0,37
Análise 3	2,97	92,81	40,32	-52,49	0,43
Média	3,16	98,75	40,59	-58,16	0,41

Tabela 04 - Ensaio estático para os resíduos utilizados na célula após as 20 semanas pelo método ABA modificado

Cinza	%S Pirídico	AP(Kg CaCO₃/t)	NP (KgCaCO₃/t)	NNP	NPR
Análise 1	0,00	0,00	15,50	15,50	-
Análise 2	0,00	0,00	14,34	14,34	-
Análise 3	0,00	0,00	15,02	15,02	-
Média	0,00	0,00	14,96	14,96	-
Rejeito de carvão					
Análise 1	0,59	18,44	0,01	-18,43	0,00
Análise 2	0,40	12,50	0,00	-12,50	0,00
Análise 3	0,00	0,00	0,00	0,00	-
Média	0,33	10,31	0,001	-10,31	-
Escória forno panela					
Análise 1	0,44	13,75	490,23	476,48	35,65
Análise 2	0,01	0,31	495,21	494,90	1597,45
Análise 3	0,24	7,50	496,12	488,62	66,15
Média	0,23	7,19	493,78	486,67	566,42
Rejeito + cinza					
Análise 1	0,23	7,19	0,00	-7,19	0,00
Análise 2	0,24	7,50	0,00	-7,50	0,00
Análise 3	0,25	7,81	0,00	-7,81	0,00
Média	0,24	7,50	0,00	-7,50	0,00
Rejeito + escória					
Análise 1	0,00	0,00	42,32	42,32	-
Análise 2	0,00	0,00	41,27	41,27	-
Análise 3	0,00	0,00	40,32	40,32	-
Média	0,00	0,00	41,30	41,30	-