

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e
de Materiais – PPGE3M

LUCIANA ANGELITA MACHADO

CONTROLE DA GERAÇÃO DA DRENAGEM ÁCIDA DA
MINERAÇÃO DE CARVÃO PELO MÉTODO DE ADITIVOS
ALCALINOS COM ESCÓRIA DE ACIARIA ELÉTRICA

Porto Alegre

2013

LUCIANA ANGELITA MACHADO

Mestre em Engenharia

**CONTROLE DA GERAÇÃO DA DRENAGEM ÁCIDA DA MINERAÇÃO
DE CARVÃO PELO MÉTODO DE ADITIVOS ALCALINOS COM
ESCÓRIA DE ACIARIA ELÉTRICA**

Tese de Doutorado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais – PPGE3M, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia - Área de concentração: Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa.

Orientador: Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider

Coorientadora: Prof. Dr. Rejane Maria Candiota Tubino

Porto Alegre

2013

Esta Tese foi analisada e julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia - Área de concentração de Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa e aprovada em sua forma final pelo Orientador, Coorientador e pelo Coordenar do Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider
Orientador
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof^a. Dr^a. Rejane Maria Candiota Tubino
Coorientadora
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker
Coordenador do PPGE3M
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Eduardo Osório
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof^a. Dr^a. Liliana Amaral Féris
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Rodrigo de Almeida Silva
Faculdade Meridional

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por mais uma etapa conquistada em minha vida.

Um agradecimento muito especial, ao meu orientador, Professor Dr. Ivo André Homrich Schneider, pela colaboração, paciência e suas valiosas contribuições durante o desenvolvimento desta pesquisa. Obrigada por ter sido o grande responsável pelo meu interesse pela pesquisa e vida acadêmica.

À minha coorientadora, Professora Dr^a. Rejane Maria Candiota Tubino, por ter contribuído para solucionar dúvidas e problemas que foram surgindo ao longo da pesquisa, pelas correções e por todas as palavras de incentivo.

Ao Professor Dr. Luiz Antônio Bressani pelas orientações na montagem do experimento de expansão.

Ao Rodrigo Almeida Silva pela ajuda nas coletas das amostras e na montagem dos ensaios cinéticos.

Aos bolsistas Luísa Ventura e Pedro Ivo Villetti pela disposição e boa vontade que sempre demonstraram no auxílio da parte experimental desta pesquisa, com certeza vocês contribuíram muito para a realização deste trabalho.

A Jéssica Weiler, o Cassiano Rossi dos Santos e o Juarez Amaral pela ajuda constante nos ensaios cinéticos. Ao Jean Carlo Menezes pela disposição sempre demonstradas na solução de dúvidas. A Mariângela Camargo pela ajuda para finalizar as análises de metais. A todos os colegas do LEAmet que de uma forma ou outra contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao Gerson Miltzarek do LAPROM pela amizade e por estar sempre pronto a ajudar.

As empresas por permitirem a realização da pesquisa e pelo fornecimento das amostras, pois sem elas o trabalho não se tornaria real. Um agradecimento especial a Denise, Leila e Marcele da Usina Siderúrgica pelo apoio técnico fundamental para o desenvolvimento desta pesquisa.

À minha família que sempre me apoiaram incondicionalmente, que apostaram em mim mais do que ninguém e que seguramente são os que mais compartilham da minha alegria em defender esta tese. Em especial ao meu marido Juliano Brusco, pelo amor, companheirismo, compreensão e paciência durante todo o tempo de desenvolvimento desta tese.

Enfim, a todos que de alguma maneira contribuíram para a execução desse trabalho, seja pela ajuda constante ou por uma palavra de amizade.

Muito Obrigada!

RESUMO

A disposição de rejeitos com potencial de geração de acidez e consequente geração de drenagem ácida de mina (DAM) é um dos grandes problemas ambientais enfrentados pela indústria da mineração de carvão, pois a disposição inadequada contamina a água e o solo. A DAM é uma solução aquosa caracterizada por possuir pH geralmente abaixo de 3 e diversos metais dissolvidos. Devido a essas características, a DAM representa grandes riscos ambientais, em especial, aos recursos hídricos, em consequência da solubilização e mobilização de metais pesados. Este problema requer estudos no sentido de encontrar soluções que venham a minimizar os danos causados ao meio ambiente. A utilização de metodologias alternativas para a disposição dos rejeitos de mineração de carvão constitui em uma estratégia básica para a viabilidade de tais empreendimentos. Visando atender a esta necessidade, o presente trabalho estudou o controle da geração da DAM pelo método de aditivos alcalinos com o uso de escória de aciaria elétrica do forno panela (EAE-FP). A metodologia do trabalho incluiu a caracterização dos materiais, ensaios estáticos e ensaios cinéticos. Os ensaios estáticos foram realizados pelo método de contabilização de ácidos e bases, enquanto que os ensaios cinéticos foram realizados pelo método de células úmidas. Após foi realizada a mistura do rejeito de carvão com a EAE-FP em diferentes dosagens e foram dispostas a céu aberto, sujeitas à precipitação pluviométrica. Esses ensaios tiveram por objetivo uma melhor compreensão dos materiais em ambiente controlado e expostos ao intemperismo. Os resultados demonstram que a água que percolou pelo rejeito de carvão apresentou-se ácida e a água que percolou pela EAE-FP, alcalina. Contudo, os problemas ambientais podem ser em grande parte resolvidos pela mistura do rejeito de carvão com EAE-FP em uma proporção de RC:EAE-FP 10:10 estabelecida pelos ensaios estáticos. Os ensaios cinéticos e o experimento ao ar livre demonstram que durante vários meses de ensaios, na proporção RC:EAE-FP 10:10, ocorre um aumento do pH e uma redução na liberação de acidez, metais e sulfatos na água lixiviada. Análises adicionais de toxicidade para o microcrustáceo (*Daphnia similis*), peixes (*Pimephales promelas*) e algas (*Pseudokirchneriella subcapitata*) mostraram que o lixiviado da proporção RC:EAE-FP 10:15, apresentou níveis menores de toxicidade do que o lixiviado da proporção RC:EAE-FP 10:10, além da redução na liberação da acidez, metais e sulfato. Os resultados demonstraram a eficácia do método na qualidade da água de percolação tanto em termos de pH, concentrações de metais e toxicidade do efluente. Pode-se concluir que o método de contabilização de ácidos e bases mostra-se adequado para definir a proporção de mistura dos materiais. Essas misturas podem ser empregadas no controle da DAM tanto em depósitos de rejeitos em superfícies como no retorno dos rejeitos de carvão para o subsolo.

Palavras-chave: Drenagem ácida de mina; Rejeito de carvão; Escória de aciaria elétrica do forno panela; Poluição da água.

ABSTRACT

The waste disposal with potential to generate acidity and consequent generation of acid mine drainage (DAM) is one of the major environmental problems facing the coal mining industry since the improper disposal contaminates water and soil. DAM is an aqueous solution characterized by having pH below 3 and typically many dissolved metals. Due to these characteristics, the DAM is major environmental risks, especially to water resources as a result of solubilization and mobilization of heavy metals. This problem requires studies to find solutions that will minimize damage to the environment. The use of alternatives for the disposal of tailings coal mining methodologies constitutes a basic strategy for the viability of such projects. Aiming to address this need, this paper studied the control of the generation of DAM by alkali additives method with the use of the ladle slag of electric steelmaking (LSES). The methodology of the study included the characterization of materials, static tests and kinetic assays. The static tests were performed by the recording method of acids and bases, while kinetic assays were performed by the method of wet cells. Upon mixing coal tailing was performed with the LSES in different dosages and were placed in the open, subject to rainfall. These tests were aimed at a better understanding of the materials in a controlled environment and exposed to weathering. The results demonstrate that water leached by coal waste is introduced and acid leached by water LSES alkaline. However, environmental problems can be largely solved by mixing the coal waste with LSES in a ratio of CW:LSES 10:10 established by static tests . Kinetic assays and outdoor experiment demonstrate that several months of tests, the ratio CW:LSES 10:10, there is an increase in pH and a reduction in the release of acidity, metals and sulphate in the leach water. Further analysis of toxicity microcrustacean (*Daphnia similis*), fish (*Pimephales promelas*) and algae (*Pseudokirchneriella subcapitata*) showed that the proportion leached CW:LSES 10:15, showed lower levels of toxicity than the proportion of leached CW:LSES 10:10, besides the reduction in the release of acidity, metals and sulfate. The results demonstrated the effectiveness of the method on the quality of percolating water in terms of pH, metal concentration and toxicity of the effluent. It can be concluded that the method of recording of acids and bases proves to be adequate to set the mixing ratio of the materials. These blends can be used to control both DAM tailings deposits on surfaces such as the return of waste coal underground.

Keywords: Acid mine drainage; Waste coal; Ladle slag of electric steelmaking; Water pollution.

LISTA FIGURAS

Figura 1 - Reservas mundiais e principais usos dos carvões de acordo com seu rank	23
Figura 2 - Tetraedro da formação da drenagem ácida de mina	31
Figura 3 - Processo de formação da drenagem ácida de mina em pilha de rejeitos de mineração	32
Figura 4 - Redução do Fe^{+3} e aumento do Fe^{+2} dissolvido em presença e ausência de oxigênio	40
Figura 5 - Esquema de montagem do ensaio em célula úmida	52
Figura 6 - Equipamento utilizado no ensaio em colunas de lixiviação.....	54
Figura 7 - Equipamento de extração soxhlet para ensaios de lixiviação contínua	55
Figura 8 - Ensaio em campo com rejeito de carvão e cobertura seca, com três lisímetro para coleta do lixiviado.....	58
Figura 9 - Esquema de produção do aço em usinas integradas e em usinas semi-integradas .	70
Figura 10 - Local da amostragem do rejeito de carvão na Cooperminas - Forquilha/SC..	89
Figura 11 - Local da amostragem da escória de aciaria elétrica do forno panela da primeira coleta (a) e segunda coleta (b) na Usina Siderúrgica.....	91
Figura 12 - Ensaio de expansão em moldes cilíndricos com rejeito de carvão, escória de aciaria elétrica do forno panela e mistura entre os materiais nas seguintes proporções: RC:EAE-FP 10:2, RC:EAE-FP 10:4, RC:EAE-FP 10:6, RC:EAE-FP 10:8, RC:EAE-FP 10:10 e RC:EAE-FP 10:15	98
Figura 13 - Ensaio cinéticos em células úmidas com mistura de rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção RC:EAE-FP 10:15, proporção RC:EAE-FP 10:10, apenas escória de aciaria elétrica do forno panela (EAE-FP) e apenas rejeito de carvão (RC) para a previsão da drenagem ácida de mineração	102
Figura 14 - Experimento com rejeito de carvão, escória de aciaria elétrica do forno panela e misturas entre os materiais expostos às precipitações pluviométricas na planta experimental no LEAmet da UFRGS	106
Figura 15 - Curva do resultado da análise granulométrica do rejeito de carvão e da escória de aciaria elétrica do forno panela da primeira e da segunda coleta	109
Figura 16 - Porosidade do rejeito de carvão e da escória de aciaria elétrica do forno panela em diferentes proporções mássicas e granulometria	112
Figura 17 - Difratoograma de raios X da amostra do rejeito de carvão.....	115
Figura 18 - Difratoograma de raios X da amostra de escória de aciaria elétrica do forno panela	116
Figura 19 - Relação da expansão vertical versus tempo de cura para as amostras de rejeito de carvão (RC) e escória de aciaria elétrica do forno panela (EAE-FP) nas proporções de rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela: RC:EAE-FP 10:0; RC:EAE-FP 10:2; RC:EAE-FP 10:4; RC:EAE-FP 10:6; RC:EAE-FP 10:8; RC:EAE-FP 10:10; RC:EAE-FP 10:15 e RC:EAE-FP 0:10	117
Figura 20 - Valores de pH nos lixiviados das células úmidas com rejeito de carvão – RC (a), escória de aciaria elétrica do forno panela – EAE-FP (b), rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:10 – RC:EAE-FP	

10:10 (c), rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:15 – RC:EAE-FP 10:15 (d), valor mínimo (---) e máximo (—) permitido pela CONAMA 430 (2011) para lançamento de efluente..... 121

- Figura 21** - Valores de potencial redox nos lixiviados das células úmidas com rejeito de carvão – RC (a), escória de aciaria elétrica do forno panela – EAE-FP (b), rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:10 – RC:EAE-FP 10:10 (c) e rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:15 – RC:EAE-FP 10:15 (d)..... 122
- Figura 22** - Valores de acidez extraídos do rejeito de carvão nas análises dos lixiviados das células úmidas com rejeito de carvão – RC (a), escória de aciaria elétrica do forno panela – EAE-FP (b), rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:10 – RC:EAE-FP 10:10 (c) e rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:15 – RC:EAE-FP 10:15 (d)..... 124
- Figura 23** - Valores de alcalinidade total extraída da escória de aciaria elétrica do forno panela nos lixiviados das células úmidas com rejeito de carvão – RC (a), escória de aciaria elétrica do forno panela – EAE-FP (b), rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:10 – RC:EAE-FP 10:10 (c) e rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:15 – RC:EAE-FP 10:15 (d)..... 125
- Figura 24** - Concentração de ferro extraída nos lixiviados das células úmidas com rejeito de carvão – RC (a), escória de aciaria elétrica do forno panela – EAE-FP (b), rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:10 – RC:EAE-FP 10:10 (c) e rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:15 – RC:EAE-FP 10:15 (d)..... 127
- Figura 25** - Concentração de alumínio nos lixiviados das células úmidas com rejeito de carvão – RC (a), escória de aciaria elétrica do forno panela – EAE-FP (b), rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:10 – RC:EAE-FP 10:10 (c) e rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:15 – RC:EAE-FP 10:15 (d)..... 128
- Figura 26** - Concentração de manganês nos lixiviados das células úmidas com rejeito de carvão – RC (a), escória de aciaria elétrica do forno panela – EAE-FP (b), rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:10 – RC:EAE-FP 10:10 (c) e rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:15 – RC:EAE-FP 10:15 (d)..... 129
- Figura 27** - Concentração de zinco nos lixiviados das células úmidas com rejeito de carvão – RC (a), escória de aciaria elétrica do forno panela – EAE-FP (b), rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:10 – RC:EAE-FP 10:10 (c) e rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:15 – RC:EAE-FP 10:15 (d)..... 130
- Figura 28** - Concentração de cobre nos lixiviados das células úmidas com rejeito de carvão – RC (a), escória de aciaria elétrica do forno panela – EAE-FP (b), rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:10 – RC:EAE-FP 10:10 (c) e rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:15 – RC:EAE-FP 10:15 (d)..... 131
- Figura 29** - Concentração de chumbo nos lixiviados das células úmidas com rejeito de carvão – RC (a), escória de aciaria elétrica do forno panela – EAE-FP (b), rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:10 –

- RC:EAE-FP 10:10 (c) e rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:15 – RC:EAE-FP 10:15 (d)..... 132
- Figura 30** - Concentração de níquel nos lixiviados das células úmidas com rejeito de carvão – RC (a), escória de aciaria elétrica do forno panela – EAE-FP (b), rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:10 – RC:EAE-FP 10:10 (c) e rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:15 – RC:EAE-FP 10:15 (d)..... 133
- Figura 31** - Concentração de cromo nos lixiviados das células úmidas com rejeito de carvão – RC (a), escória de aciaria elétrica do forno panela – EAE-FP (b), rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:10 – RC:EAE-FP 10:10 (c) e rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:15 – RC:EAE-FP 10:15 (d)..... 135
- Figura 32** - Concentração de cálcio nos lixiviados das células úmidas com rejeito de carvão – RC (a), escória de aciaria elétrica do forno panela – EAE-FP (b), rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:10 – RC:EAE-FP 10:10 (c) e rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica na proporção 10:15 – RC:EAE-FP 10:15 (d)..... 136
- Figura 33** - Concentração de sulfato nos lixiviados das células úmidas com rejeito de carvão – RC (a), escória de aciaria elétrica do forno panela – EAE-FP (b), rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:10 – RC:EAE-FP 10:10 (c) e rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:15 – RC:EAE-FP 10:15 (d)..... 137

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais minerais identificados nos carvões.....	25
Tabela 2 - Intervalos de concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$) de elementos traço presentes no carvão em geral, Brasil, Estados Unidos e Austrália.....	26
Tabela 3 - Volume de ácido e concentração do ácido e da base a ser utilizado após a realização do teste <i>Fizz</i> na determinação do potencial de neutralização	43
Tabela 4 - Critérios do método ABA tradicional para identificação do potencial de geração de acidez dos materiais dados pela razão do potencial de neutralização (NPR)	44
Tabela 5 - Volume de ácido e concentração do ácido e da base a ser utilizado após teste <i>Fizz</i> para realização do na determinação do método capacidade neutralizante de ácido	48
Tabela 6 - Métodos preventivos, métodos de contenção e métodos de remediação utilizados para o controle da drenagem ácida de mineração	63
Tabela 7 - Composição das escórias de aciaria elétrica geradas no Brasil, Japão, Suécia, Europa, Alemanha e Itália.....	71
Tabela 8 - Composição característica da escória de aciaria elétrica do refino oxidante (EAE-FE) e da escória de aciaria elétrica forno panela - refino redutor (EAE-FP), da usina siderúrgica geradora da escória em estudo, em % de massa.....	72
Tabela 9 - Organismos-teste empregados na avaliação da toxicidade aquática	85
Tabela 10 - Identificação e quantidade de amostras de rejeito de carvão (RC) e escória de aciaria elétrica do forno panela (EAE-FP) utilizadas nos ensaios de massa específica, massa específica aparente e porosidade.....	93
Tabela 11 - Identificação e quantidade de rejeito de carvão e de escória de aciaria elétrica do forno panela utilizadas nos ensaios cinéticos por célula úmida	103
Tabela 12 - Métodos de análise, equipamentos, limites de detecção.....	104
Tabela 13 - Identificação e quantidade de amostras de rejeito de carvão (RC) e escória de aciaria elétrica do forno panela (EAE - FP) utilizadas no experimento em campo	105
Tabela 14 - Resultado da análise da massa específica (ρ_r), massa específica aparente (ρ_{ap}) e porosidade para o rejeito de carvão, escória de aciaria elétrica do forno panela e para a mistura dos materiais nas diferentes proporções mássicas	111
Tabela 15 – Resultado da composição elementar do rejeito de carvão (RC) e da escória de aciaria elétrica do forno panela (EAE-FP), % em massa.....	113
Tabela 16 – Resultado da análise imediata do rejeito de carvão e da escória de aciaria elétrica do forno panela, % em massa em base seca	114
Tabela 17 - Resultado do pH da água destilada e pH em pasta do rejeito de carvão (RC) e da escória de aciaria elétrica do forno panela (EAE-FP).....	118
Tabela 18 - Resultados de ensaios estáticos pelo método de contabilização de ácidos e bases tradicional e modificado para o rejeito de carvão (RC) e para escória de aciaria elétrica do forno panela (EAE-FP)	118
Tabela 19 - Balanço de massa do enxofre total nas células úmidas com rejeito de carvão (RC), escória de aciaria elétrica do forno panela (EAE-FP) e com as misturas nas proporções RC:EAE-FP 10:10 e RC:EAE-FP 10:15.....	139

Tabela 20 - Quantidade presentes de metais no início do ensaio cinético em células úmidas e quantidades extraída de metais durante o experimento com rejeito de carvão (RC), escória de aciaria elétrica do forno panela (EAE-FP) e nas misturas de rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção RC:EAE-FP 10:10 e RC:EAE-FP 10:15 durante as 80 semanas de ensaios cinéticos	140
Tabela 21 - Volume coletado de lixiviado por unidade experimental em cada período de chuva em milímetro	143
Tabela 22 - Precipitação no período e pH do percolado em cada unidade experimental	144
Tabela 23 - Precipitação no período e potencial redox – Eh (mV) do percolado em cada experimento.....	145
Tabela 24 - Precipitação no período e alcalinidade total (mg kg ⁻¹ de CaCO ₃) do percolado em cada experimento.....	147
Tabela 25 - Precipitação no período e acidez (mg kg ⁻¹ de CaCO ₃) do percolado em cada experimento.....	148
Tabela 26 - Precipitação no período e concentração ferro (mg kg ⁻¹ de amostra) do percolado em cada experimento	151
Tabela 27 - Precipitação no período e concentração manganês (mg kg ⁻¹ de amostra) do percolado em cada experimento	152
Tabela 28 - Precipitação no período e concentração alumínio (mg kg ⁻¹ de amostra) do percolado em cada experimento	153
Tabela 29 - Precipitação no período e concentração zinco (mg kg ⁻¹ de amostra) do percolado em cada experimento	154
Tabela 30 - Precipitação no período e concentração cobre (mg kg ⁻¹ de amostra) do percolado em cada experimento	155
Tabela 31 - Precipitação no período e concentração chumbo (mg kg ⁻¹ de amostra) do percolado em cada experimento	156
Tabela 32 - Precipitação no período e concentração níquel (mg kg ⁻¹ de amostra) do percolado em cada experimento	157
Tabela 33 - Precipitação no período e concentração cromo (mg kg ⁻¹ de amostra) do percolado em cada experimento.....	158
Tabela 34 - Precipitação no período e concentração sulfato (mg kg ⁻¹ de amostra) do percolado em cada experimento	159
Tabela 35 - Resultados do pH e metais do experimento ao ar livre comparados com os Limites da CONAMA 430 (2011)	161
Tabela 36 - Resultados da velocidade de infiltração (cm s ⁻¹) no início e no final do experimento em cada unidade experimental.....	162
Tabela 37 - Resultados dos testes de toxicidade aguda para microcrustáceo da espécie <i>Daphnia similis</i> na água lixiviada no 5º mês do experimento (Período de chuva: 26 a 28/12/12 e precipitação: 70 mm).....	163
Tabela 38 - Resultados dos testes de toxicidade aguda para peixes da espécie <i>Pimephales promelas</i> na água lixiviada no 5º mês do experimento (Período de chuva: 26 a 28/12/12 e precipitação: 70 mm)	164

Tabela 39 - Resultados dos testes de toxicidade aguda para algas da espécie *Pseudokirchneriella subcapitata*, após 96 horas, na água lixiviada no 5º mês do experimento (Período de chuva: 26 a 28/12/12 e precipitação: 70 mm) 165

LISTA DE ABREVIATURAS

ABA: Contabilização de Ácidos e Bases
ABCM: Associação Brasileira do Carvão Mineral
ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas
AFNOR: Association Française de Normalisation
ANC: Capacidade de Neutralização Àcido
ANEEL: Agência Nacional de Energia Elétrica
AP: Potencial de Acidez
APHA: American Public Health Association
AS: Social Accountability
ASTM: American Society for Testing and Materials
AWWA: American Water Works Association
BC: Ensaio Inicial de Investigação da Columbia Britânica
BEN: Balanço Energético Nacional
CETESB: Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo
CNI: Confederação Nacional da Indústria
CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente
CENO: Concentração de Efeito Não Observado
CEO: Concentração de Efeito Observado
CL: Concentração Letal
CE: Concentração Efetiva
CT: Centro de Tecnologia
DAM: Drenagem Àcida de Mineração
DIN: Deutsches Institut für Normung
DNPM: Departamento Nacional de Produção Mineral
EAE-FP: Escória de Aciaria Elétrica do Forno Panela
EPA: Environmental Protection Agency
EPRI: Electric Power Research Institute
FT: Fator de Toxicidade
GTA: Grupo Técnico de Assessoramento
IAB: Instituto Aço Brasil
ICCP: International Committee for Coal And Organic Petrology
ICP-MS: Espectrometria de Massa Com Plasma Indutivamente Acoplado

ICP-OES: Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado

ICSU: Committee of the International Council of Scientific Unions

INAP: International Network For Acid Prevention

IEA: Energy Information Administration

ISO: International Organization for Standardization

JIS: Japanese Industrial Standards

LAGEOTEC: Laboratório de Geotecnologia

LEAmet: Laboratório de Estudos Ambientais para a Metalurgia

MW: Megawatts

NAG: Geração Líquida de Ácido

NBR: Norma Brasileira Registrada

nd: não detectado

NNP: Potencial de Neutralização Líquido

NP: Potencial de neutralização

NPR: Razão do Potencial de Neutralização

OECD: Organization for Economic Co-Operation and Development

pH: Potencial Hidrogeniônico

PPA:S: Razão Potencial de Produção Alcalina:Enxofre

PVC: Cloreto de Polivinila

RC: Rejeito de Carvão

ROM: Run of Mine

SENAI: Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial

UFRGS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul

WCI: World Coal Institute

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 REVISÃO DE LITERATURA	22
2.1 CARVÃO MINERAL: CONCEITO, GÊNESE E CLASSIFICAÇÃO	22
2.2 RESERVAS E PRODUÇÃO DO CARVÃO MINERAL NO BRASIL	27
2.3 IMPACTOS DA MINERAÇÃO AO MEIO AMBIENTE	29
2.4 DRENAGEM ÁCIDA NA MINERAÇÃO - DAM.....	31
2.4.1 Reações de oxidação e geração de acidez	34
2.4.2 Reações de neutralização da acidez	35
2.4.3 Estágios da geração de drenagem ácida na mineração	38
2.4.4 Cinética da geração da drenagem ácida na mineração	39
2.5 ENSAIOS ESTÁTICOS PARA A PREVISÃO DA GERAÇÃO DA DRENAGEM ÁCIDA NA MINERAÇÃO.....	41
2.5.1 Determinação do pH em pasta	42
2.5.2 Método de contabilização de ácidos e bases - ABA: ABA tradicional e ABA modificado	42
2.5.3 Ensaio inicial de investigação da Columbia Britânica – BC	46
2.5.4 Razão potencial de produção alcalina:enxofre - PPA:S	46
2.5.5 Ensaio de geração líquida de ácido – NAG	47
2.5.6 Método capacidade de neutralização ácido – ANC	48
2.6 CONSIDERAÇÕES SOBRE OS ENSAIOS ESTÁTICOS.....	49
2.7 ENSAIOS CINÉTICOS PARA A PREVISÃO DA GERAÇÃO DA DRENAGEM ÁCIDA NA MINERAÇÃO.....	51
2.7.1 Ensaio em célula úmida	51
2.7.2 Ensaio em coluna	53
2.7.3 Ensaio de extração soxhlet	54

2.7.4 Ensaio de confirmação da Columbia Britânica – BC.....	56
2.7.5 Ensaio em reator em grupo	57
2.7.6 Ensaio no campo	57
2.8 CONSIDERAÇÃO SOBRE OS ENSAIOS CINÉTICOS	59
2.9 CONTROLE DA DRENAGEM ÁCIDA NA MINERAÇÃO COM ADITIVOS ALCALINOS.....	62
2.10 ESCÓRIA DE ACIARIA ELÉTRICA.....	68
2.10.1 Processos de produção do aço e a formação da escória de aciaria.....	68
2.10.2 Escória de aciaria: composição química	70
2.10.3 Escória de aciaria elétrica: expansibilidade.....	74
2.10.4 Escória de aciaria elétrica: aproveitamento	78
2.11 PARÂMETROS DE CONTROLE DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINERAÇÃO... ..	80
3 MATERIAIS E MÉTODOS	88
3.1 AMOSTRAGEM E PREPARAÇÃO DO REJEITO DE CARVÃO.....	88
3.2 AMOSTRAGEM E PREPARAÇÃO DA ESCÓRIA DE ACIARIA ELÉTRICA DO FORNO PANELA	90
3.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL	92
3.3.1 Determinação da composição granulométrica.....	92
3.3.2 Determinação da massa específica e porosidade	92
3.3.4 Composição química.....	93
3.3.5 Análise imediata.....	94
3.3.6 Composição mineralógica.....	96
3.4 ENSAIOS DE EXPANSIBILIDADE	96
3.5 ENSAIOS ESTÁTICOS.....	98
3.5.1 Potencial hidrogeniônico (pH) em pasta.....	98
3.5.2 Método de contabilização de ácidos e bases: ABA tradicional e ABA modificado	99

3.6 ENSAIO CINÉTICO EM CÉLULAS ÚMIDAS.....	101
3.7 EXPERIMENTO EXPONDO OS MATERIAIS AO AR LIVRE	104
3.7.1 Ensaios de ecotoxicidade	107
3.7.1 Determinação da velocidade de infiltração de água nos experimentos ao ar livre	108
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	109
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO REJEITO DE CARVÃO E DA ESCÓRIA DE ACIARIA ELÉTRICA DO FORNO PANELA	109
4.1.1 Distribuição granulométrica	109
4.1.2 Massa específica e porosidade	110
4.1.3 Composição química.....	112
4.1.4 Análise imediata.....	114
4.1.5 Composição mineralógica.....	114
4.1.6 Ensaios de expansibilidade.....	116
4.2 RESULTADOS DOS ENSAIOS ESTÁTICOS	117
4.2.1 Potencial hidrogeniônico - pH em pasta	117
4.2.2 Método de contabilização de ácidos e bases: ABA tradicional e ABA modificado	118
4.3 RESULTADOS DO ENSAIO CINÉTICO EM CÉLULAS ÚMIDAS	120
4.3.1 Potencial hidrogeniônico no lixiviado	120
4.3.2 Potencial redox no lixiviado	121
4.3.3 Acidez no lixiviado	123
4.3.4 Alcalinidade total no lixiviado.....	124
4.3.5 Concentração de ferro no lixiviado	126
4.3.6 Concentração de alumínio no lixiviado.....	127
4.3.7 Concentração de manganês no lixiviado.....	128
4.3.8 Concentração de zinco no lixiviado.....	130

4.3.9	Concentração de cobre no lixiviado	131
4.3.10	Concentração de chumbo no lixiviado	132
4.3.11	Concentração de níquel no lixiviado	133
4.3.12	Concentração de cromo no lixiviado	134
4.3.13	Concentração de cálcio no lixiviado	135
4.3.14	Concentração de sulfato no lixiviado	136
4.4	CONSIDERAÇÕES SOBRE OS ENSAIOS CINÉTICOS	138
4.5	EXPERIMENTO AO AR LIVRE	141
4.5.1	Velocidade de infiltração de água no início e no final do experimento ao ar livre	162
4.5.2	Ensaio de ecotoxicidade do lixiviado do experimento ao ar livre	162
4.6	CONSIDERAÇÕES SOBRE A VIABILIDADE TÉCNICA E ECONÔMICA.....	165
5	CONCLUSÕES.....	167
6	POSSIBILIDADES DE ESTUDOS FUTUROS.....	170
	REFERÊNCIAS.....	171

1 INTRODUÇÃO

A produção de carvão mineral no Brasil concentra-se na região sul do país. Segundo dados de 2011 do Departamento Nacional de Produção Mineral, o Estado do Rio Grande do Sul (RS) é o maior produtor de carvão mineral fóssil, com 65,0% da produção total. Santa Catarina (SC) detém 33,7% da produção e o Paraná (PR) apenas com 1,4%. No entanto, em termos de faturamento, a distribuição se altera, SC possui 66,2% do valor total, RS com 31,0% e o PR 2,8%. Esta diferença está relacionada ao maior valor econômico associado ao carvão beneficiado de SC. Do total de carvão mineral extraído, a maior parte é utilizada na geração de energia elétrica (81,0%) e o restante (18,9%) utilizado como combustível industrial (ARAÚJO, 2012).

As atividades de lavra e beneficiamento, da abertura até o fechamento da mina, ocorrem a movimentação de grandes quantidades de materiais, 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 a disposição, preparação do terreno e emprego de técnicas para evitar o escoamento superficial e infiltração dos contaminantes.

A drenagem ácida de minas (DAM) representa um sério problema ambiental, capaz de comprometer a qualidade dos recursos hídricos próximos à região onde ocorre. Anualmente, no mundo inteiro, quantidades consideráveis de recursos são destinadas para a remediação dos problemas ambientais decorrentes da DAM. No Brasil, o problema ocorre em vários locais, mas em especial gravidade na mineração de carvão em Santa Catarina (MONTEIRO, 2004). A principal fonte de DAM é a percolação das águas pluviais pelos depósitos de rejeitos de carvão.

Nos últimos anos, ações movidas pelo Ministério Público Federal na região sul de Santa Catarina forçaram a busca e o desenvolvimento de métodos para o controle da poluição pelo setor. Nesse período, o Ministério Público Federal determinou que as empresas e órgão ambientais apresentassem projetos de recuperação ambiental para a região que compõe a Bacia Carbonífera do Sul Catarinense, contemplando áreas de depósitos de rejeitos, áreas mineradas a céu aberto e minas abandonadas (GTA, 2007).

A DAM resulta da oxidação de sulfetos metálicos na presença de ar e água. Este tipo

de poluição é comum em áreas de mineração de carvão, devido aos teores de sulfeto de ferro (FeS_2) nos rejeitos. Os poluentes da DAM afetam a qualidade da água, baixando o pH, reduzindo a alcalinidade natural, aumentando a dureza total e acrescentando quantidades indesejáveis de sulfato, ferro, alumínio, manganês e, eventualmente, outros metais pesados. Essas fontes podem permanecer ativas por décadas e até mesmo por séculos (KONTOPOULOS, 1998).

Os métodos de controle da DAM podem ser classificados em métodos preventivos, de controle da migração e de remediação (KONTOPOULOS, 1998). O método preventivo de aditivos alcalinos baseia-se na mistura de materiais alcalinos com rejeitos geradores de DAM. O material tradicionalmente empregado é o calcário (CaCO_3) e o procedimento é simples e de baixo custo. Outros materiais também podem ser aplicados, a um custo ainda mais baixo, como escórias de siderurgia, cinzas da queima do carvão em termoeletricas e resíduos da construção civil (SKOUSEN et al, 1998; DOYE; DUCHESNE, 2003; FENG et al, 2004; LILGE et al, 2005; SOARES et al, 2006; MACHADO et al, 2009, MORAES et al, 2011; MACHADO; SCHNEIDER, 2012; ABREU et al, 2012; LEITE et al, 2013).

Neste contexto, as escórias de processos siderúrgicos ocupam um papel de destaque. As escórias são os resíduos ou coprodutos, de maior geração na produção de aço. A geração de escória de aciaria elétrica do refino oxidante varia entre 140 a 170 kg t^{-1} de aço líquido produzido e a produção de escória de refino redutor no forno panela é de aproximadamente 15 kg t^{-1} de aço líquido produzido (GEYER, 2001). Para o setor, é importante encontrar meios para a destinação destes materiais. As escórias de aciaria elétrica do refino oxidante vêm sendo amplamente empregadas na adição em cimento, nivelamento de terrenos, base de estradas, lastro ferroviário, entre outras aplicações (DAL MOLIN et al, 2004; POLESE et al, 2006; JESUS, 2012; CNI, 2012; IAB, 2013a; IAB, 2013b). Entretanto, a escória do forno panela, em função de sua composição química, grande expansibilidade e menor estabilidade física como agregado não encontra aplicações, sendo geralmente encaminhada para aterros industriais. Assim, é importante estudar as suas propriedades e alternativas de aplicação como forma de resolver o problema de destinação desta escória. Alguns autores sugerem o seu uso no controle da geração de acidez e recuperação de ambientes acidificados (SKOUSEN et al, 1998; SIMMONS et al, 2002; HEINECK et al, 2003; LILGE et al, 2005; MACHADO et al; 2009; LEITE et al, 2013, FIRPO et al, 2013).

Deve-se enfatizar que o controle da geração da DAM no Brasil ainda é baseado em sistemas coleta e tratamento do efluente pelo processo de neutralização e precipitação de metais (SILVEIRA et al, 2009). As ações visando o uso de métodos preventivos são poucas.

Pode-se mencionar o trabalho conduzido por coberturas secas, em unidades experimentais (GALATTO et al, 2007; SOARES et al, 2006). Em relação ao método de aditivos alcalinos, um estudo anterior em escala de laboratório foi realizado no Estado Rio Grande do Sul, avaliando-se o uso de escórias e cinzas de termoelétricas (MACHADO et al, 2009; MACHADO; SCHNEIDER, 2012). Não existe ainda um estudo aprofundado realizado com os rejeitos de carvão de Santa Catarina.

Ainda, neste trabalho, pretendeu-se avançar em termos de metodologia para predição e avaliação do processo de geração de DAM bem como no controle da mesma pela mistura do material gerador de acidez com um material alcalino. Avaliaram-se as metodologias clássicas de laboratório (ensaios estáticos e cinéticos), mas também se desenvolveu um sistema novo adaptado a granulometria real dos materiais e as condições intempéricas naturais. Acrescentou-se, como importante, não somente a análise de parâmetros químicos da água de percolação, mas também os efeitos toxicológicos. Ainda, investigou-se a evolução das propriedades, expansão, porosidade e percolação da água no decorrer do tempo.

Assim, o objetivo geral da presente pesquisa foi estudar o controle da geração da drenagem ácida da mineração de carvão pelo método de aditivos alcalinos, misturando o rejeito de carvão (RC) de Santa Catarina com escória de aciaria elétrica de forno panela (EAE-FP).

Os objetivos específicos foram:

- ✓ caracterizar uma amostra de RC e uma amostra de EAE-FP e examinar o potencial de acidificação e o potencial neutralização dos materiais;
- ✓ estabelecer as relações mássicas para mistura dos materiais baseados no balanço de ácidos e bases;
- ✓ realizar estudos cinéticos em células úmidas, com os materiais em separado e em misturas, avaliando a qualidade da água em termos químicos;
- ✓ realizar estudos cinéticos ao ar livre, sob condições climáticas naturais, com os materiais em separado e em misturas, avaliando a qualidade da água de percolação em termos químicos e toxicológicos;
- ✓ avaliar as propriedades de expansão e percolação de água dos materiais, quando dispostos em separado ou misturados;
- ✓ contextualizar de forma técnica e econômica a viabilidade de utilização da EAE-FP para prevenir a geração da DAM.

Como delimitação do trabalho, ressalta-se que os resultados apresentados restringem-se ao rejeito de carvão gerado no beneficiamento gravimétrico de grossos da camada Barro

Branco (SC) e à escória do forno panela gerada na produção de aços especiais. As amostras obtidas foram coletadas de forma representativa e de acordo com as normas. Porém, no caso do rejeito de carvão, variações no material podem ocorrer em virtude das variações geológicas da jazida e eventuais modificações nos processos de lavra e beneficiamento. No caso da escória, mudanças também podem ocorrer em virtude dos insumos e tipo de aço produzido. Entretanto, as técnicas de caracterização dos materiais e as metodologias de ensaios estáticos e cinéticos podem ser aplicadas para efetuar o controle da geração da DAM em situações diferenciadas.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Neste capítulo será apresentado o embasamento teórico do presente trabalho, o qual engloba os seguintes assuntos: conceito, gênese, classificação e constituição do carvão mineral e da escória de aciaria elétrica do forno panela e seus respectivos impactos ambientais, com ênfase na drenagem ácida de mineração.

2.1 CARVÃO MINERAL: CONCEITO, GÊNESE E CLASSIFICAÇÃO

O carvão mineral é definido como uma rocha sedimentar combustível oriunda de matéria orgânica (OSÓRIO et al, 2008). A sua origem está associada a vegetais terrestres, soterrados e preservados por milhões de anos, sendo considerado um combustível não renovável formado da fossilização da biomassa, em um longo processo, no tempo geológico, ocorre geralmente em camadas estratificadas, que vão de poucos centímetros a centenas de metros de espessura (IEA, 2012).

Os processos que convertem a matéria orgânica em combustíveis, através da ação de microorganismos, pressão, temperatura e tempo, em distintos e consecutivos estágios, são chamados de carbonificação (OSÓRIO et al, 2008). O grau de carbonificação ou *rank* refere-se ao grau de maturação atingido ao longo de uma evolução geológica, desde o estágio inicial de turfa até o estágio final de antracito. Esta maturação é traduzida por um enriquecimento relativo de carbono, diminuição da matéria volátil, hidrogênio e oxigênio e um aumento do poder calorífico. O *rank* pode ser avaliado através de parâmetros químicos (umidade, matéria volátil, poder calorífico, teor de carbono, oxigênio e hidrogênio) e por parâmetros físicos (poder refletor da vitrinite). O estágio mínimo para a utilização industrial do carvão é o linhito (MONTEIRO, 2004).

Os carvões são divididos segundo a norma D 388 (ASTM, 1992) em quatro classes: linhito, sub-betuminoso, betuminoso e antracito. Segundo Osório et al (2008) a siderurgia brasileira a coque utiliza há anos uma classificação baseada apenas na matéria volátil e que teve sua origem na simplificação da norma D 388 (ASTM, 1992). Com base nesta norma os

carvões classificam-se (em base seca) em alto voláteis são os que possuem teor de matéria volátil maior que 31%, em médio volátil com teor entre 24 e 31% de matéria volátil e em baixo voláteis com teor de matéria volátil menor que 20% (ASTM, 1992).

As reservas mundiais de carvão mineral são compostas por 53% de carvão com alto *rank* (betuminoso e antracito) e 47% com baixo *rank* (linhito e sub-betuminoso). A produção e o consumo mundial concentram-se nas categorias intermediárias que são compostas pelos carvões betuminoso, sub-betuminoso e linhito. A turfa, de baixo grau de carbonificação, constitui um dos primeiros estágios do carvão, com teor de carbono na ordem de 45%; o linhito apresenta um índice que varia de 60 a 75%; o carvão betuminoso, mais utilizado como combustível, contém cerca de 75 a 85% de carbono, e o mais puro dos carvões, o antracito, apresenta um conteúdo carbonífero superior a 90% (SILVA, 1990; MONTEIRO, 2004; WCI, 2012). Segundo Kalkreuth et al (2010), o carvão de Santa Catarina pode ser classificado em relação ao *rank* como betuminoso alto volátil, ocorre na formação Rio Bonito, de idade Permiana, na Jazida Sulcatarinense, localizada na região sudeste do estado. O carvão apresenta alto teor de cinza e significativas concentrações de alguns elementos traços que são considerados como possíveis causadores de impacto ao meio ambiente, como As, Co, Cr, Cu, Hg, Li, Ni, Pb, Tl, V e Zn (KALKREUTH et al, 2010). A Figura 1 apresenta um fluxograma dos estágios do processo de carbonificação, a proporção de reservas mundiais e os principais usos do carvão, de acordo com seu *rank*.

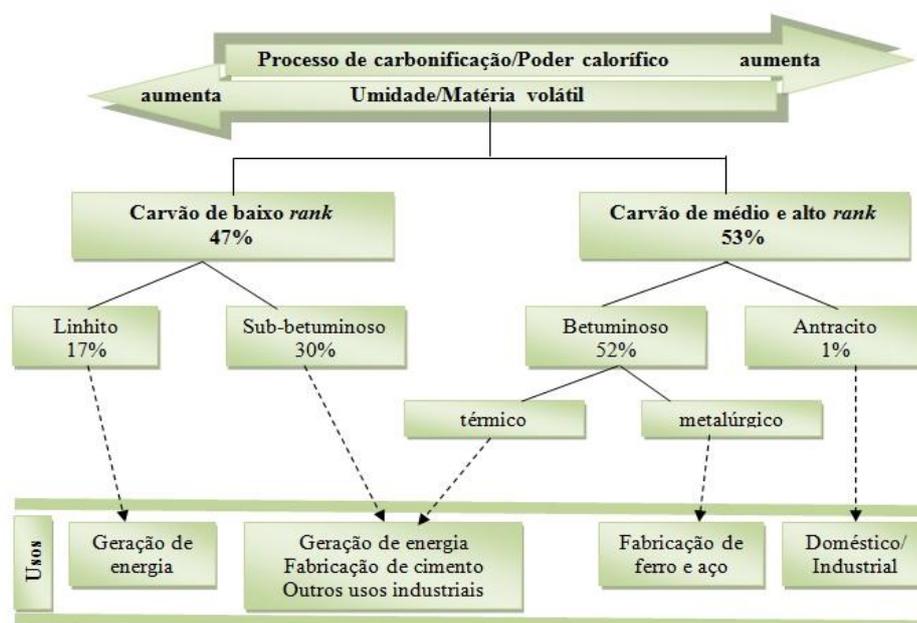


Figura 1 - Reservas mundiais e principais usos dos carvões de acordo com seu *rank*
 Fonte: Adaptado World Coal Institute - WCI (2012)

O carvão não é uma substância homogênea, pois é formado por macerais. Os macerais são remanescentes de plantas carbonificadas, são componentes microscópicos que apresentando forma e/ou estrutura ainda preservada no estágio de carvão betuminoso, variam muito na sua composição química e propriedades físicas. A identificação dos constituintes orgânicos e inorgânicos dos carvões é importante para o conhecimento das possibilidades tecnológicas para o aproveitamento do carvão. A diferenciação dos grupos de macerais é feita através do microscópico de reflexão levando em consideração os organismos que lhes deram origem e as propriedades, tais como: a cor, a forma, o relevo, a dureza e principalmente, a refletividade. Os macerais reunidos em três grupos fundamentais: a vitrinita (3 macerais), inertinita (6 macerais) e liptinita (5 macerais) (ICCP, 1971; MACKOWSKY, 1982; TUCKER, 1991):

✓ **vitrinita:** é o mais abundante dos três macerais. Possui propriedades intermediárias entre os macerais inertinita e liptinita. Esse grupo de maceral é formado pela telinita, colinita e vitrodetrinita que são caracterizadas por sua estrutura e tonalidade (cor cinza);

✓ **liptinita:** é formada principalmente pela exina dos esporos e poléns que é a membrana protetora, mecânica e quimicamente muito resistente, protegendo as células germinais dos vegetais. É o maceral que possui os maiores teores de hidrogênio alifático, matéria volátil e poder calorífico. Apresenta menor densidade e grau de aromaticidade, e tem a maior intensidade de inchamento. Produz os carvões devolatilizados mais porosos. Formam esse grupo de macerais: esporinita, cutinita, alginita, resinita e liptodetrinita. Esses compostos são identificados pela forma e cor (cor preta, podendo apresentar variantes de marrom, castanho escuro, castanho avermelhado, conforme a natureza do carvão a que pertence);

✓ **inertinita:** esse grupo é formado, principalmente pelos tecidos fusinizados em lentes ou em fragmentos, e seu nome provém das propriedades quase nulas de fusibilidade por ocasião da coqueificação. Formam esse grupo de macerais: fusinita, semifusinita, inertodetrinita, micrinita e esclerotinita, cada um deles podendo ser identificado por características de cor e forma (cor branca). Contém a maior proporção de hidrogênio aromático e, normalmente, contém a menor proporção de hidrogênio alifático.

No caso especial da análise de macerais da camada Barro Branco de Santa Catarina, segundo Corrêa e Wolf (1980), o perfil começa com plena formação da camada, sem transição com os sedimentos sotopostos. O microlitotipo mais importante é a trimacerita, que forma a maior parte do carvão. Em amostras com elevado teor de vitrinita, ocorre telinita e

desmocolinita.

A heterogeneidade do sistema sólido que constitui os carvões reflete no exame da sua estrutura, os seus elementos constituintes e as características do material de origem, permitindo agrupá-los em classes relativamente bem definidas, com relação ao tipo de rocha e minerais constituintes (HOLZ, 1998). A fração inorgânica é apresentada por diversos tipos de rochas e minerais, os quais estão 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 (argilominerais), silicatos, carbonatos, sulfetos e sulfatos estão presentes em praticamente todos os carvões. A Tabela 1 relaciona os principais minerais presentes no carvão de acordo com Torrey (1978).

Tabela 1 - Principais minerais identificados nos carvões

Classe	Minerais
Aluminossilicatos	Ilita, caolinita, montmorilonita
Sulfetos	Pirita, marcasita
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 (pirita predominante). O enxofre 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 se destacam Breger (1958), Nicholls (1968), Pires e Teixeira (1992), Torrey (1978), Buggey et al (1995), Swaine e Goodarzi (1995) e Davidson et al (1994). 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 de determinados organismos por: 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); via química, a partir da precipitação de sulfetos (Fe, Cu, Pb, Zn), por produtos de oxidação (Ag) e por 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) gerados pela concentração destes no meio ambiente durante os processos de beneficiamento e disposição do rejeito de carvão. Na Tabela 2 apresenta os intervalos de concentração de alguns elementos traço presentes nos carvões brasileiros, dos Estados Unidos e Austrália. Comparando os elementos presentes no carvão brasileiro com o carvão dos Estados Unidos e Austrália, observa-se que os carvões do Brasil apresentam valores mais elevados de B, Ba e Cd.

Tabela 2 - Intervalos de concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$) de elementos traço presentes no carvão em geral, Brasil, Estados Unidos e Austrália

Origem	As	B	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu
$\mu\text{g g}^{-1}$								
Geral	0,5 - 80	5 - 400	20 - 1000	0,1 - 15	0,1 - 3	0,5 - 30	0,5 - 60	0,5 - 50
Brasil	1,3 - 1,2	36 - 230	30	5 - 73	9	6 - 43	9 - 74	9 - 71
Estados Unidos	0,1 - 420	-	-	0,05 - 32	0,03 - 3,7	0,06 - 70	0,54 - 70	0,16 - 120
Austrália	<0,1 - 36	1 - 14	-	<0,5 - 12	-	<5 - 321	<5 - 117	<1 - 741
Origem	Ga	Hg	Li	Mn	Mo	Nb	Ni	Pb
$\mu\text{g g}^{-1}$								
Geral	1 - 20	0,02 - 1	1 - 80	5 - 300	0,1 - 10	1 - 20	0,5 - 50	2 - 80
Brasil	23 - 28	0,05 - 0,8	-	31 - 240	2,6 - 10	-	15 - 64	2 - 95
Estados Unidos	-	0,01 - 8,0	-	1,4 - 3500	0,13 - 41	-	0,32 - 69	0,7 - 76
Austrália	-	-	-	<2 - 667	<0,1 - 6	-	-	<1 - 595
Origem	Rb	Sb	Sc	Sr	Sn	U	Zn	Zr
$\mu\text{g g}^{-1}$								
Geral	2 - 50	0,05 - 10	0,2 - 10	1 - 10	15 - 500	0,5 - 10	5 - 200	5 - 300
Brasil	-	-	1,5	-	-	-	30 - 217	110 - 127
Estados Unidos	-	0,04 - 43	0,10 - 16	-	-	0,06 - 76	0,88 - 910	-
Austrália	-	-	-	-	-	<1 - 58	<2 - 273	-

Fonte: Adaptada Pires; Querois (2004)

Conforme estudo realizado por Buggley 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 podem 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. Segundo pesquisa realizada por Pires e Teixeira (1992) os elementos traços associados às frações orgânicas e sulfetados volatilizam durante a combustão do carvão, o que não ocorre aos metais presentes nos aluminossilicatos.

Davidson et al (1994) identificaram onze elementos traço presente no carvão, os quais estão associados a três principais minerais: pirita, caulinita, illita. No entanto, o carvão não apresentam composição química ou propriedade física (como tamanho da partícula e densidade) uniforme. O carvão apresenta-se em diferentes estágios de formação, com morfologias e elementos traço distintos, desta forma apresentarão comportamento diferente na combustão, especialmente na formação de cinzas.

2.2 RESERVAS E PRODUÇÃO DO CARVÃO MINERAL NO BRASIL

Segundo Araújo (2012), no ano de 2011, as reservas lavrável brasileiras de carvão mineral, incluindo os tipos betuminoso, sub-betuminoso e linhito são de 2392 milhões de toneladas com uma produção beneficiada de 5,96 milhões de tonelada, gerando uma receita bruta pelas carboníferas de R\$ 924,23 milhões. Os carvões da região sul do Brasil, em geral, caracterizam-se por apresentar elevado teor de matéria mineral (entre 40 a 60%), condicionando pelo ambiente de deposição da matéria orgânica. A matéria mineral está intimamente ligada à matéria carbonosa, o que dificulta o beneficiamento desses carvões (OSÓRIO, 1997). Além disso, apresentam percentuais elevados de cinzas (entre 47% e 58%) e enxofre (valores que variam de 1,0% a 10%) e baixos percentuais de materiais voláteis quando comparados a outros carvões produzidos no mundo. O rendimento do beneficiamento do carvão é baixo, devido a distribuição da matéria mineral na matéria carbonosa. Ela está intrinsecamente misturada. 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 de 9 a 10% no Paraná.

A associação da matéria carbonosa com a matéria mineral é intrínseca, dificultando a identificação do carvão e do folhelho carbonoso. O poder calorífico do carvão brasileiro é baixo, varia de 3700 a 4500 kcal kg⁻¹ (15,5 a 18,8 MJ kg⁻¹, respectivamente) quando comparado com as 6400 e 6700 kcal kg⁻¹ (26,8 a 28,1 MJ kg⁻¹, respectivamente) dos carvões da Polônia e dos Estados Unidos, respectivamente (BRASIL, 1972 *apud* FILHO et al, 2006).

O carvão do Rio Grande do Sul, segundo estudos realizados por Jablonski (1990), possuem elevados teores de cinzas, alguns dos quais de difícil beneficiamento e com teor de enxofre variável e não possuem propriedades coqueificantes. Contudo, podem ser utilizados no processo de transformação, tais como gaseificação e carbonificação à baixa temperatura. Enquanto que os carvões encontrados em Santa Catarina tem característica térmica e metalúrgica, porém, com teor de cinzas muito acima dos carvões internacionais. Pela quantidade de estereis incluídos na camada, resulta em uma grande quantidade de rejeitos gerados na obtenção do principal produto vendável, um carvão energético com 42% de cinzas ($4500 \text{ kcal kg}^{-1}$ ou $18,8 \text{ MJ kg}^{-1}$). A camada Barro Branco tem espessura média abaixo de dois metros, enquanto que a camada Bonito a média é de três metros. Ambos as camadas são formadas por carvões com altos teores de cinzas e enxofre, sendo utilizados principalmente na geração de energia elétrica no complexo Jorge Lacerda, cujo consumo mínimo é de 2,4 milhões de toneladas por ano (ZINGANO et al, 2012). Estudos realizados por Holz e Kalkreuth (2000), com o carvão da camada Barro Branco, observaram a presença de minerais da classe dos sulfetos, predominando a pirita, na forma de nódulos ou disseminada na camada de carvão e rochas encaixantes. Secundariamente, observaram a ocorrência de massas de calcita, que preenchem fraturas ou fendas associadas a intrusões de diabásio, formando incrustações drusiformes nas paredes das encaixantes. Eventualmente, ocorrem cristais de barita e sulfetos de cobre. Segundo os autores, os sulfetos ocorrem na forma de pirita (FeS_2), mineral opaco metálico reluzente de massa específica $5,02 \text{ g cm}^{-3}$, cor amarela latão e de dureza 6,5 na escala Mohs. Pode ocorrer ainda calcopirita (CuFeS_2), de cor amarelo latão mais intenso que a pirita. Enquanto que os sulfatos ocorrem na forma de cristais jarosita e melantenita. O mineral jarosita é branco com clivagem perfeita, dureza 3,0 a 3,5 na escala Mohs e massa específica $4,5 \text{ g cm}^{-3}$, estando associado à calcita. Observaram a presença de carbonatos na forma de calcita e, eventualmente, dolomita.

Para Gomes et al (1998) a extração, transporte e conversão do carvão mineral são colocadas entre as maiores fontes de agressão ambiental. Cada tonelada métrica extraída, apenas um máximo de 350 kg de carvão é recuperado comercialmente, enquanto que os restantes 650 kg terminam como rejeitos (SOARES et al, 2006). Em virtude disto, medidas efetivas de fiscalização e controle vêm sendo tomadas, atenuando em grande parte dos efeitos nocivos, pode-se notar mudanças em relação a: recuperação de áreas lavradas a céu aberto; disposição adequada dos rejeitos de beneficiamento; controle da emissão de particulados nas chaminés das usinas termoelétricas.

2.3 IMPACTOS DA MINERAÇÃO AO MEIO AMBIENTE

O Brasil sofre o reflexo da 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, com a contaminação do solo, poluição do ar até a contaminação da água.

Dentre os maiores problemas ambientais causados pela mineração, citado por Lima e Curi (2002), estão: a redução da biodiversidade; a redução de grandes áreas de florestas; a erosão do solo; o carregamento 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. Para minimizar os impactos ambientais durante a operação, fechamento e pós-fechamento de um empreendimento de mineração, os mesmos devem ser previamente considerados na fase de projeto. Por esta razão, nos últimos anos tem-se aumentado a preocupação com estes problemas, proporcionando, uma melhora na qualidade da extração e beneficiamento do carvão, bem como na disposição dos rejeitos gerando menor impacto ao meio ambiente (LIMA; CURI, 2002).

De acordo com Mendonça et al (2002) e Ubaldo et al (2008) dois aspectos devem ser considerados na avaliação dos impactos provocados pela extração de carvão e geração de drenagem ácida: primeiro, a extensão do impacto não fica circunscrita à área do empreendimento, podendo contaminar cursos d'água superficiais e subterrâneos. Segundo, as reações químicas envolvidas no processo são lentas, tornando o problema presente mesmo depois de cessada a extração de carvão. Segundo Trindade e Soares (2004), a drenagem ácida de mineração é um dos mais graves impactos ambientais ligados à atividade extrativa de carvão, devido ao caráter duradouro de seu potencial poluidor.

Kopezinski (2000) associa as atividades 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 d'água e de níveis freáticos; e exposição de áreas aos fenômenos de dinâmica superficial, como erosão e assoreamento.

A recuperação de uma área de mineração deverá ser feita quando a vegetação e, por consequência, 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 socioeconômico (AMBIENTE BRASIL, 2011).

A forma de qualificar e quantificar a degradação em áreas resultantes da mineração dependerá exclusivamente dos atributos do meio físico a ser avaliado. 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.

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 sociopolíticos como forma de melhor entender a realidade local. Deve também propor mecanismos de restauração, pois a questão ambiental tem se tornado um importante fator na viabilidade econômica de qualquer projeto de mineração, especialmente aqueles com minérios ricos em sulfetos, onde a drenagem ácida pode tornar-se o principal problema para o meio ambiente (BENZA AZOUA et al, 2008).

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. Em paralelo, a lavra subterrânea pode permitir o contato do minério com o lençol freático. Estes depósitos, ricos em sulfetos, podem tornar-se fontes geradoras de drenagem ácida com elevados níveis de metais. Como consequência, os lixiviados podem escoar na superfície do terreno até os cursos d'água, onde são adicionados aos poluentes já transportados, ou infiltrar no solo, contaminando águas subterrâneas. Após a exploração da mina, o lançamento da drenagem ácida no meio ambiente pode persistir, pois, as minas muitas vezes são abandonadas sem que haja uma preparação para evitar tal despejo (BANDEIRA; MENDES, 2009).

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).

2.4 DRENAGEM ÁCIDA NA MINERAÇÃO - DAM

Os rejeitos de mineração, sob condições atmosféricas, expostos à presença de oxigênio, água e a possível presença de bactérias acidofílicas, como *Acidithiobacillus sp*, proporciona a oxidação primária do sulfeto de ferro, formando sulfatos (fêrricos e ferrosos) e ácido sulfúrico. Com a redução do pH (acidificação) da água, ocorre a mobilização de metais contidos nos materiais geológicos em contato. Assim, a drenagem ácida de mineração - DAM pode causar um impacto nocivo na qualidade da água superficial ou subterrânea na qual se descarrega (HUTCHISON; ELLISON, 1992; BENZAAZOUA et al, 2004).

Segundo Bandeira e Mendes (2009) para ocorrer à formação da DAM são necessários quatro fatores: pirita, água, ar e microorganismos, a partir desta dedução elaboraram o tetraedro da DAM mostrando os elementos imprescindíveis à sua formação (Figura 2).

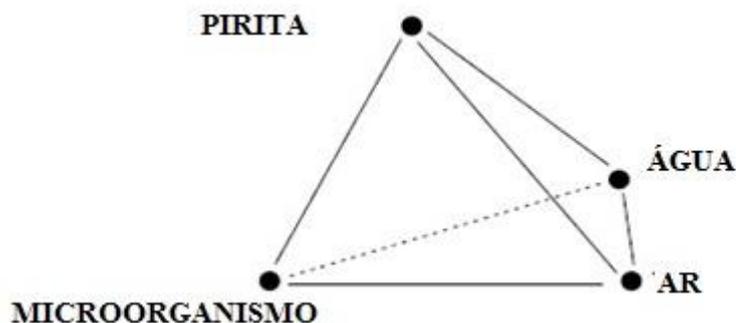


Figura 2 - Tetraedro da formação da drenagem ácida de mina
Fonte: Adaptado Bandeira; Mendes (2009)

A geração da DAM pode ser melhor entendida através do esquema apresentado por Yanful e Starnauld (1990 *apud* PASTORE; MIOTO, 2000) onde estes autores mostram na Figura 3 uma representação do processo de formação de DAM em uma pilha de rejeito de mineração. O processo de formação da DAM ocorre pela lixiviação dos rejeitos, esta lixiviação provoca a modificação do pH natural dos corpos d'água, em geral compreendidos

entre 4,5 e 8,5, para valores da ordem de 2,0 a 3,0 devido à formação de ácido. Por serem reações extremamente lentas, o efeito de acidificação pode não ser observado nos estágios iniciais, sendo percebido muito tempo depois de iniciado o processo de oxidação da DAM (BORMA et al, 2003). A modificação do pH resulta em elevada acidez e metais dissolvidos, como Cu, Ni, Cd, Zn, Pb, Cr, Fe, Hg e Mn, estes metais eventualmente estão presentes na rocha ou minério. Segundo Yong et al (1992) a concentração desses metais pode variar de 0 a 100 ppm em resíduos sólidos municipais e entre 100 a 10000 ppm nas águas de lixiviação de resíduo de mineração, no caso na DAM.

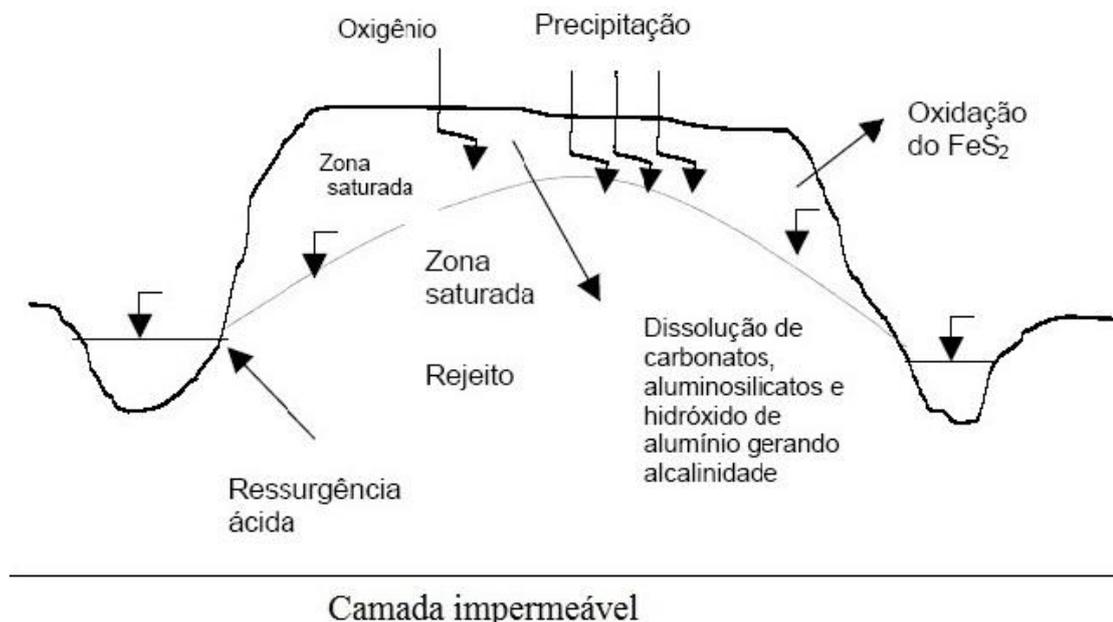


Figura 3 - Processo de formação da drenagem ácida de mina em pilha de rejeitos de mineração
 Fonte: Yanful; Starnauld (1990 *apud* Pastore; Mioto, 2000)

O processo de formação da DAM em países tropicais normalmente é mais intenso, pois as elevadas temperaturas e pluviosidade aceleram as reações de oxidação e hidrólise e a proliferação das bactérias acidófilas (PASTORE; MIOTO, 2000). Além da temperatura, as características físicas como granulometria, intemperismo físico e permeabilidade do rejeito, também interferem na formação da DAM, estes fatores físicos devem ser levados em conta para avaliar a oxidação dos sulfetos (FERGUSON; ERICKSON, 1987).

A formação da DAM é o resultado de uma série complexa de reações químicas, envolvendo (FERGUSON; ERICKSON, 1987; KONTOPOULOS, 1998):

- ✓ 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;

- ✓ consumo da acidez por minerais alcalinos; a presença de minerais carbonáticos tais como: calcita - CaCO_3 e dolomita - $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ou minerais silicatados, como a anortita - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, que neutralizam a acidificação. Isso leva a um retardamento no processo de formação da DAM;

- ✓ precipitação de hidróxidos metálicos, gesso ou outros compostos complexos.

A DAM gerada quase sempre apresenta uma coloração marrom amarelada atribuída ao íon férrico (Fe^{+3}). Ainda, a DAM contém em suspensão produtos das reações de precipitação que conferem coloração branca pela presença de hidróxido de alumínio (SKOUSEN, 1998).

Nos sistemas aquáticos naturais os metais podem se precipitarem em hidróxidos, sulfetos e carbonatos assim como em cloretos, sulfatos, bicarbonatos, entre outros. Enquanto os cloretos, sulfatos e bicarbonatos apresentam tendência a serem prontamente solúveis em sistemas de águas naturais, os carbonatos, hidróxidos e sulfetos só se dissolvem com muita dificuldade. Os sulfetos fazem parte de um grupo de substâncias normalmente presentes nos resíduos rochosos de mineração e também em ambientes aquáticos pouco oxigenados, ricos em enxofre e ferro. Nestes sistemas aquáticos os sulfetos de ferro são responsáveis pela captura e retenção dos metais na fase sólida. De modo geral, em pH alcalino os íons metálicos aquosos hidrolisados resultam na formação de hidróxidos metálicos que são em seguida precipitados na fase sólida (FÖRSTNER; WITTMAN, 1979).

A drenagem produzida pelo processo de oxidação pode ser neutra ou ácida, com ou sem metais pesados, mas sempre contém sulfato. A drenagem neutra de mina é caracterizada pela concentração elevada de metais em solução em um pH neutro. A drenagem salina contém elevadas concentrações de sulfato em um pH neutro sem concentração significativa de metais. Nessas drenagens, os principais constituintes dissolvidos são os sulfatos, o magnésio e o cálcio (VASCONCELOS et al, 2008). Ainda segundo os autores, em alguns casos, a geração de DAM pode ser devida à oxidação do enxofre elementar.

2.4.1 Reações de oxidação e geração de acidez

Algumas reações de oxidação resultam na geração de ácido, enquanto outras resultam na dissolução e mobilização de metais pesados. Os autores Mello e Abrahão (1998), complementam que a DAM é resultante de um processo que envolve reações de oxidação de sulfetos produtores de ácidos e reações de dissolução de certos minerais, principalmente carbonatos, capazes de produzir alcalinidade. Desta forma a DAM é formada a partir de uma sequência de mecanismos de oxidação dos sulfetos, na presença do oxigênio e também como resultado da atividade bacteriana. Por outro lado, se os sulfetos, em especial a pirita (FeS_2), não entrar em contato com o ar e a água permanecerá estável e insolúvel, não gerando acidez. Porém, na mineração de carvão, os materiais ricos em sulfetos são colocados expostos, na presença de ar (oxigênio dissolvido) e água, desta forma ocorrendo a reação 1:



A reação 1 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^+ , conforme a reação 2:



Esta reação 2 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}) na presença apenas de oxigênio dissolvido, passa a ser muito baixa. Entretanto, a reação pode ser acelerada pela ação de bactérias quimiolitotróficas acidófilas do gênero *Acidithiobacillus*, como a *Acidithiobacillus ferrooxidans*. A bactéria da espécie *Acidithiobacillus ferrooxidans* é a principal responsável pela catálise de reações nos processos de produção da DAM. Trata-se de uma bactéria capaz de utilizar o íon ferroso (Fe^{+2}), enxofre (S^0) ou minerais sulfetados como fonte de energia para a sua atividade metabólica. Mais especificamente, estas bactérias atuam no processo de geração de DAM como catalisadoras da reação 2, que pode ser acelerada em até 10^6 vezes. Elas obtêm energia na conversão de íon ferroso (Fe^{+2}) a íon férrico (Fe^{+3}) e tem sua atuação otimizada em valores de pH menores do

que 3,5. Outra bactéria também conhecida em ambientes com presença de DAM é a *Acidithiobacillus thiooxidans*, esta bactéria catalisa a oxidação de enxofre (S^0), tiosulfato ($S_2O_3^{-2}$) e tetrionato ($S_4O_6^{-2}$) a ácido sulfúrico, mas não tem capacidade de oxidar o íon ferroso (Fe^{+2}). Tanto a *Acidithiobacillus ferrooxidans* como a *Acidithiobacillus thiooxidans* são acidófilas e podem tolerar valores de pH na faixa de 1,5 a 6,0. No entanto, têm um ótimo crescimento em valores de pH entre 2,0 e 2,5 e em temperaturas entre 15 °C e 35 °C. Desta forma se o pH da solução for maior que 3,0 o Fe^{+3} irá hidrolisar precipitando na forma de hidróxido e gerando acidez, de acordo com a reação 3 (BLOWES et al, 2003; EVANGELOU, 1995; KONTOPOULOS, 1998):



Ainda, o Fe^{3+} gerado na reação 2, se solúvel, poderá oxidar a pirita (FeS_2) pela reação 4, que ocorre de forma indireta:



O Fe^{+2} resultante da reação 4 será oxidado para Fe^{+3} pela reação 2 e estará novamente disponível para oxidar a pirita, entrando o fenômeno em um ciclo crescente conhecido como autocatálise. A oxidação da pirita pela ação dos íons Fe^{+3} ocorre até cem vezes mais rapidamente do que com o oxigênio. 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 DAM apresenta valores significativos de Al, Mn e Zn. Podendo apresentar traços de Cu, Ni, Cr e Pb (KONTOPOULOS, 1998).

2.4.2 Reações de neutralização da acidez

A acidez e a alcalinidade da água são importantes parâmetros no que diz respeito à produção e controle da DAM. A alcalinidade pode ser definida como a capacidade da água

em neutralizar ácidos, tendo uma consequência direta, principalmente, da presença ou ausência dos íons hidroxila (OH^-), carbonato (CO_3^{-2}) e bicarbonato (HCO_3^-). A principal fonte de espécies provenientes do dióxido de carbono (CO_2) que são responsáveis pela alcalinidade natural da água está relacionada à dissolução do dióxido de carbono atmosférico. A alcalinidade, também pode ser influenciada pela presença de boratos (BO_4^{-2}), fosfatos (PO_4^{-2}) e silicatos (SiO_4^{-2}) (HEM, 1985).

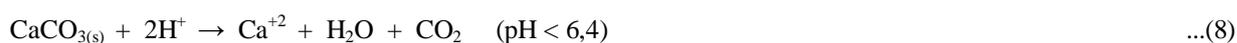
A acidez pode ser definida como a medida da capacidade da água de neutralizar bases. Em águas naturais a principal fonte de acidez é o dióxido de carbono proveniente de trocas atmosféricas ou através da oxidação biológica da matéria orgânica. No entanto, outras fontes podem contribuir com a acidez, sobretudo de efluentes industriais e de ambientes que geram DAM. Sais de metais, particularmente aqueles que hidrolisam como ferro e alumínio, também liberam acidez (GREENBERG et al, 1992).

A dissolução do dióxido de carbono em água resulta no sistema de tampão de carbonatos. A química ácido-base dos sistemas aquáticos naturais é dominada pela interação do íon carbonato (CO_3^{-2}), uma base moderadamente forte, com o ácido carbônico (H_2CO_3), um ácido fraco. Normalmente existe um equilíbrio entre o dióxido de carbono e o ácido carbônico aquoso. O ácido carbônico também se encontra em equilíbrio com o íon bicarbonato (HCO_3^-), de acordo com a reação 5. Apesar de quase insolúveis, as rochas calcárias (CaCO_3) são fontes predominantes de íon carbonato (CO_3^{-2}) (reação 6). O íon carbonato (CO_3^{-2}) dissolvido atua como base, produzindo na água íons bicarbonato (HCO_3^-) e hidróxido (OH^-) (reação 7) (BAIRD, 2002).



Em resíduos de mineração, a presença de minerais sulfetados está frequentemente associada à geração de acidez, sobretudo pela presença de sulfetos de ferro. No entanto, na natureza existem minerais capazes de neutralizar essa acidez gerada dos quais os mais comuns são: carbonatos (calcita, aragonita, siderita e magnesita) e aluminossilicatos (olivina,

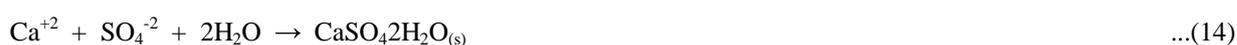
piroxênios, feldspatos, mica) usualmente coexistem com sulfetos. A matéria orgânica também tem a capacidade de retardar a acidez. Além de competir com os sulfetos pelo consumo de oxigênio dissolvido, ao se oxidar ela produz gás carbônico que expulsa o oxigênio dos poros do material sólido. A reação de neutralização da acidez por carbonato de cálcio é expressa pelas reações 8 e 9 (BLOWES et al, 2003; KONTOPOULOS, 1998; TRINDADE; SOARES, 2004):



A dissolução de aluminossilicatos também consome H^+ da solução. No entanto, geralmente não é rápida o suficiente para tamponar a água em num pH específico. Da mesma maneira, os aluminossilicatos, tal como o feldspato de potássio (KAlSi_3O_8), podem reagir de acordo com as reações 10 e 11 (BLOWES et al, 2003; KONTOPOULOS, 1998):



De acordo com Kontopoulos (1998), durante as reações, o pH se eleva, proporcionando que os metais (Me) precipitem na forma de hidróxidos, conforme as reações 12 e 13. Adicionalmente, pode haver a precipitação de sulfato de cálcio (CaSO_4), caso seu produto de solubilidade seja excedido (equação 14).



2.4.3 Estágios da geração de drenagem ácida na mineração

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 tão importante nesse estágio. O ácido produzido pode ser consumido pelas reações de neutralização com minerais básicos existentes no minério. Nesse pH, como a solubilidade do ferro é limitada, vai ocorrer à precipitação do hidróxido férrico. Uma vez que a alcalinidade é diminuída, o pH irá diminuir. As reações predominantes são a reação 1 e a reação 3:



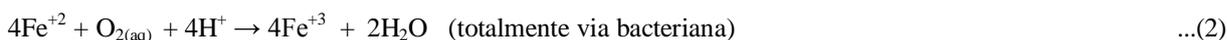
✓ **estágio 2 - pH 4,5 até pH 2,5:** como a oxidação abiótica diminui ao final do estágio 1, a oxidação bacteriana através do *Acidithiobacillus ferrooxidans* (entre outras) se torna dominante, permitindo que as reações 2, 4 e 3 ocorram a alta velocidade:



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 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 entre $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ 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, de acordo com a reação 2 e a reação 4:



De acordo com Kontopoulos (1998), a oxidação por bactérias é muito importante para o estágio 2 e 3, pois aceleram a oxidação. 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, além disto, a relação entre $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ é elevada.

De acordo com os estágios de geração da DAM, pode-se observar que o sulfeto de ferro (FeS_2) é a principal fonte de geração da DAM, a qual pode estar associada com minerais de maior valor e em variadas combinações. Muito embora existam diversos tipos de minerais sulfetados, os sulfetos de ferro são os que ocorrem com maior frequência nas minerações de carvão. Além do ferro, outros metais também se combinam com o enxofre, na forma de minerais sulfetados como: marcasita (FeS_2), calcopirita (CuFeS_2), calcosita (Cu_2S), esfalerita (ZnS), galena (PbS), millerita (NiS), pirrotita (Fe_xS_x) e arsenopirita (FeAsS_2) gerando DAM (EPA, 1994). Além disto, a presença de magnésio e cálcio contidos nos minerais sulfetados tende a aumentar a formação de sulfato ferroso a sulfato férrico a qual aumentará a taxa de oxidação (NINTEMAN, 1978 *apud* RITCEY, 1989).

2.4.4 Cinética da geração da drenagem ácida na mineração

Em muitos casos, a informação referente à presença de compostos no rejeito de mineração que sejam capazes de produzir acidez ou alcalinidade, não é suficiente para prever a qualidade da água de drenagem. Isto é devido ao fato de que a cinética das reações produtoras de acidez difere de maneira substancial da cinética das reações produtoras de alcalinidade. Segundo Caruccio e Geidel (1996), o sólido deve ser convertido em espécies

iônicas na fase aquosa e as velocidades em que ocorrem tais reações devem ser consideradas.

As reações de oxidação da pirita (produtoras de acidez) são ilimitadas em condições atmosféricas, dependendo da presença do oxigênio e da água, sendo o Fe^{+3} o principal agente oxidante da pirita (GARRELS; THOMPSON, 1960). Na Figura 4 podem-se verificar alguns resultados obtidos a partir da redução do Fe^{+3} pela pirita na ausência de oxigênio e na presença de oxigênio a 0,2 atm.

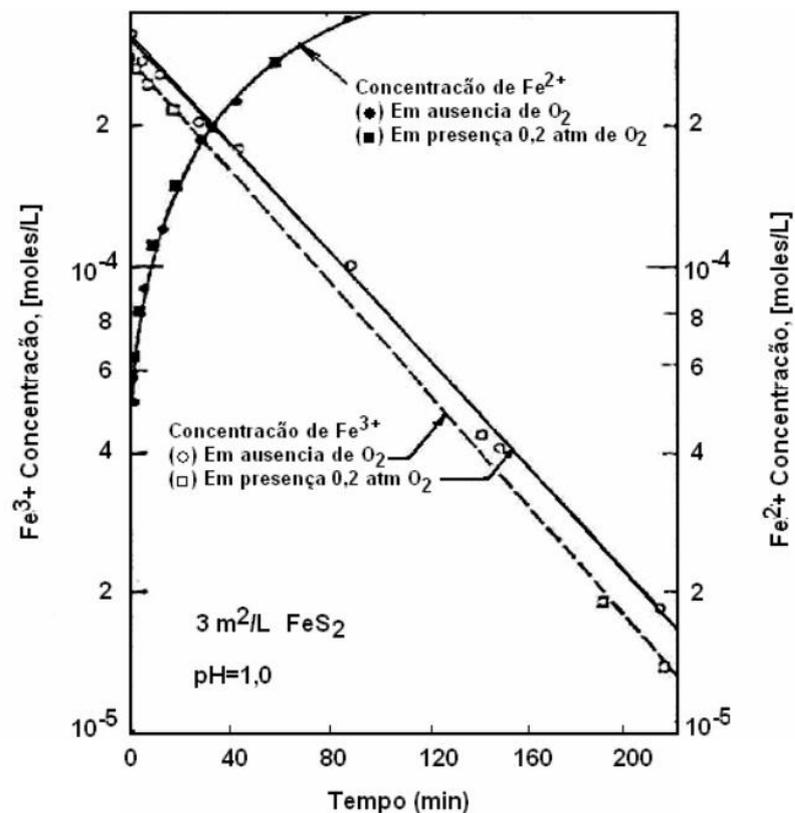


Figura 4 - Redução do Fe^{+3} e aumento do Fe^{+2} dissolvido em presença e ausência de oxigênio
Fonte: Singer; Stumm (1970)

De acordo com estes resultados, as taxas de reação não apresentaram uma diferença significativa (o paralelismo entre as linhas indica taxas semelhantes de reação). Isto pode ser também constatado com a variação mínima na taxa do Fe^{+2} solúvel. A taxa de redução do Fe^{+3} pela pirita é relativamente rápida. Por exemplo, seriam necessários 50 minutos para reduzir em 50% a concentração inicial do Fe^{+3} por cada 3 m^2 de pirita para cada litro de solução com pH 1. Porém, na ausência do Fe^{+3} , a oxidação da pirita foi observada somente após uma semana (SINGER; STUMM, 1970). Singer e Stumm (1970), observaram que o tempo médio

de duração das reações intermediárias para o processo de oxidação do Fe^{+2} (reação 2) em soluções com pH ácido é de 1000 dias, sendo uma taxa de reação muito lenta comparada com a taxa de oxidação da pirita pelo Fe^{+3} (reação 4). Singer e Stumm (1970) concluíram que a taxa da reação da oxidação do Fe^{+2} (reação 2) é significativamente menor que a taxa de reação da pirita pelo oxigênio (reação 1), tendo-se que a oxidação do Fe^{+2} seria a reação que limita a propagação no ciclo de oxidação da pirita.

De acordo com Luther (1987) uma maior taxa de velocidade da oxidação da pirita pelo Fe^{+3} pode estar relacionada com o fato do Fe^{+3} atacar quimicamente a superfície da pirita diferente do oxigênio. Na oxidação pelo oxigênio ocorre uma adsorção pela superfície da pirita caracterizando um processo físico (MCKIBBEN; BARNES, 1986). Com base nos estudos realizado por Blowes et al (2003), há na literatura uma grande variedade de fórmulas empíricas descrevendo a taxa de dissolução da pirita em soluções contendo Fe^{+3} e oxigênio dissolvido. De acordo com os autores, esta variedade se deve a vários fatores, como as diferenças nas preparações das amostras; diferentes razões de área superficial e volume; e a presença de impurezas na pirita ou na solução.

2.5 ENSAIOS ESTÁTICOS PARA A PREVISÃO DA GERAÇÃO DA DRENAGEM ÁCIDA NA MINERAÇÃO

O principal objetivo do ensaio estático é a caracterização do potencial de geração de ácido de uma amostra. Geralmente são utilizados em uma primeira etapa para a determinação do potencial de geração da DAM. Os ensaios estáticos são ensaios simples e de custos relativamente baixos requerem pouca quantidade de amostra. Porém não levam em conta aspectos cinéticos. Muitos destes ensaios podem ser utilizados na caracterização do material para realizar a seleção de amostras para ensaios posteriores (cinéticos). Os ensaios estáticos, de forma geral, determinam o balanço entre minerais potencialmente geradores de acidez e aqueles potencialmente consumidores de acidez de uma amostra.

Entre as principais metodologias existentes para a execução dos ensaios estáticos, destacam-se: pH em pasta; método de contabilização de ácidos; ensaio de produção líquida de ácido; razão potencial de produção alcalina:enxofre e ensaio inicial de investigação da Columbia Britânica.

2.5.1 Determinação do pH em pasta

A determinação do pH em pasta (do inglês, *paste pH*) é um método proposto por Sobek et al (1978), visando identificar instantaneamente o grau de alcalinidade de determinada amostra, através da medição direta do valor de pH de uma pasta preparada a partir da amostra moída e água destilada. O valor obtido não identifica a ocorrência de reações de consumo e produção de acidez, mas apresenta indicativos sobre o eventual caráter ácido da amostra, devido à ausência de componentes neutralizantes ou da sua dificuldade de solubilização e consumo de ácido.

2.5.2 Método de contabilização de ácidos e bases - ABA: ABA tradicional e ABA modificado

O método de contabilização de ácidos e bases (do inglês, *Acid Basic Accounting Method* - ABA) é utilizado para a previsão de geração da DAM. O ABA originou-se com o propósito de avaliar a capacidade de produção de ácido de rejeitos de minas de carvão, sendo desenvolvido na *West Virginia University* (SKOUSEN et al, 1997) sendo atualmente utilizado para determinar a produção de acidez do rejeito de minas de metais, com alto teor de sulfeto (WHITE et al, 1999). O método ABA 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 tradicional envolve o cálculo do potencial de geração de acidez (do inglês, *Acid Potential* - AP) de uma amostra a partir da medida da concentração do enxofre total da amostra. O AP é expresso em $\text{kg CaCO}_3 \text{ t}^{-1}$ de amostra, os valores do AP são determinados pela equação 15.

$$AP = \left(\frac{1000}{32} \right) \times \%S_{total} \quad \dots(15)$$

O potencial de neutralização (do inglês, *Neutralization Potential* - NP) dos constituintes presentes na amostra é determinado através do consumo de ácido (HCl) adicionado a amostra. No método ABA tradicional o HCl é adicionado a amostra, no ponto de

ferveira até o término da reação e a solução resultante é titulada com hidróxido de sódio (NaOH), com concentração igual a do ácido, até pH 7,0. A concentração do HCl adicionado à amostra é determinada pelo teste *Fizz* (do inglês, *Fizz Rating*) (SOBEK et al, 1978; KONTOPOULOS, 1998). O teste *Fizz* indica o volume e a concentração do reagente (HCl) utilizado na determinação do NP. A adição do HCl tem o objetivo de verificar a presença de carbonatos nas amostras, dependendo da intensidade do som, ou seja, pelo borbulhamento ou pelo som efervescente “fizz”, conforme Tabela 3 (SOBEK et al, 1978).

Tabela 3 - Volume de ácido e concentração do ácido e da base a ser utilizado após a realização do teste *Fizz* na determinação do potencial de neutralização

Teste <i>Fizz</i> (borbulhamento)	HCl (mL)	HCl (mol L ⁻¹)	NaOH (mol L ⁻¹)
Nenhum	20	0,1	0,1
Fraco	40	0,1	0,1
Moderado	40	0,5	0,5
Forte	80	0,5	0,5

Fonte: Sobek et al (1978)

O NP pode ser calculado estequiometricamente a partir da equação 16 (C corresponde a uma constante) e da equação 17, os resultados são expressos em concentração de carbonatos, kg CaCO₃ t⁻¹ de amostra, de acordo com a equação 18:

$$C = \frac{mL\ HCl(Prova\ do\ branco)}{mL\ NaOH(Prova\ do\ branco)} \times \frac{[ácido]}{[base]} \quad \dots(16)$$

$$Eq.\ \acute{a}c.\ consumido = \frac{(mL\ \acute{a}c.\ ad.) \times ([ácido]) - (mL\ base\ ad.) \times ([base]) \times C}{1000} \quad \dots(17)$$

$$NP = \frac{(Eq.\ \acute{a}c.\ cons.) \times 50,0/36,5 \times 1000}{massa\ amostra\ (g)} \quad \dots(18)$$

A determinação destes dois fatores, AP e NP, permite calcular o potencial de neutralização líquido (do inglês, *Net Neutralization Potential* - NNP) e a razão do potencial de neutralização (do inglês, *Ratio Neutralization Potential* - NPR). Assim, os parâmetros

avaliados no método ABA tradicional são:

- ✓ **o potencial de acidificação (AP):** verifica se o material apresenta potencial de geração de acidez;
- ✓ **o potencial de neutralização (NP):** verifica se o material apresenta potencial de neutralização;
- ✓ **o potencial de neutralização líquido (NNP):** é determinado pela diferença entre o NP e AP ($NNP = NP - AP$), sendo a medida entre os potenciais de neutralização e acidificação. O NNP pode ser positivo ou negativo, sendo que valores de NNP menores que $-20 \text{ kg CaCO}_3 \text{ t}^{-1}$ indicam a formação de ácido; valores maiores do que $+20 \text{ kg CaCO}_3 \text{ t}^{-1}$ não haverá a formação de ácido e valores entre $-20 \text{ kg CaCO}_3 \text{ t}^{-1}$ e $+20 \text{ kg CaCO}_3 \text{ t}^{-1}$ é difícil prever o seu comportamento sendo necessário outros ensaios para a predição de drenagem ácida;
- ✓ **a razão do potencial de neutralização (NPR):** é determinado pela razão entre o NP e o AP ($NPR = NP/AP$) o resultado indica a probabilidade de formação de acidez. A partir dos valores de AP e NP determina-se a razão do NPR pode-se prever a geração ou não de acidez dos materiais, a Tabela 4 apresenta os critérios desta relação:

Tabela 4 - Critérios do método ABA tradicional para identificação do potencial de geração de acidez dos materiais dados pela razão do potencial de neutralização (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 é insuficientemente reativo e é 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)

Outro método estático usado em grande escala é Método de Contabilização de Ácidos e Bases Modificado (do inglês, *Modified Acid Basic Accounting* - ABA modificado), o qual não emprega o valor de enxofre total, mas o valor do enxofre na forma de sulfeto (pirítico). O

método ABA modificado admite que nem todo o enxofre presente é produtor de ácido; assim pode-se conduzir a uma subavaliação do potencial de acidez, em relação ao método ABA tradicional, no caso de existir jarosite ou outros minerais na forma de sulfato. Sabe-se que a pirita (FeS_2) é o principal mineral responsável pela acidez, mas além desta, existem metais bivalentes (Fe, Zn, Cd, Pb, Cu e Ni), presentes em outros minerais, responsáveis também pela produção de ácidos em reações químicas análogas à oxidação da pirita (FARFAN et al, 2004).

No método ABA modificado a determinação do NP, é semelhante a do método ABA tradicional, utiliza-se a concentração do ácido e da base com relação aos resultados do teste *Fizz* (Tabela 3), a diferença está na digestão da amostra que ocorre por um período mais longo (24 horas) e na titulação para determinar o ácido consumido na digestão, titula-se até pH 8,3 em vez de 7,0. A base teórica para o cálculo do potencial de neutralização (NP) é a mesma do método ABA tradicional. Onde 2 mol de H^+ podem ser neutralizados por um mol de CaCO_3 . Portanto, um mol de enxofre (S) é neutralizado pelo equivalente a um mol de CaCO_3 , ou seja, um grama de enxofre por 3,125 g de CaCO_3 . A determinação do NNP e NPR para o método ABA modificado é o mesmo que do método ABA tradicional.

De acordo com Lapakko e Wang (1997), no método ABA modificado a redução do tamanho das partículas influencia o resultado, pois segundo os pesquisadores promove um acréscimo nos valores de NP, devido ao aumento da superfície específica dos minerais neutralizantes, o que favorece a sua maior solubilidade. Outro fator que deve ser considerado na determinação do NP é a temperatura, de acordo com Lapakko e Wang (2000) maiores temperaturas e períodos de tempo para a realização dos ensaios comparando com o método ABA tradicional, favorecem as reações de dissolução dos minerais neutralizantes, promovendo aumentos nos valores de NP.

Portanto, os ensaios pelo método ABA tradicional e ABA modificado são extensivamente utilizados devido a sua rápida execução e baixo custo, sendo comumente utilizado para prever a geração de acidez das amostras pós-mineração. Entretanto, a principal limitação do método ABA tradicional e ABA modificado a partir da análise da amostra, como método preditivo da qualidade da drenagem, é que o método não leva em consideração as reações de neutralização, mas considerando que toda a pirita presente na amostra se oxida em condições naturais, além disto, a cinética dos materiais presentes é mais lenta, como por exemplo, a dissolução de argilominerais e aluminossilicatos presentes nas amostras (EVANGELOU, 1995, EPA, 1994). Portanto, a velocidade de produção de acidez e alcalinidade não é paralela, levando a erros de predição na geração (MELLO; ABRAHÃO,

1998).

2.5.3 Ensaio inicial de investigação da Columbia Britânica – BC

Conforme Duncan e Bruynesteyn (1979 *apud* EPA, 1994) o ensaio inicial de investigação da Columbia Britânica (BC) é semelhante ao método ABA tradicional com relação ao cálculo do AP (equação 15, item 2.5.2), que leva em conta o enxofre total. Conseqüentemente as preocupações relativas ao valor do AP são idênticas. Para realização do ensaio BC as amostras são moídas a menos 0,038 mm para a determinação do enxofre total presente na amostra. Para a determinação do NP, a amostra é titulada com ácido sulfúrico 1,0 mol L⁻¹ até pH 3,5. Os dados para o NNP podem ser comparados por diferença ou por razão. O propósito da utilização da metodologia do ensaio BC é determinar o balanço entre os componentes produtores e consumidores de acidez, através da comparação entre os potenciais de acidificação e neutralização, ou seja, a capacidade de geração e consumo de ácido formado a partir da oxidação dos sulfetos. Se o consumo de ácido excede a produção de acidez, a amostra não é considerada fonte de geração de DAM e nenhum ensaio adicional é necessário. Por outro lado, se o consumo de acidez é menor que a produção de acidez, existe a possibilidade de geração ácida e o ensaio de confirmação deve ser realizado (DUNCAN; BRUYNESTEYN, 1979 *apud* EPA, 1994).

2.5.4 Razão potencial de produção alcalina:enxofre - PPA:S

O ensaio estático razão potencial de produção alcalina e enxofre (PPA:S) foi desenvolvido por Carruccio et al (1981 *apud* EPA, 1994) e modificado por Coastech (1989 *apud* EPA, 1994), o objetivo do método é medir o potencial de formação de ácidos em resíduos da indústria carbonífera. Semelhante ao método ABA e ao ensaio inicial BC, o ensaio PPA:S utiliza o enxofre total para determinar o potencial de acidificação, desta forma o ensaio tende a superestimar o potencial de produção de ácido nas amostras em que existem minerais na forma de sulfato. Por outro lado à exposição mais curta a ácido menos concentrado utilizado na determinação do potencial de neutralização tende a subestimar o potencial de produção alcalina e a impedir a reação completa de todos os carbonatos

presentes. O potencial de consumo de ácido (NP nos outros ensaios) é aqui referido como potencial de produção alcalina (do inglês, *production potential alkaline* - PPA). Para a determinação do PPA, primeiramente constroem-se uma curva padrão de carbonato de cálcio (CaCO_3 P.A.) versus hidróxido de sódio (NaOH), em várias concentrações, com os resultados obtidos traça a curva padrão e determina-se a equação de tendência. Esta equação permite calcular o PPA para as amostras. Para a realização do teste são necessários 5 gramas de amostra, com granulometria inferior a 0,023 mm e adiciona-se 20 mL de HCl 0,1 mol L⁻¹, permanecendo em repouso por duas horas a temperatura ambiente, para reagir. A determinação do potencial de produção alcalina é realizado com a titulação com NaOH, com mesma concentração do ácido até pH 5.

A vantagem de usar o método APS:S, é que não há a necessidade de utilizar os ensaios cinéticos para prever a geração da DAM, ensaios estes que exigem um tempo maior para a sua realização.

2.5.5 Ensaio de geração líquida de ácido – NAG

O ensaio de geração líquida de ácido (do inglês, *Net Acid Generation* - NAG) utiliza peróxido de hidrogênio (H_2O_2) oxidar os sulfetos presentes na amostra, em vez de ácido clorídrico (HCl) (COASTECH, 1989 *apud* EPA, 1994). Os ensaios NAG são utilizados para determinar o equilíbrio entre os componentes produtores e consumidores de ácido das amostras de rejeitos da mineração. Para a realização dos ensaios NAG são utilizados 1,25 gramas de amostra e adicionado 125 mL de H_2O_2 15%, deixa reagir por 24 horas, após aquece até cessar a reação. Determina-se o pH da solução e o lixiviado restante após a reação é titulado com NaOH padronizado a fim de determinar a quantidade líquida de ácido gerado. Amostras com alto conteúdo de sulfeto podem precisar de mais uma etapa de adição de solução de H_2O_2 para assegurar a completa oxidação de todos os sulfetos presentes. Ao final de cada estágio, as amostras são filtradas para separar os sólidos da solução. A solução é analisada quanto ao pH, enquanto os sólidos são recuperados para repetição da oxidação com H_2O_2 15%. A capacidade de geração líquida de ácido da amostra é determinada pela soma das capacidades ácidas individuais de cada estágio. O resultado do ensaio NAG é expresso em kg H_2SO_4 por tonelada de amostra, sendo que valores superiores a 10 indicam alta capacidade de geração de DAM (COASTECH, 1989 *apud* EPA, 1994; MILLER et al, 1997). A

metodologia descrita por Evangelou (1995) para o ensaio NAG é similar a de Coastech (1989 *apud* EPA, 1994) diferenciando apenas no título porcentual do H_2O_2 , enquanto Coastech (1989 *apud* EPA, 1994) utiliza H_2O_2 15%, Evangelou (1995) utiliza H_2O_2 30% e titula até pH 7.

O ensaio NAG é diferente dos outros ensaios estáticos citados, pois mede diretamente o potencial para a produção de ácido na amostra pela oxidação dos sulfetos na presença de H_2O_2 , produzindo ácido sulfúrico e gerando DAM, obtendo-se um único valor, enquanto que no método ABA, por exemplo, prevê a geração de DAM pelo teor de enxofre total da amostra. A desvantagem do ensaio NAG é se o tempo de oxidação *in loco* for superior à do ensaio, este pode subestimar a produção de ácido, criando a possibilidade que alguns resíduos produtores de ácido sejam classificados como não produtores, além da complexidade na execução do ensaio e o tempo mais longo de ensaio (O'SHAY et al, 1990).

2.5.6 Método capacidade de neutralização ácido – ANC

O método capacidade neutralizante de ácido (do inglês, *Acid Neutralizing Capacity* – ANC) tem por objetivo determinar a alcalinidade de uma amostra, ou seja, a capacidade da amostra em neutralizar o ácido libertado. Quanto maior for à capacidade da amostra em neutralizar ácido, maior será a concentração e o volume de ácido utilizado (MEND PROGRAM, 2009). O ensaio ANC é semelhante ao ensaio ABA, pois requer a realização do teste *Fizz*, para determinar o volume e a concentração de HCl (Tabela 5).

Tabela 5 – Volume de ácido e concentração do ácido e da base a ser utilizado após teste *Fizz* para realização do na determinação do método capacidade neutralizante de ácido

Reação	Teste Fizz	Volume HCl (mL)	Concentração HCl (mol L ⁻¹)	Concentração NaOH (mol L ⁻¹)
Nenhum	0	4	0,5	0,1
Fraco	1	8	0,5	0,1
Moderado	2	20	0,5	0,5
Forte	3	40	0,5	0,5
Muito forte	4	40	1,0	0,5
Carbonato	5	60	1,0	0,5

Fonte: MEND PROGRAM (2009)

O método ANC consiste na adição de HCl a amostra com volume e concentração definido no teste *Fizz*, após completa-se a um volume de 100 mL com água destilada e coloca em aquecimento, após a amostra é filtrada e determinado o pH, que deve estar entre 0,8 a 1,5, caso contrário a classificação do teste *Fizz* deve ser ajustada. Se o pH esta na faixa recomendada titula a amostra com NaOH, com concentração de acordo o teste *Fizz* até pH 4,5 e adiciona solução de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) 30% e titula com NaOH a pH 7, aquece verifica o pH e adiciona H₂O₂ 30%, vai repetindo este procedimento por 72 horas. Após é calculado a capacidade de neutralização de ácido.

2.6 CONSIDERAÇÕES SOBRE OS ENSAIOS ESTÁTICOS

Como foi descrito, diversos ensaios estáticos foram desenvolvidos para avaliar e prever o potencial de formação da DAM de forma rápida e de baixo custo. O método ABA tradicional, método ABA modificado, ensaio BC e método APS:S determinam o potencial de produção de ácido (AP) baseada na análise de enxofre. Enquanto que ensaio NAP e o ANC não utilizam a análise de enxofre total ou outra forma de enxofre presente na amostra para determinar o AP (LAPAKKO; LAWRENCE, 1993).

O método ABA tradicional, ABA modificado e ANC para a sua realização, precisam de testes iniciais (teste *Fizz*). Cabe salientar que o teste *Fizz* é um teste subjetivo, pois para determinação da quantidade de ácido a ser utilizado na digestão da amostra requer um julgamento por parte do operador do teste, podendo produzir diferentes resultados, para que isto seja minimizado, sugere-se a utilização de uma amostra padrão, com teores de carbonato conhecido para que a classificação seja mais próxima da real.

Pesquisa desenvolvida por Lapakko e Lawrence (1993), comparando o ensaio NAP com o método ABA tradicional, método ABA modificado e ensaio BC com 10 amostras contendo excesso de sulfeto de ferro em relação a minerais de carbonato de cálcio e magnésio. Os resultados obtidos da determinação do potencial de geração de acidez das amostras pelo método NAP comparado com os outros métodos estáticos estudados foram de forma geral semelhantes, com exceção para duas amostras que foi observada uma discordância, pelo método ABA tradicional classificou as amostras em produtoras de ácido com valores de NNP de -29 e -26 kg CaCO₃ t⁻¹. Nos outros ensaios estáticos testados os

resultados foram inconclusivo, com valores de NNP entre -20 a +20 kg CaCO₃ t⁻¹. Com base na pesquisa os autores colocam que o ensaio NAP para determinar o AP não são notavelmente diferentes dos outros ensaios estáticos, mas com relação a determinação do NNP o ensaio NAP não parece permitir a identificação das amostras com um excesso de materiais com elevado potencial de neutralização em relação ao potencial de geração de acidez.

Pesquisas realizadas pelo Lapakko e Lawrence (1993) utilizando do ensaio NAP em amostras de mineração, não recomendam o uso deste ensaio em amostra que há a necessidade de maior precisão. Segundo o estudo, o ensaio NAP pode ser utilizado de forma qualitativa *in loco* para permitir de forma rápidas e simples a classificação dos resíduos, mas tendo cuidado na utilização dos resultados do ensaio NAP quantitativamente, como os resultados tendem a indicar valores mais elevados de NNP do que os valores com base na mineralogia. A discrepância de valores equivalentes de NNP dos valores padrão do método ABA ou outro método estático está relacionado com o teor de enxofre empregado. Foi observado que amostra com teor elevado de enxofre, ocorreu a oxidação incompleta dos sulfetos de ferro e minerais contendo sulfeto (LAPAKKO; LAWRENCE, 1993).

Portanto, diversos métodos estáticos são usados para avaliar e prever o potencial de formação da DAM. Apesar das várias pesquisas realizadas na busca de um método único para fornecimento de toda a informação na avaliação de geração de ácido, o consenso existente ainda hoje é de que a combinação de dois ou mais métodos proporciona uma avaliação mais exata (SKOUSEN et al, 1995). Sua realização visa segundo Skousen et al (1995) a obtenção de dois importantes resultados: confirmação do potencial de geração de acidez e determinação da velocidade de oxidação.

Com base na revisão de literatura realizada para os ensaios estáticos, constatou-se que o ensaio NAG não fornece o potencial de neutralização do material somente o potencial de geração de ácido. O ensaio APA:S fornece o resultado do potencial de produção alcalinidade relacionando com uma curva padrão de tendência, não fazendo a relação entre as amostras (por exemplo, rejeito de carvão x escória de aciaria elétrica), e sim relacionando o potencial de produção da alcalinidade da amostra com o seu teor de enxofre total. Para os ensaios ABA tradicional e ABA modificado, se o teor de enxofre total for semelhante ao teor de enxofre pirítico, os valores de AP serão semelhantes. Desta forma para a determinação do potencial de acidez e o potencial de neutralização para as amostras que serão utilizadas na presente pesquisa, será utilizado o método ABA tradicional e ABA modificado.

2.7 ENSAIOS CINÉTICOS PARA A PREVISÃO DA GERAÇÃO DA DRENAGEM ÁCIDA NA MINERAÇÃO

Os ensaios cinéticos distinguem-se dos ensaios estáticos na medida em que tentam simular as reações de oxidação natural que ocorrem *in loco*. Estes ensaios utilizam grandes volumes de amostra e demoram mais tempo, quando comparados aos ensaios estáticos. Por outro lado fornecem informações relativas à cinética da oxidação dos sulfetos e, portanto da produção de ácido, servindo de um indicativo para a DAM.

Os objetivos dos ensaios cinéticos conforme o Mend Program (1991) são os seguintes:

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

A metodologia dos ensaios cinéticos consiste em submeter às amostras ao intemperismo sob condição controlada em laboratório, ou em condição similar a do local de disposição do material, com o objetivo de determinar a velocidade de geração de acidez e a velocidade de neutralização. Os principais ensaios cinéticos são ensaios em célula úmida, ensaio em coluna, ensaio de extração Soxhlet, ensaio de confirmação BC, reator em grupo e ensaio de campo.

2.7.1 Ensaio em célula úmida

O ensaio em célula úmida é realizado em recipiente fechado com abertura para entrada e saída de ar e água, sendo ciclicamente injetado ar seco e úmido seguido de lixiviação. O ensaio em célula úmida quer na versão padrão, quer na versão modificada, podem ser

utilizados para determinar a cinética da geração de acidez. O ensaio padrão é realizado numa câmara idêntica a uma caixa com orifícios para entrada e para saída de ar e água. O ensaio modificado utiliza amostra britada e o dispositivo experimental assemelha-se a uma coluna.

O ensaio em célula úmida, na versão de Sobek et al (1978 *apud* EPA, 1994), utiliza-se 200 gramas de amostra com granulometria inferior a 2,38 mm num recipiente fechado. O ensaio é normalmente conduzido durante dez semanas com um ciclo inicial de sete dias. A amostra pode ser inoculada com bactéria. Durante o ciclo de sete dias passa-se ar seco através do contentor onde está a amostra durante os primeiros três dias, e ar umidificado durante três dias. No sétimo dia a amostra é lavada com 200 mL de água destilada, a solução é coletada para posteriormente ser analisada. Pode-se determinar pH, acidez, alcalinidade, condutividade, potencial redox, sulfatos e metais dissolvidos na solução drenada.

O ensaio em célula úmida, de acordo com o procedimento descrito na norma D 5744 (ASTM, 1996) consiste em colocar uma amostra de 1000 gramas com granulometria inferior a 6,3 mm em um frasco fechado por onde podem ser injetado e retirado ar e água. A amostra inicialmente é submetida a lavagem inicial com 500 ou 1000 mL de água destilada, coletando o lixiviado para análise. Após, submete-se as amostras por três dias ao ar seco, três dias ao ar úmido e um dia para percolação de água destilada (500 ou 1000 mL), durante os ciclos semanais o lixiviado é coletado para análise. A norma recomenda no mínimo vinte semanas, com ciclo de sete dias, na Figura 5 um esquema da célula úmida.

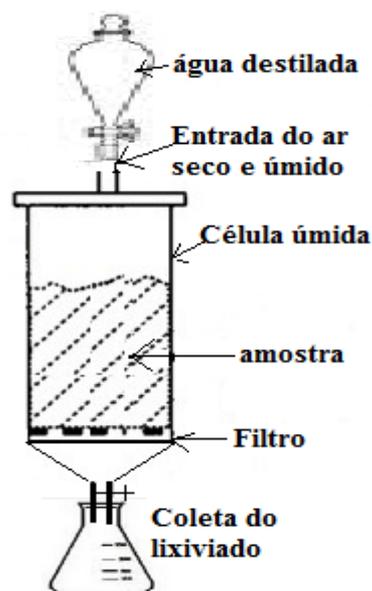


Figura 5 - Esquema de montagem do ensaio em célula úmida

2.7.2 Ensaio em coluna

O ensaio em coluna consiste de colunas (cilíndricas) onde são colocadas as amostras. Criam-se ciclos de molhagem e secagem, os ciclos secos e úmidos são criados pela adição de água e pelo tempo em que a coluna é deixada secar, o que podem durar poucos dias ou semanas. A água adicionada à coluna é recolhida e analisada para determinar a cinética da oxidação, com base nas análises de pH, potencial redox, concentração de sulfato, metais e outros parâmetros (EPA, 1994; LAPAKKO; WHITE, 2000).

O equipamento para realização do ensaio em coluna, tal como para o ensaio em célula úmida, é relativamente simples quando comparado com o ensaio de extração Soxhlet, que será visto a seguir (item 2.7.3). O equipamento utilizado neste ensaio pode ser facilmente modificado para testar opções de controle, tal como a adição de materiais alcalinos, influência das bactérias e a saturação com água.

No ensaio em coluna de lixiviação pode utilizar amostras com diferentes tamanhos de partículas, se aproximando das condições de campo (CARUCCIO; GEIDEL, 1986). O tamanho de partícula desempenha um papel importante na qualidade dos lixiviados produzidos a partir dos ensaios em coluna, além disto, o tamanho de partícula pode afetar o fluxo de ar dentro da coluna podendo bloquear a produção de ácido (BRADHAM; CARUCCIO, 1990; CARUCCIO et al, 1993). Este método é muito utilizado para testar projetos de coberturas apropriadas e de misturas de rejeito com material alcalino (medidas de controle) para prevenir a geração da DAM (SUMMERS; BONELLI, 1997). As desvantagens são o longo tempo exigido, os custos elevados e a possibilidade de ocorrer o efeito parede nas colunas de lixiviação durante o ensaio.

Conforme Garcia et al (2005), as colunas de lixiviação são as mais indicadas, pois servem para monitorar a evolução da qualidade da água produzida nas lavagens dos materiais analisados e para identificação de variações que ocorrem em função da geração de ácido. Existem muitas possibilidades de desenvolvimento de experimentos de lixiviação utilizando os ensaios em colunas, na Figura 6 um esquema, do ensaio utilizado por Abreu et al (2012) na avaliação do uso de coberturas alcalinas para controlar a geração de ácido proveniente do estéril da mineração de urânio.

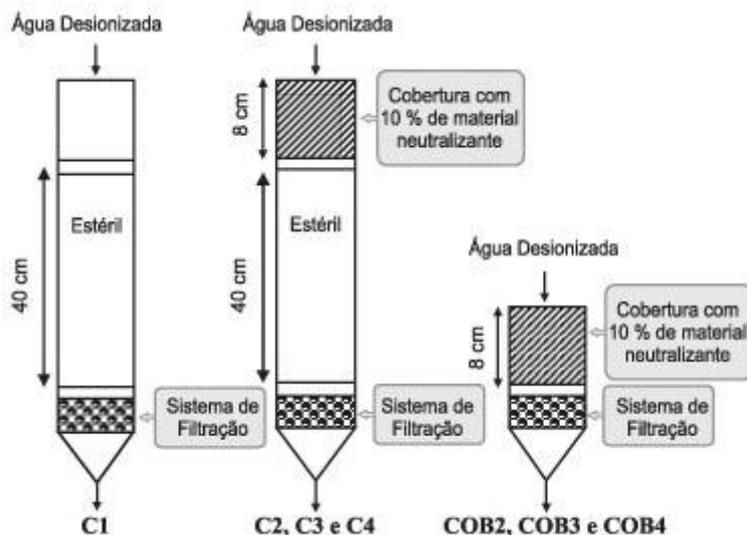


Figura 6 - Equipamento utilizado no ensaio em colunas de lixiviação
 Fonte: Abreu et al (2012)

2.7.3 Ensaio de extração soxhlet

O ensaio de extração soxhlet na versão padrão é descrito por Singleton e Lavkulich (1978 *apud* EPA, 1994); a versão do ensaio modificado é descrito por Sullivan e Sobek (1982 *apud* EPA, 1994). No ensaio padrão a amostra é lixiviada utilizando uma solução de ácido acético a 70 °C e água destilada durante um período de cerca de seis semanas (a duração pode variar). De acordo com Coastech (1989 *apud* EPA, 1994) a utilização do ácido acético conduz a resultados irrealistas. As condições do ensaio de extração soxhlet são mais extremas do que nos outros ensaios cinéticos. O ensaio de extração soxhlet modificado utiliza apenas água destilada a uma temperatura de 75 °C. O objetivo do ensaio de extração soxhlet é fazer uma simulação do potencial de geração de acidez e do potencial de neutralização utilizando um aparelho de extração soxhlet para recircular as soluções através da amostra (SULLIVAN; SOBEK, 1982 *apud* EPA, 1994).

O aparelho de extração soxhlet possui um sifão que proporciona o refluxo contínuo do solvente, um esquema do aparelho é apresentado na Figura 7. A amostra é colocada num cartucho, dentro do soxhlet. O balão conectado abaixo recebe aquecimento de uma manta elétrica, fazendo com que o solvente evapore, condense no condensador de bolas (colocado acima e com sistema de refrigeração) passe para o soxhlet, para que ocorra a extração, e uma vez atingido o nível no sifão, retorne para o balão reiniciando o processo (MAIA, 2004).

O esquema de funcionamento do ensaio soxhlet é simples, as amostras são submetidas a três condições distintas. A primeira refere-se às condições atmosféricas, onde o material é submetido às variações de temperatura enquanto é lavado periodicamente pela precipitação do líquido de lixiviação. A formação deste líquido inicia-se com a evaporação da água contida no balão, com o auxílio de manta aquecedora. O vapor d'água produzido é conduzido até a unidade de condensação e precipita-se. A solução acumula-se no tubo extrator até atingir determinada altura, onde ocorre o rebaixamento da solução através do sifão. A segunda condição é relativa a uma zona de flutuação do nível hidrostático, alternando a periodicamente imersa e emersa, onde há uma percolação ativa com transporte de solução verdadeira e coloidal e ainda por suspensão e arraste de carga sólida. A terceira condição refere-se ao regime de submersão permanente, caracterizada por uma zona de depósito de acumulação da maior parte dos produtos carregados da zona precedente (MAIA, 2004).

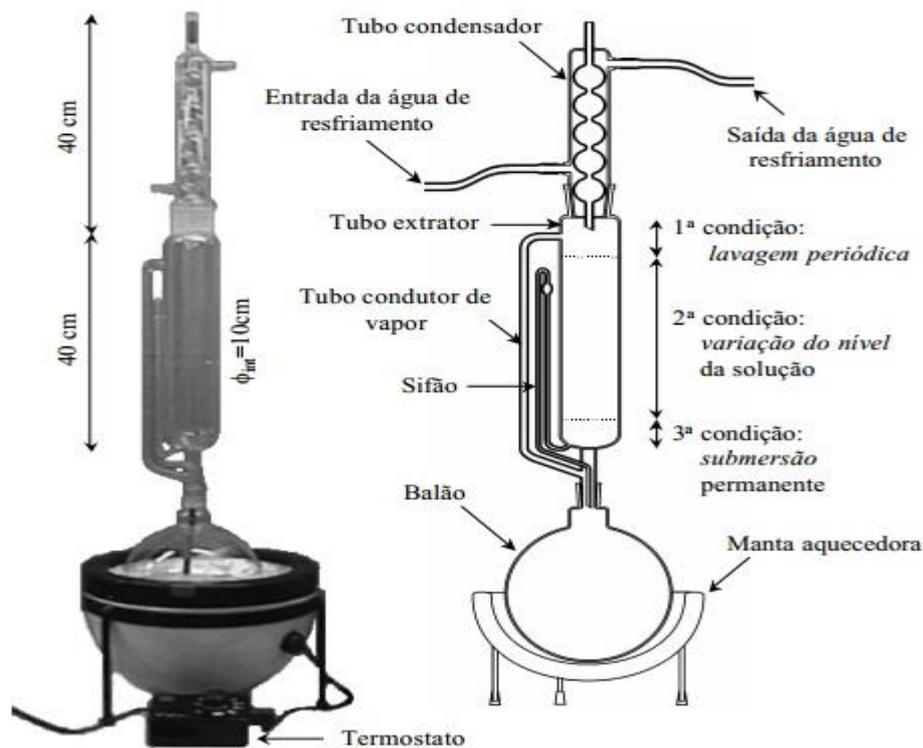


Figura 7 - Equipamento de extração soxhlet para ensaios de lixiviação contínua
Fonte: Maia (2004)

As vantagens do ensaio de extração soxhlet é a oxidação rápida da amostra, fornece potencial de produção ácida total em curto espaço de tempo, o procedimento padrão, com

pouco erro do operador e com a lixiviação completa do produto de oxidação da amostra. As desvantagens são as altas temperaturas de armazenamento e extrações, que em condições naturais não são representativas, as amostra com partícula fina, apresentam uma grande área de superfície de reatividade, a lixiviação a quente remove o material calcário aumentando a produção de ácido, e inibindo a formação de alcalinidade (BRADHAM; CARUCCIO, 1990).

2.7.4 Ensaio de confirmação da Columbia Britânica – BC

O ensaio de confirmação da Columbia Britânica – BC desenvolvido por Duncan e Bruynesteyn (1979 *apud* EPA, 1994), tem por objetivo confirmar os resultados dos ensaios estático BC. Neste ensaio pretende-se verificar se as bactérias podem catalisar reações suficientes para satisfazer as suas necessidades ácidas. Utiliza-se de 15 a 30 gramas de amostra com granulometria inferior a 0,038 mm. Adiciona-se ácido sulfúrico à amostra até atingir pH entre 2,5 e 2,8, mantendo-se a polpa sob agitação por 4 horas. A amostra é então inoculada com bactérias tipo *Acidithiobacillus thiooxidans* e após determina-se a massa do reator. Esta massa é envolvida em algodão e vai a incubadora a 35 °C, sendo revolvido continuamente. O pH e os metais em solução são monitorados durante os primeiros três dias e o pH é mantido abaixo de 2,8. Adiciona-se água para manter a massa constante. Quando o pH estabiliza abaixo de 2,8, mede-se o pH e as concentrações de metais a cada dois ou três dias até que a atividade biológica se extinga. Isto acontece quando o pH e as concentrações de metais se mantêm constantes. Adiciona-se o material da amostra ao reator e agita-se durante 24 horas. Se o pH for então superior a 3,5 o ensaio terminou. Se for inferior adiciona-se mais amostra e agitam-se mais 24 horas. Mede-se novamente o pH; se for superior a 4 ou inferior a 3,5 o ensaio terminou. Se estiver neste intervalo à amostra é agitada por 48 horas e lê-se o pH final.

As bactérias são sustentáveis a partir da amostra e existe uma grande probabilidade que a drenagem ácida seja gerada a partir dos resíduos gerados. Se houver uma produção insuficiente de ácido, o pH da solução aproximar-se-á do pH natural (acima de 3,5) e a amostra é considerada como não produtora de ácido. Se o pH da solução permanecer abaixo de 3,5 existe uma forte probabilidade que a amostra seja produtora de ácido (DUNCAN; BRUYNESTEYN, 1979 *apud* EPA, 1994).

A acidificação inicial da amostra apresenta condições significativamente diferentes

das utilizadas num ensaio cinético típico. Uma desvantagem do ensaio é que não examina as reações entre mineral e bactéria acima de um pH 2,5 ou 2,8. No entanto as reações acima destes níveis de pH podem ter uma influência determinante na capacidade geradora de ácido. Outra desvantagem é que o ensaio ignora o potencial de neutralização e a cinética de oxidação dos sulfetos.

2.7.5 Ensaio em reator em grupo

Neste tipo de ensaio uma amostra do resíduo é colocada em suspensão com água e agitada. A solução é normalmente de água destilada devendo, no entanto, adicionar-se nutrientes. O tamanho da amostra e o volume da solução devem ser determinados. Coasteck (1989 *apud* EPA, 1994) conduziu ensaios com 250 gramas de amostra e 500 mL de água destilada, em reatores com agitação constante durante o ensaio. As amostras de água são retiradas em intervalos regulares para determinar parâmetros de qualidade da água, tais como pH, sulfatos e metais em solução. A amostragem para determinar a qualidade da água durante os ensaios muito longo exige a adição de novas quantidades de água para manter um volume aproximadamente constante. Este fato dificulta a interpretação dos dados. Os resultados são utilizados para estimar a cinética da oxidação dos sulfetos minerais e a libertação de contaminantes, especialmente metais.

A desvantagem deste ensaio é a duração que pode ser inferior ao tempo necessário para que haja formação do ácido, além de que o volume inicial de água pode inibir a formação de ácido e as bactérias não se aclimatam a estas condições (LAPAKKO; WHITE, 2000).

2.7.6 Ensaio no campo

Os ensaios no campo utilizam grandes volumes de material para construir células de ensaio nas condições ambientais reais, ou seja, na área onde existem os resíduos (*in loco*). Os ensaios diferem muito dos laboratoriais pelo fato de não ocorrerem em condições controladas. A quantidade de amostra para a realização dos ensaios pode variar de 800 a 1300 toneladas, os ensaios são construídos em fluxo linear, dependendo do espaço disponível. A amostra normalmente não é fragmentada para se ter uma melhor aproximação às condições reais. A

amostra é colocada em cima de um fundo impermeabilizado com canais coletores para recolher os lixiviados (EDGER; LAPAKKO, 1985 *apud* EPA, 1994). Mede-se o volume de solução lixiviada e determina-se o pH, sulfato, metais dissolvidos e outros parâmetros.

Experimento realizado por Galatto et al (2007) com o propósito de avaliar a efetividade de três sistemas de cobertura seca, aplicada sobre rejeito de carvão inalterado ou pouco alterado, como forma de minimizar ou evitar o desencadeamento da DAM. Os experimentos foram monitorados por um ano, sendo analisados nos lixiviados alguns parâmetros indicadores da DAM, além da presença de bactérias, o experimento foi montado conforme mostra a Figura 8:



Figura 8 - Ensaio em campo com rejeito de carvão e cobertura seca, com três lisímetros para coleta do lixiviado
Fonte: Galatto et al (2007)

Conforme estudos realizados por Lapakko e White (2000) os ensaios cinéticos laboratoriais podem ser extrapoladas para a escala do campo. Os ensaios de campo têm a vantagem de serem conduzidos nas mesmas condições ambientais em que estarão os materiais cujo comportamento pretende simular. Também permitem verificar a influência das bactérias e de medidas de controle. Um grande inconveniente é a sua longa duração. Ao contrário dos outros ensaios cinéticos realizado em laboratório as condições ambientais não são aceleradas. Conseqüentemente os ensaios de campo fornecerão uma informação sobre o potencial de geração de ácido para o tempo durante o qual decorreu a experiência. Em alguns casos este tempo pode ser superior a 10 anos.

2.8 CONSIDERAÇÃO SOBRE OS ENSAIOS CINÉTICOS

Os ensaios cinéticos são realizados para confirmar os ensaios estáticos e estimar a quantidade e o tempo em que ocorrerá a DAM. Esta confirmação é feita com base nos resultados da qualidade do lixiviado em função do tempo de ensaio. Geralmente os ensaios cinéticos avaliam as mudanças no pH, acidez, concentração de sulfato e metais presentes no lixiviado. Estes resultados são usados para classificar rejeitos, estéreis ou materiais testados de acordo com o seu potencial de geração de acidez ou seu potencial de neutralização. Os estudos envolvendo a cinética das reações de oxidação do sulfeto de ferro e das reações de neutralização permitem estimar o tempo envolvido no processo de acidificação, e conseqüentemente a liberação de metais e a extensão em que se espera que o fenômeno ocorra (BORMA et al, 2003).

Os ensaios cinéticos mais utilizados para a previsão da DAM são os ensaios em células úmidas e colunas de lixiviação. Os dois principais problemas relacionados ao impedimento do uso rotineiro dos ensaios cinéticos são: a grande variedade de metodologia e funcionamento destes ensaios, bem como a variedade de equipamento e procedimentos, sendo difícil interpretar os resultados e fazer comparações significativas dos resultados; outro problema é as adaptações dos procedimentos, e a falta de conhecimento técnico dos operadores, geralmente os operadores são da própria mina ou consultores, que não possuem conhecimento especializado nos ensaios cinéticos (EPA, 2009). Segundo Hornberger e Braddy (1998), apesar do extenso histórico de utilização dos ensaios em colunas, não há padronização para a construção dos dispositivos, e nem procedimentos e métodos de ensaio, prejudicando a análise dos resultados e comparação entre diversos estudos.

Caruccio et al (1993) utilizou amostras de rejeito de uma mina do Canadá para comparar diferentes ensaios cinéticos: o método em célula úmida, em coluna de lixiviação grande, coluna de lixiviação pequena e ensaios de extração soxhlet. Variando o tamanho das partículas, temperatura, com inoculação de bactérias, teores de enxofre e no potencial de neutralização. No ensaio de lixiviação em coluna grande, constatou que a capacidade de percolação do lixiviado pela amostra está relacionada com a forma que a amostra está distribuída na coluna. Caso a amostra esteja bem ordenada e com tamanho de partícula relativamente grande (2 a 4 mm), o lixiviado irá escorrer facilmente, arrastando os produtos solúveis, sendo eficaz na drenagem da coluna. Mas se a amostra estiver mal classificados, amostra com granulometria inferior a 0,5 mm, uma quantidade substancial do lixiviado será

retido por capilaridade, a amostra irá saturar e criar bolhas de ar que inibem a migração de oxigênio para dentro da coluna, criando condições anaeróbias. Neste ambiente, a oxidação da pirita é suprimida e a produção de alcalinidade é maior. Assim, segundo os resultados da pesquisa os ensaios em coluna com as amostras bem ordenadas e com granulometria grossa (> 5 mm) se assemelham mais as condições de campo (CARUCCIO et al, 1993).

Ainda segundo a pesquisa realizada por Caruccio et al (1993), comparando o ensaio de extração Soxhlet com o ensaio em coluna pequena, com amostras de granulometria $< 0,5$ mm, observou-se que a exclusão da entrada de oxigênio é mais dominante nos ensaios em coluna do que no ensaio de extração soxhlet. Sabe-se que para a geração da DAM um componente necessário para a oxidação completa da pirita é o oxigênio, mas no ensaio de extração soxhlet a imersão da amostra em ácido e água foi suficiente para inibir a oxidação da pirita. Além disto, dos quatro ensaios cinéticos realizados, os ensaios em colunas com as amostras com granulometria fina ($< 0,5$ mm) não se correlacionam bem com condições de campo como o ensaio em célula úmida (CARUCCIO et al, 1993).

Com relação à temperatura do lixiviado não foi observado qualquer efeito na oxidação da pirita ou na dissolução de carbonato de cálcio, mas com relação aos fatores referentes ao potencial de neutralização, teor de enxofre, tamanho de partícula, intervalo de lixiviação e condições de armazenamento foram considerados significativos. A menor oxidação da pirita e taxa de dissolução de carbonato de cálcio foi observado para baixas temperaturas e condições de armazenamento abiótico. A exposição das amostras ao intemperismo e a altas temperaturas resultou em aumento das taxas de oxidação da pirita, dependendo do potencial de neutralização e do teor de enxofre, acompanhado por um aumento simultâneo na dissolução de carbonato de cálcio em amostras com potencial de neutralização elevado, e formação de sulfato de cálcio a partir do armazenamento de alta temperatura da pirita. As amostras com alto potencial de neutralização pode proporcionar uma fonte altamente solúvel de Ca. A maior oxidação da pirita ocorreu com as amostras com menor tamanho de partícula, temperaturas elevadas, na ausência de água, em períodos mais longos de ensaios (CARUCCIO et al, 1993). Segundo Caruccio et al (1993), pode-se concluir que o tipo de ensaio influencia na produção total de espécies dissolvidos a partir de reações de oxidação e neutralização, o ensaio em célula úmida é mais rápido que ensaio em coluna levando a uma diferença na taxa de esgotamento dos minerais presentes nas amostras. A massa de amostra utilizada, o oxigênio, a temperatura, a frequência, a duração e número de ciclos de lavagem são diferentes nos quatro tipos de ensaio, diferenciando a cinética da reação de cada ensaio. Isto explica porque as taxas

de reação são diferentes de ensaio para ensaio, mas quando se compara os produtos de oxidação com os produtos de neutralização, a relação permanece semelhante para ambos os tipos de ensaio nas condições utilizadas para este estudo.

Experimentos realizados por Benzaazoua et al (2004) com oito tipos de rejeitos de minas, comparando dois tipos de ensaios cinéticos em células úmidas (com 30 a 60 ciclos de duração) e em coluna (com 11 a 12 ciclos de duração), os resultados demonstraram que há pouca diferença entre os ensaios testados. As relações entre as taxas de oxidação e as taxas de neutralização foram semelhantes nos dois tipos de ensaios, observou-se que o esgotamento de minerais é mais rápido no ensaio de célula úmida, devido ao maior número de ciclos. A concentração dos elementos está na mesma ordem de grandeza para ambos os ensaios. Os autores concluem que ambos os ensaios podem ser usados como ferramentas de previsão para estimar a qualidade dos lixiviados e a taxa de oxidação e neutralização das amostras.

Villeneuve et al (2003) comparou cinco tipos diferentes de rejeitos submetidos a cinco tipos de ensaios cinéticos. Os ensaios cinéticos utilizados foram ensaio em coluna, célula úmida, reator em grupo, extração soxhlet modificado e minicélula modificada. O AP dos resíduos variam de 23,9 a 178,8 kg $\text{CaCO}_3 \text{ t}^{-1}$ e o NP de 13,9 a 93,9 kg $\text{CaCO}_3 \text{ t}^{-1}$. Verificou-se que, embora haja diferença entre os procedimentos dos ensaios cinéticos, a razão entre AP e NP foi similar entre os ensaios. Uma ferramenta valiosa para avaliar a capacidade de um ensaio cinético para simular a produção de acidez e o potencial de neutralização, é relacionar a presença de sulfato no lixiviado comparado com a presença Ca, Mg e Mn. Segundo os pesquisadores a principal hipótese por trás dessa interpretação é que os rejeitos contêm uma quantidade considerável de NP, e as concentrações de Ca, Mg e Mn nos lixiviados são atribuível à dissolução de minerais de carbonato. No caso do lixiviado com pH próximo do neutro, verificou-se que a neutralização é proveniente principalmente dos minerais carbonatos e silicatos e as taxas de reação são baixas. Comparando os cinco ensaios cinéticos testados, pode-se estabelecer uma tendência com base no comportamento geoquímico com relação à agressividade do ensaio (produção de acidez verso neutralização) nesta ordem: ensaio em coluna < célula úmida < minicélula modificada < reator em grupo < extração soxhlet modificado. Os procedimentos de ensaio de extração soxhlet modificado tendem a uma elevada dissolução de minerais de carbonato, no caso de materiais de baixa AP. Outra constatação importante é que os ensaios em minicélulas modificadas são uma alternativa válida para os ensaios em célula úmida, especialmente quando há pouca quantidade de amostra disponível, ou quando um grande número de amostras deve ser testado. Os resultados

das minicélulas são muito semelhantes às das células úmidas (VILLENEUVE et al, 2003).

Desta forma, embasado nos estudos realizados os ensaios em células úmidas são ensaios que simulam a geração da acidez e neutralização das amostras com resultados próximos as condições reais. Além disto, são ensaios normatizados, como no caso do ensaio D 5744 (ASTM, 1996). Assim os ensaios cinéticos que serão utilizados para confirmar os resultados dos ensaios estáticos e para prever a qualidade do lixiviado na presente pesquisa será o ensaio em célula úmida.

2.9 CONTROLE DA DRENAGEM ÁCIDA NA MINERAÇÃO COM ADITIVOS ALCALINOS

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 seu pH ácido.

A predição do potencial de geração ácida e da lixiviação de metais são ferramentas que auxiliam na planificação de métodos de proteção do meio ambiente. A identificação prematura do potencial de gerar acidez de um determinado tipo de rocha, ou componente de mina, permite o planejamento e a incorporação de medidas de controle, para o manejo adequado de rejeitos e estéreis conseguindo reduzir, de maneira considerável, problemas ambientais a longo prazo, assim como a eliminação de custos não necessários de futuras medidas corretivas, ou de obrigações financeiras de manter instalações com processos de tratamento de rejeitos por longos períodos, por exemplo, manter uma instalação de tratamento químico.

Segundo Skousen et al (1998), quando o problema de acidez é identificado, o melhor é gerar uma estratégia de controle de custos efetivo durante o planejamento da mina, antes da escavação. Pastore e Miotto (2000) citam que as medidas de controle da DAM, sejam elas preventivas ou atenuadoras, exigem uma avaliação completa sobre a situação atual da mina, o conhecimento dos principais impactos ambientais causados pela atividade mineraria e o domínio de técnicas adequadas para sua implementação.

Mendonça et al (2002) citam dois enfoques possíveis para a minimização da geração da DAM. O primeiro atua na prevenção da formação da DAM, através da utilização de sistemas passivos; e o segundo consiste na remediação do problema, através do tratamento das águas que lixiviam a pirita oxidada, a partir de processos ativos e/ou passivos. 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, a Tabela 6 apresenta um resumo geral destes métodos.

Tabela 6 - Métodos preventivos, métodos de contenção e métodos de remediação utilizados para o controle da drenagem ácida de mineração

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><i>Sistemas ativos:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - neutralização e precipitação (hidróxidos ou sulfetos); - adsorção/troca iônica; - osmose reversa; - eletro-diálise. <p><i>Sistemas passivos:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - filtro aeróbio de calcário; - dreno anóxico de calcário; - barreira permeável reativa; - banhados construídos (wetlands); - reator de fluxo vertical.
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.

Fonte: Kontopoulos (1998)

Os métodos de contenção, citados na Tabela 6, 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). Para minimizar a geração de acidez nos depósitos de resíduos de mineração, as alternativas normalmente utilizadas têm sido as chamadas coberturas úmidas e coberturas secas. 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 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 a 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, reduzindo assim, a ação dos principais agentes do processo de geração da DAM (KONTOPOULOS, 1998, SIMMS; YANFUL, 1999).

O método de remediação consiste em coletar e tratar a DAM, podendo 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. Possa e Santos (2003) destacam que o princípio do tratamento ativo é o fornecimento de reagentes alcalinos como forma de neutralizar a acidez e promover a precipitação dos íons metálicos. De acordo com esses autores, o efluente resultante pode ser reutilizado ou descartado em rios conforme estipulado pela legislação federal, estadual ou municipal. De acordo com Rubio et al (2002), quando a qualidade final do efluente não for satisfatória, poderá ser utilizados métodos complementares tais como adsorção ou troca iônica.

Os métodos 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). O tratamento pelo método passivo consiste basicamente no cobrimento do material com potencial de geração da DAM com água (cobertura úmida) ou com camadas de solo (cobertura seca). Medidas de remediação da DAM utilizando métodos passivos incluem, segundo Rubio e Tessele (2002), a descontaminação do efluente em banhados ou sistemas de terras úmidas (*wetlands*). Para Menezes et al (2002), os métodos de remediação do tipo passivo representam importante alternativa técnica frente aos sistemas convencionais, mas ressaltam que são eficientes somente no tratamento de efluentes com cargas reduzidas de contaminantes.

Os métodos preventivos têm como objetivo principal cessar ou reduzir drasticamente a taxa de acidificação. Isso pode ser feito reduzindo o contato dos sulfetos com a água ou oxigênio, ou ambos, pela eliminação das bactérias responsáveis pela catalisação das reações ou controlando outros fatores que influenciam as reações (KONTOPOULOS, 1998). Porém, segundo Kleinmann e Crerar (1979) a aplicação de bactericidas tem efeitos de curta duração, sendo necessária sua utilização de maneira periódica para uma efetiva redução das taxas de oxidação. Outro método preventivo muito utilizado é com aditivos alcalinos, segundo estudos realizados por Skousen et al (1998), indicam que certos tipos de aditivos alcalinos podem controlar a DAM contendo rejeito com elevado teor de pirita, o controle pode ser dividido em

diversas categorias, incluindo (SKOUSEN et al, 1998):

- ✓ mistura com material potencialmente produtor de ácido para neutralizar, retardar ou, em alguns casos, prevenir a oxidação da pirita;
- ✓ incorporado como camadas estratificadas em intervalos específicos sem o rejeito;
- ✓ aplicado como valas ou funis, para criar um canal condutor de águas subterrâneas através da mina a ser recuperada;
- ✓ aplicado perto das superfícies para aumentar o crescimento de plantas e criar uma umidade que será carregada para as camadas mais profundas do solo;
- ✓ aplicado como uma capa química para criar terra não cultivada (seja na superfície ou minas subterrâneas).

Dentre os aditivos alcalinos, os mais utilizados para a neutralização da DAM é o emprego de cal (CaO), hidróxido de cálcio [Ca(OH)₂], hidróxido de sódio (NaOH), carbonato de cálcio (CaCO₃) e carbonato de sódio (Na₂CO₃) ou uma combinação destes reagentes, utilizando agitadores mecânicos seguidos de tanques de sedimentação (EPA, 1994; MENEZES et al, 2002). Para Kontopoulos et al (1996), em seu estudo de previsão, prevenção e remediação da DAM, sugerem o CaO e o CaCO₃, como as melhores opções para a neutralização da acidez.

Caruccio e Geidel (1995) relatam que os materiais que contém calcário podem inibir a oxidação da pirita, podendo ser usado como corretivo da acidez produzida. O efeito neutralizante do carbonato baseia-se no tamponamento do pH na faixa alcalina, sendo que a cinética de oxidação da pirita também pode ser afetada. O uso de carbonato 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 (EVANGELOU; ZHANG, 1995). Da mesma forma, Doye e Duchesne (2003), verificaram que a adição de materiais alcalinos aumenta o pH, reduzindo a proliferação de bactérias, fixando metais e reduzindo a atividade dos íons férrico via precipitação de hidróxido de ferro.

Atualmente, vêm sendo estudado materiais alternativos com potencial de geração de alcalinidade, um exemplo é a cinza de termoeletricas que possui um potencial de neutralização (NP) entre 20 a 40% (SKOUSEN et al, 1998), podendo ser utilizada para

controle da acidez (SOARES et al, 2006). A produção de cinzas da combustão de carvão, das termelétricas região sul do país e outras unidades industriais, atinge aproximadamente 4 milhões de toneladas por ano, das quais somente em torno de 50% são aproveitadas para a fabricação de cimento e fertilizantes (RHODE et al, 2006).

Galatto et al (2007) avaliaram a eficiência de três sistemas de cobertura seca sobre rejeito de carvão, como uma opção para o controle da DAM. Utilizaram como agente alcalino a cinza de fundo de termelétrica e calcário misturados com os rejeitos ou dispostos acima destes. Para reduzir a infiltração de água e difusão de oxigênio no meio, foi empregado uma camada de 50 cm de solo silteargiloso compactado. Os experimentos foram monitorados por um ano, sendo analisados nos lixiviados alguns parâmetros indicadores da DAM, além da presença de bactérias. Os resultados obtidos indicaram uma boa eficiência na prevenção da DAM quando usaram a cinza de fundo sobre o rejeito e quando misturada ao rejeito elevando o pH do meio e inibindo a lixiviação metais e a produção de acidez. Embora, o calcário seja um excelente agente neutralizante, neste experimento foi ineficiente quando comparado com o sistema com cinza. Machado e Schneider (2012), também verificaram a eficiência da cinza de fundo de termelétrica misturada com rejeito de carvão em proporções de 1:5, estabelecidas por ensaios estáticos para o controle da DAM, durante as 20 semanas de ensaios em células úmidas D 5744 (ASTM, 1996), pela análise do lixiviado, observaram a elevação do pH, decréscimo da acidez e da liberação de sulfato, porém as desvantagens é a necessidade de grande quantidade de cinza, uma relação de 1 tonelada de rejeito de carvão para 5 toneladas de material alcalino para manter o pH acima de 6,5 durante as 20 semanas monitoradas.

Estudos realizado por Soares et al (2006) com cinzas da combustão do carvão mineral em combinação com carbonato de cálcio (CaCO_3) para correção da DAM decorrente da oxidação de pirita em estéril da mineração de carvão de Candiota (RS). As proporções entre os materiais foi estabelecida com base AP. As quantidades de carbonato utilizadas por unidade experimental foram de: 0; 0,25 (30% do AP); 0,50 (60% do AP) e 1,0 grama (120% do AP). As doses de cinza foram de 0, 2, 4 e 8% em relação à massa do estéril. Os frascos foram submetidos a lixiviações com água destilada, a cada duas semanas, durante oito meses. Os resultados demonstraram que: o uso da cinza do carvão de Candiota não é viável, tanto por apresentar baixa capacidade de neutralização da acidez quanto por diminuir a eficiência do CaCO_3 . A eficiência do carbonato na neutralização da DAM foi diminuída na presença da cinza de combustão de carvão, o mesmo ocorreu para a cinza na presença de carbonato. O uso de dose de carbonato equivalente a 30% do AP do estéril foi mais eficiente que o uso de cinza

no controle da DAM. A pirita presente no estéril de mineração de carvão foi capaz de manter a DAM por longo período de tempo. O uso de carbonato e, em menor proporção, de cinza contribuiu para acelerar a oxidação dos sulfetos. A cinética de oxidação de sulfetos presentes no estéril mostrou diferentes fases, tendo a maior parte sido oxidada nos primeiros 56 dias, o que requer atenção especial às medidas de controle da DAM durante os primeiros meses de exposição do estéril (SOARES et al, 2006).

Abreu et al (2012) utilizou o sistema de coberturas alcalinas para controlar a geração de ácido proveniente do estéril da mineração de urânio por meio de sistemas colunas de lixiviação, os materiais alcalinos empregado foram: lama vermelha (subprodutos da indústria de alumínio), calcário e cal. Foram montadas sete colunas de lixiviação: uma coluna com somente estéril; uma segunda com estéril e cobertura de lama vermelha; uma terceira com estéril e cobertura de calcário; uma quarta com estéril com cobertura de cal; uma quinta com lama vermelha; uma sexta com calcário e a sétima com cal. Os sistemas de coberturas avaliados apresentaram eficiência satisfatória quanto à capacidade de neutralização. As misturas realizadas com 10% em massa de aditivos alcalinos (cal, calcário e lama vermelha) foram suficientes para gerar águas com pH básico durante todo o tempo avaliado (100 dias). Contudo, apesar de a cobertura com calcário gerar pH básico, essa condição não foi suficiente para neutralizar a acidez do estéril dentro da coluna. Assim, dos três aditivos alcalinos usados como coberturas, apenas a cal hidratada e a lama vermelha mostraram eficientes quanto à capacidade de neutralização do estéril.

Moraes et al (2011) estudaram o uso de entulho de construção civil como sistema de cobertura para controle da DAM de uma mina abandonada de pirita. Os ensaios foram realizados em coluna de lixiviação seguindo o método 1627 (EPA, 2009) é um ensaio cinético que preve a qualidade da drenagem ácida A mistura entre os materiais rejeito de pirita e entulho da construção, foi realizada de forma aleatória, os ensaios consistiram em percolar diariamente água deionizada pelo material da mina e pelos sistemas de coberturas. Os resultados encontrados mostram que a utilização do entulho como sistema de cobertura foi eficiente na redução de acidez, na concentração de metais e sulfato presentes nas colunas analisadas. Os autores destacam a importância de se utilizar aditivos alcalinos junto com o entulho, para uma melhor redução desses parâmetros, pois a adição de entulho não foi eficiente na elevação do pH e na redução do potencial redox, que são consideradas as variáveis principais dos processos geoquímicos para controle da solubilização dos metais (MORAES et al, 2011).

Em suma, pode-se perceber que o método de aditivo alcalino é um método eficiente para a prevenção da geração da DAM, ou para a sua minimização. Este trabalho enquadra-se na aplicação de um método preventivo, especificamente o de aditivos alcalinos com o uso de escória de aciaria elétrica do forno panela (EAE-FP) para prevenir a DAM. O uso de escória tem se mostrado uma alternativa de redução do custo e da degradação ambiental, conforme estudos realizados por Heineck et al (2003), Skousen et al (1998), Simmons et al (2002), Lilge et al (2005), Leite et al (2013), que será visto em maior detalhe no item 2.10.4.

2.10 ESCÓRIA DE ACIARIA ELÉTRICA

Conforme a definição contida pela NBR 5019 (ABNT, 1982), escória é um produto líquido ou pastoso, produzido durante operações pirometalúrgicas, geralmente contendo sílica, o que a torna sólida à temperatura ambiente. Existem dois tipos de escórias siderúrgicas produzidas em larga escala, as geradas no alto-forno e as escórias de aciaria geradas na produção do aço em conversores a oxigênio e forno elétrico. A seguir será apresentado o processo de geração destas escórias, sua composição típica, expansão e aplicabilidade.

2.10.1 Processos de produção do aço e a formação da escória de aciaria

Segundo dados do Sumário Mineral de 2012, a produção aço bruto a nível mundial totalizou 1,4 bilhão de toneladas em 2011, sendo que a produção brasileira representa 3,1% da produção mundial e 51,3% da produção da América Latina. Os principais estados brasileiros produtores de aço bruto são: Minas Gerais (33,2%), Rio de Janeiro (28,3%), Espírito Santo (16,7%) e São Paulo (15,9%). O Brasil em 2011 ocupou a segunda posição em reservas de ferro (17,4%) e a terceira colocação em termo de produção. A produção mundial de ferro-gusa, em 2011, foi de 33,2 milhões de toneladas, sendo que 82,8% produzidos em usinas integradas e 17,2% produtores independente, gerando cerca de 20 milhões de toneladas de resíduos e coprodutos, o que representa uma geração específica acima de 600 kg desses materiais por tonelada de aço bruto produzido. Segundo os dados da Confederação Nacional da Indústria (CNI), atualmente, cerca de 80% do total desses materiais são reaproveitados no

próprio processo ou por terceiros, e apenas 5% são destinados a aterros. Os agregados siderúrgicos representam aproximadamente 60% do total de coprodutos gerados no processo, os quais são comercializados, predominantemente, para a produção de cimento (69,9%), base de estrada (18,4%), nivelamento de terrenos (7,7%), uso agrônômico (2,2%), lastro ferroviário (1,6%) entre outras aplicações (JESUS, 2012; CNI, 2012; IAB, 2013a; IAB, 2013b).

As usinas de produção de aço classificam-se segundo o seu processo produtivo em usinas integradas e usinas semi-integradas, conforme fluxograma apresentado na Figura 9. As usinas integradas operam em três fases básicas: redução, refino e laminação; participam de todo o processo produtivo e produzem 60% do aço produzido são em usinas integradas (IAB, 2013a). As usinas semi-integradas operam em duas fases: refino e laminação. Nas usinas semi-integradas que utilizam o forno elétrico a arco, são produzidos cerca de 34% da produção mundial de aço. Estas usinas partem de ferro gusa, ferro esponja ou sucata metálica adquirida de terceiros para transformá-los em aço em aciarias elétricas e sua posterior laminação. Geralmente a quantidade de matéria-prima é de aproximadamente 90% de sucata ferrosa e 10% de ferro-gusa, por exemplo. O processo consiste basicamente em separar e prensar a sucata (para sucata leve) ou cortar (para sucata pesada), com o intuito de reduzir o volume e adaptá-la ao processo. Posteriormente este material é colocado junto com cal em cestos e conduzido para os fornos de fusão através de pontes rolantes. A matéria-prima é então fundida em forno elétrico a arco. No primeiro, forno elétrico, são feitas adições de grafite, carbono e oxigênio, nesta etapa do processo são geradas as escórias de refino oxidante. Neste forno (forno elétrico a arco) são gerados em torno de 80% da escória produzida. No segundo forno (forno panela), são feitas adições de ligas ferro-silício, ferro-manganês e cal, com a finalidade de absorver e neutralizar os óxidos ácidos que seriam responsáveis por ataques ao forno, gerando a escória de refino redutor. Estas adições são também feitas para ajustar a composição química do aço (ADERALDO, 2003 *apud* BRANCO, 2004; IAB, 2013a).



Figura 9 - Esquema de produção do aço em usinas integradas e em usinas semi-integradas
 Fonte: Guia do acionista (2013)

2.10.2 Escória de aciaria: composição química

As escórias de aciaria são constituídas pela mistura de vários elementos e impurezas que são formadas durante o processo de produção do aço, tais como: carbono, íons de alumínio, silício e fósforo, além de óxidos, como óxido de cálcio (CaO), óxido de magnésio (MgO), óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de ferro (FeO), óxido de silício (SiO_2), dentre outros, que tornam o aço frágil, quebradiço e difícil de ser transformado em barras. Como consequência da oxidação do silício e do fósforo, elementos como a cal e o magnésio se precipitam ao ultrapassar os limites de solubilidade da escória de aciaria fundida, resultando em elevados teores de CaO e MgO, presentes na composição da escória. Estes óxidos (CaO e MgO) são os maiores responsáveis pela expansibilidade da escória de aciaria (GEYER, 2001; ALTUN; YILMAZ, 2002; SHI, 2002; PAL et al, 2003; POLESE et al, 2006).

De acordo com estudos realizados por Polese et al (2006), as escórias de aciaria provenientes do conversor a oxigênio, possuem teores mais elevados de CaO e MgO, o que

leva a pressupor que esta escória, provavelmente, sofrerá maior expansão que a escória de aciaria do forno elétrico. Porém a composição da escória apresenta diferenças dependendo de alguns fatores, como a matéria-prima utilizada, ou o tipo de forno utilizado no beneficiamento do aço, a especificação do aço produzido, o resfriamento da escória. Estas variações de composição química, além da velocidade de resfriamento, influenciam na reatividade da escória como adição mineral. Além dos elementos citados, as escórias podem conter elementos tóxicos, como As, Zn, Cu e Pb, que mesmo em quantidades reduzidas podem impossibilitar a utilização, devendo o material ser depositado em aterro industrial (GEYER, 2001; ALTUN; YILMAZ, 2002; SHI, 2002; PAL et al, 2003). As composições típicas da escória de aciaria elétrica produzidas no Brasil e em outros países podem ser vistas na Tabela 7 (PEREIRA, 1994 *apud* MASUERO et al, 2000).

Tabela 7 - Composição das escórias de aciaria elétrica geradas no Brasil, Japão, Suécia, Europa, Alemanha e Itália

País	Geração Kg t ⁻¹	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO (%)	MnO	P ₂ O ₅	S
Brasil	150	33	10	18	6	30	5	0,9	0,1
Japão	127	40	4	25	5	19	7	-	0,06
Suécia	100	46	5	11	5	28	4	0,7	-
Europa	160	41	10	17	8	18	4	0,6	0,2
Alemanha	120	32	10	15	4	31	4	1,4	0,1
Itália	120	41	8	14	7	20	6	0,9	0,1

Fonte: Pereira (1994 *apud* Masuero et al, 2000)

A escória apresenta em sua composição diversos óxidos de Ca, Mg, Si, Fe e Mn, cujas quantidades e concentrações são decorrentes da constituição química da matéria-prima (minério de ferro, sucata, carvão, calcário ou cal) utilizada no processo de fabricação do aço, além do tipo de refratário usado na parede do forno (PRADO et al, 2001). A composição química da escória de aciaria elétrica do refino oxidante (EAE-FE) e da escória de aciaria elétrica forno panela - refino redutor (EAE-FP), provenientes da Usina Siderúrgica que forneceu a escória para a presente pesquisa, estão apresentadas na Tabela 8, os resultados correspondem a seis meses de análises, totalizando 237 corridas. A escória gerada na Siderúrgica é constituída por uma mistura de vários elementos e impurezas que são formadas durante o processo de produção do aço, observa-se que a escória em estudo apresenta elevadas concentrações de CaO e MgO, presentes na composição tanto da escória do refino

oxidante como do refino redutor, a alta concentração destes óxidos está relacionado à oxidação do silício e do fósforo, elementos como a cal e o magnésio se precipitam ao ultrapassar os limites de solubilidade da escória de aciaria fundida, resultando em elevados teores destes óxidos.

Tabela 8 - Composição característica da escória de aciaria elétrica do refino oxidante (EAE-FE) e da escória de aciaria elétrica forno panela - refino redutor (EAE-FP), da usina siderúrgica geradora da escória em estudo, em % de massa

	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	P ₂ O ₅	MnO _{Sat}
	(%)							
EAE-FE	24,4 - 40,9	4,9 - 9,0	15,0 - 26,2	6,7 - 22,8	16,5 - 45,4	4,7 - 6,5	0,4 - 0,8	8,5 - 14,7
EAE-FP	41,5 - 55,0	8,5 - 12,3	28,6 - 35,8	3,3 - 5,9	0,4 - 16,1	1,6 - 6,2	0,06 - 0,3	5,9 - 18,9

Fonte: Usina siderúrgica (2013)

Segundo pesquisa realizada por diversos autores, os principais compostos minerais presente na escória de aciaria elétrica são a gehlenita (Ca₂Al₂SiO₇) sob duas formas diferentes: a larnita (Ca₂SiO₄), a bredigita [Ca₁₄Mg₂(SiO₄)₈]; a akermanita (Ca₂MgSi₂O₇); o carbonato de cálcio (CaCO₃) nas três formas polimorfos: a calcita (CaCO₃), a aragonita (CaCO₃), a vaterita (CaCO₃); o sulfato de cálcio (CaSO₄), o silicato de cálcio hidratado [CaOSiO₂(H₂O)₄], a merwinita [Ca₃Mg(SiO₄)₂] e a wollastonita (CaSiO₃) (LUXÁN et al, 2000; MONSHI; ASGARANI, 1999; POLESE et al, 2006; GEYER, 2001).

De acordo com Batagin e Esper (1988), podem-se classificar as escórias de acordo com seus constituintes mineralógicos, escórias com presença de melilitas (akermanita e gehlenita) e a merwinita são características de escórias básicas, assim como a wollastonita e a anortita são características das escórias ácidas. Além disto, podem-se diferenciar as escórias pela densidade, as escórias ácidas costumam ser mais densas, enquanto que as básicas são mais porosas, com estrutura vesicular.

As escórias de composição melilita [(CaNa)₂(AlMg)(SiAl)₂O₇] resfriadas rapidamente são as que potencialmente apresentam as melhores propriedades hidráulicas. Escórias vítreas, quimicamente idênticas às escórias cristalinas, hidratam-se rapidamente em meio aquoso alcalino. Entretanto, não são todas as escórias vítreas que são reativas. Este fato deve-se à polimerização, que é a ligação dos tetraedros de SiO₄⁻⁴ através de íons oxigênio, gerando novas estruturas dos silicatos. Assim, quanto maior a polimerização, mais estável será a estrutura do silicato e, por consequência, menor reatividade, pois a hidraulicidade das escórias

depende, principalmente, da composição química e de seu grau de vitrificação que são usados como método de previsão de hidraulicidade (BATAGIN; ESPER, 1988).

Ressalta-se que a composição química e o grau de vitrificação são os fatores de que mais depende a atividade hidráulica das escórias (BATAGIN; ESPER, 1988). Escórias com a mesma composição química podem apresentar atividades hidráulicas diferentes, conforme o processo de resfriamento adotado (VENUAT, 1976; SMOLCZYK, 1980).

Segundo Regourd (1986), a ativação química da escória pode ser classificada em três tipos: química, mecânica e térmica. A ativação mecânica é obtida pela fragmentação da escória, de maneira a obter superfícies específicas elevadas. Isto ocorre porque a velocidade de dissolução depende da área de contato da solução e a ativação térmica é obtida pela elevação da temperatura da solução escória e água. As duas formas apresentadas, ativação química e térmica, têm limitadas as suas aplicações isoladamente, devido aos altos custos operacionais para viabilizar o processo.

A ativação química, de maior interesse prático se dá pela combinação de dois fatores: a elevação da velocidade de dissolução através da elevação do pH e pela antecipação do início de precipitação dos compostos hidratados, devido ao aumento da concentração de íons na solução já no início do processo, que pode ocorrer pela dissolução ou pela alteração da solubilidade dos compostos da escória (REGOURD, 1986). Os ativadores químicos mais comuns são a cal hidratada, os sulfatos de cálcio hidratados como a gipsita, o hemidrato e a anidrita, os hidróxidos de metais alcalinos como hidróxido de potássio e de sódio, os silicatos de sódio e potássio ou mesmo a mistura destes compostos.

Moreira e Costa (2006), em seu estudo de aproveitamento da escória de alto-forno para fabricação de material cerâmico, verificaram que houve um aumento da resistência mecânica com a diminuição da granulometria da escória, pois a granulometria da matéria-prima tem grande influência no sentido de que com menor tamanho médio de partículas geram microestruturas mais refinadas (menor tamanho de grãos) reduzindo a porosidade.

Conforme especificações da norma EM 262 (DNER, 1994), a escória de aciaria utilizada na construção de pavimentos rígidos deve obedecer aos seguintes padrões: expansão máxima de 3%; isenção de impurezas orgânicas e de resíduos provenientes do solo e escórias de alto-forno; até 40% da escória deve estar na faixa granulométrica de 12,7 mm de abertura nominal e os outros 60% não devem ultrapassar a faixa de 50,8 mm; a absorção de água de 1 a 2%, em massa e a densidade deve estar entre 3,0 e 3,5 g cm⁻³.

2.10.3 Escória de aciaria elétrica: expansibilidade

A composição química não permite assegurar a qualidade da escória, devem-se levar em consideração as condições de resfriamento, pois o maior fator limitante de utilização de escória de aciaria é sua expansibilidade, sendo recomendável um prévio estudo de seu comportamento. A instabilidade volumétrica da escória de aciaria ocorre, principalmente, devido às reações de hidratação do CaO e do MgO que são os maiores responsáveis pela expansão, desintegração e enfraquecimento por diferença de volume durante as suas reações (KANDAHAL; HOFFMAN, 1998). Quando hidratadas, ocorre nas escórias um aumento de volume, ou seja, a sua expansão. O CaO é responsável pela expansão a curto prazo, quando é transformado na presença de umidade em hidróxido de cálcio $[Ca(OH)_2]$. Enquanto que o MgO é responsável pela expansão a longo prazo, devido a suas reações serem mais lentas. Contudo, os óxidos de magnésio nem sempre são prejudiciais, apenas quando estão na forma livre, sem estarem combinados, também denominados periclase (KANDAHAL; HOFFMAN, 1998; MASUERO et al, 2000).

Segundo Geyer (2001), o método mais utilizado para minimizar o efeito de expansibilidade consiste na estocagem das escórias em pilhas, umedecendo com água natural ou aquecida para possibilitar as reações de hidratação dos compostos potencialmente expansivos e instáveis. O período de exposição, envelhecimento e estocagem da escória pode variar de três meses a um ano, dependendo do teor de cal livre presente. Segundo a autora, este procedimento é utilizado em algumas usinas brasileiras.

Segundo Silveira et al (2004), o termo escória de aciaria “curada” normalmente se refere à escória que não apresenta risco de expandir ou que apresenta níveis de expansão dentro dos limites estabelecidos pelas normas de acordo com seu uso, pelo fato de ter ficado estocada e/ou exposta a céu aberto por um período mínimo de tempo predeterminado objetivando sua cura.

Além disto, para que a escória possua atividade hidráulica, ela deve estar no estado amorfo, ou seja, deve ser resfriada rapidamente desde o estado líquido a 1500 °C até 200 °C, evitando associações dos átomos segundo as próprias afinidades, em cristais, fato este conhecido como cristalização. As escórias que são resfriadas ao ar são, geralmente, inertes devido à cristalização de seus óxidos, enquanto que escórias resfriadas rapidamente (ar ou vapor) possuem natureza expandida e tornam-se leves e escórias resfriadas bruscamente (jato

d'água) são vítreas, com granulometria fina (< 2 mm), com estrutura porosa e textura áspera (JACOMINO et al, 2002; GEYER, 2001).

Para a utilização da escória, há a necessidade de determinar a sua expansão. Os métodos utilizados para medir a expansão da escória são PTM-130 (DNER, 1992), ASTM D 4792 (ASTM, 2000), A 5015 (JIS, 1992), C 1260 (ASTM, 1994), NBR 11582 (ABNT, 1991), D 698 (ASTM, 1991), ME 228 (DNER, 1989a) e M 192 (1989b).

O método do ensaio de expansão PTM-130 (DNER, 1992) do Departamento de Transportes da Pensilvânia (EUA), foi adaptado pelo Departamento de Estradas de Rodagem do estado de Minas Gerais. Este ensaio consiste na imersão de corpos de prova cilíndricos compactados na energia Proctor normal em um banho térmico com água a 71 ± 3 °C por um período de sete dias sendo feitas leituras diárias da variação volumétrica em função do aumento de altura do corpo de prova. Em seguida, os corpos de prova são retirados do banho térmico e levados para uma estufa elétrica à mesma temperatura (71 ± 3 °C). O método de ensaio estabelece que o corpo de prova deve ser mantido na condição de saturação (não submersa) por mais sete dias, fazendo-se as leituras diárias da expansão por igual período. A porcentagem de expansão volumétrica total é aquela obtida após os quatorze dias. O limite estabelecido pelo método é de 3% para expansão acumulada após quatorze dias de ensaio.

No método de ensaio de expansão D 4792 (ASTM, 2000) os corpos de prova cilíndricos compactados na energia Proctor normal são submersos em um banho térmico com água a temperatura de 70 ± 3 °C. Instala-se um relógio comparador no topo de cada corpo de prova para acompanhar-se a expansão vertical. As leituras iniciais dos relógios comparadores são feitas 30 minutos após a colocação dos corpos de prova no banho térmico. Essa precaução deve ser tomada para permitir o equilíbrio térmico, e a consequente expansão dos materiais e dos aparatos utilizados, devido ao aquecimento. O valor lido após este período é considerado como a leitura inicial, que será tomada como referência para a determinação da expansão em relação às leituras posteriores. A partir da primeira leitura, fazem-se leituras diárias, no mesmo horário, durante pelo menos sete dias. Se a taxa de expansão não apresentar uma pronunciada redução após esse período, o ensaio pode continuar para se obterem dados adicionais. O limite estabelecido pelo método é de 0,5% para expansão acumulada após sete dias de ensaio.

A norma japonesa A 5015 (JIS, 1992), utiliza corpos de prova compactados em moldes cilíndricos metálicos, porém a amostra de escória de aciaria ensaiada deve ser preparada para atender à granulometria especificada pela norma, com granulometria inferior a

31,5 mm (100% passante), 26,5 mm (97,5% passante), 13,2 mm (70% passante), 4,75 mm (47,3% passante), 2,36 mm (35% passante), 0,425 mm (20% passante) e 0,075 mm (6% passante). Os corpos de prova compactados com a energia Proctor modificado são submersos em um banho térmico com água e sujeitos a ciclos de aquecimento. Os ciclos consistem de 6 horas de aquecimento, à temperatura de 80 °C, e 18 horas sem aquecimento, a cada 24 horas, repetindo-se este processo por dez dias. A expansão é medida diariamente através de um relógio comparador instalado no topo de cada corpo de prova, e a expansão é expressa em porcentagem da altura do corpo de prova aos dez dias desse ensaio, o limite de expansão para o teste é de 2%.

Devido à exigência de uma granulometria específica para a amostra de escória de aciaria ensaiada segundo o método A 5015 (JIS, 1992), é necessário uma verificação da granulometria da amostra imediatamente disponível e caso necessário o processamento do material para obter-se a granulometria especificada no método. O método PTM-130 (DNER, 1992) tem a primeira etapa idêntica ao método D 4792 (ASTM, 2000) acrescido de uma segunda etapa que consiste em colocar as amostras de escória de aciaria em uma estufa na temperatura de 71 ± 3 °C por mais sete dias, fazendo ainda a ressalva para que seja mantida sua saturação por adição de água. A etapa de imersão de corpos de prova cilíndricos em água aquecida tem a função de acelerar as reações que ocorrem na escória de aciaria que levam à expansão. Entretanto, os métodos diferem entre si quanto ao tempo e à temperatura de imersão. O método A 5015 (JIS, 1992), além de um valor de temperatura cerca de 10 °C mais alto que o dos demais ensaios (80 °C), utiliza períodos diários de 6 horas de aquecimento, enquanto os outros dois métodos utilizam aquecimento ininterrupto durante todo o período de ensaio. A eficiência da imersão da amostra em água aquecida é questionada por Motz e Geiseler (2001), que afirmam que esse procedimento não permite correlações com resultados obtidos em campo. Raposo (2005 *apud* BICALHO et al, 2006) verificou que a temperatura tem uma influência altamente significativa na expansão das amostras de escória de aciaria LD pelo método de ensaio PTM-130 (DNER, 1992) e, deve ser um fator bastante controlado durante o ensaio, tanto através de equipamentos que mantenham a temperatura correta, quanto pela verificação da temperatura com termômetros ao longo de todo ensaio de expansão por esse método. Raposo (2005 *apud* BICALHO et al, 2006) complementa as especificações do método PTM-130 (DNER, 1992) sugerindo que o lote de escória de aciaria somente deve ser aceito quando a expansão de todos os corpos de prova ensaiados para cada amostra for inferior ao limite de 3%. Cabe ressaltar que o comportamento de expansão desta escória é

bem diferente da escória de aciaria elétrica.

Os ensaios de expansão C 1260 (ASTM, 1994) e NBR 11582 (ABNT, 1991) são métodos adaptados da avaliação da expansão em concretos. O primeiro é a avaliação do potencial da reatividade alcaliagregado e o segundo é a determinação da expansibilidade nas agulhas de Le Chatelier em corpos de provas de argamassa de cimento Portland e água.

Os pesquisadores Kandhal e Hoffman (1998) avaliaram a expansibilidade de amostras de escória de aciaria de diferentes siderúrgicas que passaram por período de cura superiores a seis meses e amostras não expostas a cura utilizando o método PTM 130 (1992) e observaram porcentagens de expansão de até 0,3% para as amostras curadas e 2,8% para as amostras não curadas, sendo o máximo especificado 0,5%. Estes autores concluíram ser necessário curar o material para garantir a redução da expansibilidade a níveis não prejudiciais à qualidade do agregado.

Bicalho et al (2006) fizeram um estudo com seis tipos de escória de aciaria brasileiras para pavimentação comparando três métodos de ensaio de expansão: ASTM D 4792 (ASTM, 2000), A 5015 (JIS, 1992) e PTM-130 (DNER, 1992). A avaliação levou em conta os procedimentos, equipamentos e instalações necessárias e uma análise estatística dos resultados experimentais obtidos das amostras estudadas. Segundo Bicalho et al (2006) o método D 4792 (ASTM, 2000) apresenta o procedimento de ensaio mais simples. Entretanto, este método apresenta um limite de 0,5% para expansão acumulada medida aos sete dias de ensaio, o que torna restritivo, e praticamente inviabiliza o uso de escórias de aciaria LD em pavimentação. As escórias LD apresentam valores de expansão acumulada neste período usualmente acima de 1%. As escórias submetidas ao ensaio PTM-130 (DNER, 1992) observou expansão (principalmente nas escórias do tipo LD), após os setes dias de ensaios com as amostras submersas. Entretanto, a taxa de variação nos valores medidos, da amostra não submersa, é praticamente insignificante face aos valores de expansão medidos no período de sete dias em imersão em água aquecida. Os autores sugerem para a simplificação do método PTM-130 é a eliminação da etapa de saturação. As análises estatísticas provaram que o método PTM-130 (DNER, 1992) é o que apresenta menor variabilidade de resultados para escórias de aciaria brasileira estudadas.

MACHADO (2000) realizou um estudo comparativo dos métodos de ensaio de expansão: C 1260 (ASTM, 1994), D 4792 (ASTM, 2000), D 698 (ASTM, 1991), ME 228 (DNER, 1989a), M 192 (1989b), NBR 11582 (ABNT, 1991) e A 5015 (JIS, 1992) para avaliação da expansibilidade das escórias de aciaria. Nesse estudo ficou comprovada a

elevada expansão da escória de aciaria a oxigênio, pela hidratação dos óxidos de cálcio e magnésio reativos e pela carbonatação dos produtos hidratados gerados. Comparando os métodos de ensaio observou-se que as principais diferenças estiveram centradas no tempo de ensaio, no tamanho e forma do corpo de prova, no critério de avaliação da expansibilidade e na distribuição granulométrica do material analisado.

2.10.4 Escória de aciaria elétrica: aproveitamento

Devido à atual preocupação com o meio ambiente e a crescente escassez de matéria-prima natural, a busca por materiais alternativos tem se tornado um desafio estimulante para o meio científico. Várias pesquisas vêm sendo realizadas focando o reaproveitamento da escória de aciaria de forma técnica e economicamente viável. Neste sentido serão apresentados estudos que estão sendo realizados para o uso da escória de aciaria elétrica.

O uso mais expressivo das escórias de aciaria é como base para pavimentação e a sua maior limitação é a expansibilidade, devido à presença, principalmente, de óxidos de cálcio e magnésio (periclásio) livres. Existem tratamentos que podem ser utilizados para reduzir o efeito expansivo desses óxidos (POLESE et al, 2006).

Dal Molin et al (2004) estudaram a utilização de escória aciaria como adição em cimentos. O comportamento da escória de aço granulada como a adição mineral no cimento foi investigado de acordo com o padrão brasileiro de NBR 7215 (ABNT, 1996) nos teores de escória de aço definidos como: 0, 6, 20 e 34% da massa do clínquer. A proporção da mistura de cimento usada foi de 1:3 (aglomerante:agregado) e a relação água:cimento de 0,48. A resistência à compressão avaliada nas idades de 3, 7, 28 e 91 dias indicou que os cimentos com escórias granuladas apresentaram resultados menores quando comparados aos cimentos de referência. Também se definiu que a influência da proporção da escória na resistência à compressão diminuiu quando a idade dos cimentos aumentou. Este fato foi relacionado ao desenvolvimento mais lento da resistência à compressão para os cimentos que continham proporções mais elevadas da escória.

Uso da escória de aciaria elétrica como agente alcalino tem se mostrado como alternativa de redução do custo e da degradação ambiental. Segundo Heineck et al (2003), a escória aciaria tem um grande potencial para a produção de alcalinidade. Conforme Skousen et al (1998) seu potencial de neutralização varia 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.

Estudos realizados por Lilge et al (2005) em células úmidas utilizando mistura de escória de aciaria e resíduos da construção civil (concreto e argamassa) com rejeito de carvão para evitar a geração da DAM. Observou-se, durante as 24 semanas de ensaios, a elevação do pH nas análises dos lixiviados, demonstrando que a liberação de alcalinidade por parte dos materiais alcalinos é mais rápida do que a liberação de acidez pelo rejeito de carvão.

Leite et al (2013) utilizou escória da siderurgia da Arcelor Mittal Tubarão, Vitória, Espírito Santo, como agente alcalino para neutralizar a drenagem ácida de uma mineração de Urânio de Caldas-MG. O AP e o NP das amostras foram determinados de acordo com o método descrito por Lawrence e Wang (1997) e por O'Shay et al (1990), respectivamente. O experimento foi conduzido em colunas de lixiviação, foi utilizado 74 g de resíduos da mineração e misturado com três doses dos agentes de neutralização, escória e calcário, 40, 80 e 120% da dose necessária para neutralizar DAM, uma coluna de controle, com três repetições, totalizando 21 unidades experimentais. No lixiviado coletado das colunas de lixiviação foram analisados pH, condutividade elétrica e concentração de metais (Al, As, Ca, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, S, Se e Zn). Avaliou-se a evolução de dióxido de carbono (CO_2) acumulado no topo das colunas de lixiviação, por captura em solução de hidróxido de sódio (NaOH) e titulometria com ácido clorídrico (HCl), na presença de cloreto de bário (BaCl_2). A utilização da escória e do calcário como agentes neutralizantes foram eficazes na neutralização da DAM. Verificou-se o aumento do pH dos lixiviados para ambos os agentes neutralizantes, com valores ligeiramente superiores para a escória. A condutividade elétrica foi tanto menor quanto maior a dose de corretivo aplicada, a evolução de CO_2 foi maior nos tratamentos com calcário. A concentração de metais foi menor com o uso dos corretivos. Portanto, os resultados encontrados por Leite et al (2013) sugerem que o uso da escória é uma alternativa ambientalmente viável para a correção da DAM, com a vantagem de promover menor evolução de CO_2 para a atmosfera em relação ao calcário. Além disso, a escória é eficaz na formação de uma barreira geoquímica, observado pela mobilidade reduzida de elementos ferro e enxofre nos lixiviados.

Portanto, a escória de aciaria elétrica do forno panela, resultante do processo de produção do aço, é composta por elementos que não são importantes para a constituição do

ação. Mas para o controle da DAM a composição desta escória, em especial a presença de óxido de cálcio e magnésio, é importante, pois se enquadra como um material alcalino com propriedades que podem prevenir a geração da DAM.

2.11 PARÂMETROS DE CONTROLE DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINERAÇÃO

Os principais parâmetros que indicam a variação de geração de acidez em função do tempo são: pH, alcalinidade, acidez, potencial redox, sulfato e metais. Algumas considerações sobre estes parâmetros de qualidade da água são a seguir descritas:

✓ **potencial hidrogeniônico - pH:** é o logaritmo negativo da concentração de íons hidrogênio. O pH é uma importante medida no estudo da qualidade das águas, pois influencia na dissolução e precipitação de várias substâncias, além de controlar a especiação das mesmas (GREENBERG et al, 1992);

✓ **potencial redox - Eh:** 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. Valores de potencial redox positivo indicam que o sistema está relativamente oxidante e valores de potencial redox negativo indicam que o sistema está relativamente redutor (HEM, 1985). De acordo com o Mend Program (1991), valores de potencial redox superiores a 450 mV indicam um ambiente oxidante, influenciado pela bactéria oxidante do ferro. Nos sistemas de lixiviação, segundo Oliveira et al (2009) o potencial redox da solução é determinado pela relação das concentrações de Fe^{+2}/Fe^{+3} . A oxidação dos íons Fe^{+2} é indicada pela elevação do potencial redox, e é uma indicação da dissolução dos sulfetos minerais e consequente solubilização do metal de interesse;

✓ **sulfato:** é o produto da oxidação completa do sulfeto e pode ser um indicativo da velocidade da oxidação dos sulfetos e da geração de ácido. Elevados valores de sulfatos presentes na solução indicam uma forte geração de ácido mesmo tendo um pH neutro, que poderá ser decorrente da alcalinidade dos carbonatos;

✓ **acidez:** da água representa sua capacidade de reagir com uma base forte. O valor da acidez depende da composição química da amostra. Espécies como ácidos minerais

fortes, ácidos fracos, como carbônico e acético e sais hidrolizantes como sulfatos de ferro e alumínio podem contribuir para a medida acidez (GREENBERG et al, 1992). A acidez pode ser utilizada como um parâmetro indicativo para quantificar o processo de geração de DAM, pois o efluente resultante da lixiviação de rejeitos piritosos se caracterizam por possuir acidez elevada e metais dissolvidos (MEND PROGRAM, 1991);

✓ **alcalinidade:** pode ser definida como a capacidade da água em neutralizar ácido, sendo uma consequência direta, principalmente, da presença ou ausência dos íons hidroxila (OH^-), carbonato (CO_3^{-2}) e bicarbonato (HCO_3^-). A espécie iônica responsável pela alcalinidade depende do pH do meio. Assim, em pH menor que 4,2 predomina H_2CO_3 , em pH entre 6,4 e 10,3 predomina o íon HCO_3^- e a partir de pH 10,3 o íon dominante é CO_3^{-2} (GREENBERG et al, 1992);

✓ **alumínio:** a importância ambiental do alumínio tem aumentado consideravelmente nos últimos anos devido ao aumento de sua mobilidade promovido a partir da acidificação das águas. Tal fato tem promovido a formação e/ou resolubilização de complexos inorgânicos e orgânicos de alumínio nas águas superficiais. Em determinadas concentrações o alumínio é tóxico para plantas (algas) e peixes. Para o homem, o principal problema associado a altas concentrações deste metal é a doença de Alzheimer (MOORE, 1991);

✓ **cálcio:** tem uma ampla utilização industrial principalmente na forma de carbonatos e fluoretos, como é comumente encontrado na natureza. Devido a sua alta reatividade o cálcio não é encontrado em forma pura devendo para uso em laboratório ser isolado por processos químicos (VOLGEL, 2002);

✓ **chumbo:** é um elemento extremamente estável no solo e altamente tóxico para seres humanos e animais. A absorção de chumbo por organismos aquáticos pode ocorrer através da pele, brânquias e ainda pela alimentação. Os fatores que influenciam a taxa de absorção desse metal são a forma química e sua concentração na água e nos sedimentos, sendo que a forma orgânica é a mais tóxica. O chumbo é classificado como o segundo elemento mais perigoso na lista da EPA (1999);

✓ **cromo:** é, geralmente, moderadamente tóxico para algas e outras plantas aquáticas. Para os peixes tanto os compostos dos íons Cr^{+6} quanto dos íons Cr^{+3} são considerados tóxicos. Para o homem, os compostos dos íons Cr^{+6} são mais tóxicos do que íons Cr^{+3} . Alguns compostos de Cr^{+6} solúveis em água são frequentemente mutagênicos e

carcinogênicos e outros, insolúveis como os cromatos de Ca, Pb, Sr, Zn, podendo ser carcinogênicos (MOORE, 1991);

✓ **cobre:** é considerado altamente tóxico para a maior parte das espécies de plantas aquáticas, sendo utilizado, rotineiramente, como algicida e herbicida. Também é altamente tóxico para a maior parte das espécies de invertebrados e peixes (MOORE, 1991). O Cu é adsorvido ou fixado ao solo, sendo considerado um dos metais menos móveis. Em ambientes redutores, o sulfeto de cobre (CuS), insolúvel, é geralmente formado, e em ambientes oxidados, se transformam em Cu^{+2} e sulfato (SO_4^{-2}). Em condições básicas, o cobre pode formar compostos com hidróxidos, óxidos e carbonatos, removendo assim o íon da solução (PATRICK JR; PARDUE, 1992);

✓ **ferro:** é um elemento essencial para animais e plantas. Em águas pode limitar direta ou indiretamente o crescimento de algas. É essencial no transporte do oxigênio no sangue de todos os vertebrados e de alguns invertebrados. Embora o ferro seja considerado de pouca significância toxicológica, frequentemente é ele que controla as concentrações dos demais elementos, incluindo diversos metais pesados tóxicos. O Fe^{+3} é moderadamente tóxico para diversas espécies de plantas aquáticas e, juntamente com o Fe^{+2} , para a maior parte das espécies de invertebrados (MOORE, 1991). O ferro é o principal metal presente na DAM, originado diretamente da oxidação da pirita. O estado de oxidação do ferro e sua remoção da DAM dependem muito do controle do pH no sistema de neutralização. Em drenagens ácidas, onde o valor de pH é baixo, predomina a forma iônica Fe^{+2} sobre a Fe^{+3} . O Fe^{+3} é facilmente removido da DAM devido à sua baixa solubilidade e precipitação incipiente como hidróxido em pH 3 (MAREE et al, 1994 *apud* CAMPANER; SILVA, 2009). O íon Fe^{+2} também pode ser removido da solução como hidróxido, embora em valores de pH menor que 7,5 a precipitação seja lenta e incompleta (POTGIETER-VERMAAK et al, 2006). Devido à baixa solubilidade dos reagentes carbonáticos em pH maior que 7, condições físico-químicas para a pré-oxidação do Fe^{+2} para Fe^{+3} são necessárias para a remoção efetiva do ferro da DAM (MAREE et al, 1994 *apud* CAMPANER; SILVA, 2009);

✓ **manganês:** é um elemento traço essencial para plantas e animais. Em águas, pode limitar, direta ou indiretamente, o crescimento de algas. É também um componente essencial de vários sistemas enzimáticos em animais. Embora o manganês seja considerado de pouca significância toxicológica, ele pode controlar as concentrações dos demais elementos, incluindo diversos metais pesados tóxicos. O Mn^{+2} varia de fraco a moderadamente tóxico para a maior parte das espécies de plantas aquáticas e invertebrados. Os efeitos crônicos

tóxicos para o homem são reportados em estudos com mineiros, resultando em problemas no sistema nervoso central, afetando as funções neurotransmissoras (MOORE, 1991). Em condições oxidantes, o Mn^{+2} deveria sofrer oxidação espontânea para Mn^{+3} ou Mn^{+4} e em seguida precipitar na forma de óxidos. Porém, isto requer elevada quantidade de energia, tornando lento o processo de oxidação deste metal, especialmente em pH menor que 8 (GAZEA et al, 1996). Em pH próximo a 7, essa oxidação pode ser catalisada por meio de microrganismos, o que não procede na presença de concentrações elevadas de Fe^{+2} na solução (HALLBERG; JOHNSON, 2005 *apud* CAMPANER; SILVA, 2009);

✓ **níquel:** o íon Ni^{+2} é moderado a altamente tóxico para a maior parte das espécies de plantas aquáticas. Já para os invertebrados, o Ni^{+2} é um dos agentes inorgânicos menos tóxicos, sendo relativamente não tóxico para peixes. Para os homens, algumas formas de níquel são conhecidas pelo seu potencial carcinogênico, principalmente no desenvolvimento de câncer respiratório, não havendo, entretanto, evidências de seu potencial carcinogênico a partir da ingestão de níquel na comida ou em águas (MOORE, 1991);

✓ **zinco:** a toxicidade do zinco em plantas aquáticas é altamente variável com efetiva concentração permitida variando entre 0,01 a 100 mg L⁻¹. O íon Zn^{+2} é moderadamente tóxico para a maior parte das espécies de peixes (MOORE, 1991). O zinco está presente em concentrações menores que o ferro e alumínio nas DAM. 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 apresenta um comportamento anfótero, de acordo com PAIVA et al (2002), o zinco pode ser dissolvido tanto em meio ácido (pH < 6) quanto em meio alcalino (pH > 14), em toda a região de estabilidade da água. Ao contrário do zinco, o ferro dificilmente será dissolvido em meio alcalino, pois as espécies mais estáveis termodinamicamente são o Fe_2O_3 e Fe_3O_2 sólidos.

A resolução 357 (CONAMA, 2005) estabelece os parâmetros para lançamento de efluentes para o corpo receptor e a resolução 430 (CONAMA, 2011), dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Para os parâmetros acima mencionados tanto a resolução 357 (CONAMA, 2005) quanto a resolução 430 (CONAMA, 2011) estabelecem que o valor do pH para o lançamento de efluentes em corpo receptor, deve situar-se entre 5 e 9 unidades, o limite da concentração para os metais como o Fe à concentração de 15,0 mg L⁻¹, Al 0,2 mg L⁻¹, Zn 5,0 mg L⁻¹, Ni 2,0 mg L⁻¹, Mn 1,0 mg L⁻¹, Cu 1,0 mg L⁻¹, Pb 0,5 mg L⁻¹. Com relação ao Cr a resolução 357 (CONAMA, 2005) estabelece concentração de 0,5 mg L⁻¹,

enquanto que resolução 430 (CONAMA, 2011) apresenta padrões diferente para o Cr conforme a forma, Cr^{+6} 0,1 mg L⁻¹ e Cr^{+3} 1,0 mg L⁻¹.

A resolução 430 (CONAMA, 2011) estabelece definições em complementação às contidas na resolução 357 (CONAMA, 2005), de modo a fixar entendimentos ou introduzir conceitos importantes para a compreensão do conteúdo das normas que acrescenta ou altera, considerando-se o documento normativo de referência. Merecem destaques as definições referentes a indicadores e padrões ecotoxicológicos, tais como, fator de toxicidade, testes de ecotoxicidade. A introdução desses conceitos no rol de normas que dispõe sobre gestão de efluentes e dos recursos hídricos no Brasil consiste em um avanço, uma vez que não basta que a qualidade das águas seja avaliada por parâmetros isoladamente entre si, mas que sejam garantidas as condições ecológicas do corpo hídrico, de modo a manter as condições adequadas à vida aquática no corpo receptor, a resolução 357 (CONAMA, 2005) trata de alguns aspectos referentes à toxicidade e ecotoxicidade dos efluentes, mas a nova resolução, CONAMA 430 (2011) acrescentou detalhamentos relevantes, os ensaios ecotoxicológicos devem ser realizados com a amostra do efluente.

O termo ecotoxicologia surgiu em junho de 1969, durante uma reunião do *Committee of the International Council of Scientific Unions* (ICSU), em Estocolmo, pelo toxicologista francês René Truhaut (TRUHAUT, 1977 *apud* ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006). A Ecotoxicologia é definida como a ciência que estuda os efeitos das substâncias naturais ou sintéticas sobre os organismos vivos, populações e comunidades, animais ou vegetais, terrestres ou aquáticos, que constituem a biosfera, incluindo assim a interação das substâncias com o meio nos quais os organismos vivem num contexto integrado (CAIRNS; NIEDERLEHNER, 1995 *apud* ZAGATTO; BERTOLETTI 2006). Deste modo, a ecotoxicologia nasceu como ferramenta de monitoramento ambiental, baseada principalmente na resposta de organismos individuais a estressores químicos.

Atualmente, vários ensaios de toxicidade já estão bem estabelecidos, sendo alguns padronizados nacional e internacionalmente por associações ou organizações de normalização, como a Associação de Normas Técnicas (ABNT), Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), *Association Française de Normalisation* (AFNOR), *American Society for Testing and Materials* (ASTM), *American Water Works Association* (AWWA), *Deutsches Institut für Normung* (DIN), *International Organization for Standardization* (ISO) e *Organization for Economic Co-Operation and Development* (OECD) (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006). Os ensaios ecotoxicológicos ou

bioensaios, para monitoramento e avaliação da qualidade da água, têm se tornado bastante comum nos últimos anos no Brasil.

Um grande número de ensaios de toxicidade pode ser utilizado, dependendo das diferentes exigências científicas e práticas. Os resultados dos ensaios de toxicidade são normalmente expressos como: concentração letal (CL) e concentração efetiva (CE) de uma amostra a uma determinada porcentagem de organismos expostos. A concentração letal (CL₅₀) e a concentração efetiva (CE₅₀) são os mais utilizados em uma avaliação de efeito agudo. A concentração inibitória - CI a uma determinada porcentagem de organismos-teste, utilizada para ensaios de efeito agudo ou crônico. A concentração de efeito não observado (CENO) e concentração de efeito observado (CEO), esses dois parâmetros juntos permitem a determinação de uma faixa de sensibilidade e não de um valor absoluto de concentração do agente tóxico, e são utilizados em ensaios de toxicidade crônica conforme a norma NBR 12713 (ABNT, 2004a). A avaliação periódica da sensibilidade dos organismos bem como dos procedimentos dos ensaios de toxicidade são realizados com substâncias chamadas de referência, como por exemplo: dicromato de potássio, o cloreto de sódio, cloreto de potássio, fenol.

Entretanto, não existe nenhum ensaio universal que possa ser utilizado em todas as situações para a avaliação da toxicidade. Da mesma forma, um bioensaio não pode substituir os resultados de outros bioensaios, devido às diferenças biológicas existentes entre os organismos de espécies diferentes. Na Tabela 10 são mostrados alguns exemplos de organismos que podem ser utilizados para a avaliação dos efeitos tóxicos de substâncias no meio aquático.

Tabela 9 - Organismos-teste empregados na avaliação da toxicidade aquática

Organismo	Efeito	Espécie	Normas Brasileiras
Bactérias	Agudo	<i>Vibrio fischeri</i>	CETESB L5.227 (CETESB, 2003)
		<i>Spirillum volutans</i>	CETESB L5.228 (CETESB, 1988)
Alga	Crônico	<i>Scenedesmus subspicatus</i> , <i>Chlorella vulgaris</i> , <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	CETESB L5.020 (CETESB, 1991a) NBR 12648 (ABNT, 2005a)
		<i>Daphnia similis</i> , <i>Daphnia magna</i>	CETESB L5.018 (CETESB, 1994a) NBR 12713 (ABNT, 2004a)
Microcrustáceo	Agudo	<i>Artemia salina</i>	CETESB L5.021 (CETESB, 1991b)
	Crônico	<i>Ceriodaphnia dubia</i> , <i>Ceriodaphnia silvestrii</i>	CETESB L5.022 (CETESB, 1994b) NBR 13373 (ABNT, 2005b)
Peixe	Agudo	<i>Danio rerio</i> , <i>Pimephales promelas</i>	CETESB L5.019 (CETESB, 1990) NBR 15088 (ABNT, 2004b)

Fonte: Adaptado Costa et al (2008)

Os ensaios de toxicidade podem ser classificados em agudos e crônicos. Esses ensaios diferem na duração e nas respostas finais que são medidas. Os ensaios de toxicidade aguda são ensaios de curta duração que abrangem apenas parte do ciclo de vida do organismo-teste; normalmente avaliam a mortalidade ou a imobilidade dos organismos, influência em reações bioquímicas, metabolismo, entre outros. Eles têm como objetivo estimar a dose ou concentração de um agente tóxico que seria capaz de produzir uma resposta específica mensurável em um organismo-teste ou população, em um período de tempo relativamente curto, geralmente de 24 a 96 horas (GHERARDI-GOLDSTEIN et al, 1990 *apud* COSTA et al, 2008). Os efeitos tóxicos medidos em ensaios de toxicidade aguda incluem qualquer resposta exibida por um organismo-teste ou população resultante de um estímulo químico. Normalmente, o efeito medido em estudos de toxicidade aguda com organismos aquáticos é a letalidade ou alguma outra manifestação do organismo que a antecede como, por exemplo, o estado de imobilidade. Os ensaios de toxicidade aguda permitem que valores de CE_{50} e CL_{50} sejam determinados por vários métodos estatísticos computacionais. Geralmente os valores de concentrações efetivas e letais são expressos em relação a 50% dos organismos porque estas respostas são mais reprodutíveis, podem ser estimadas com maior grau de confiabilidade e são mais significativas para serem extrapoladas para uma população (RAND, 1995).

Ensaio de toxicidade crônica são realizados para medir os efeitos de substâncias químicas sobre espécies aquáticas por um período que pode abranger parte ou todo o ciclo de vida do organismo-teste. O fato de uma substância química não produzir efeitos tóxicos sobre organismos aquáticos em ensaios de toxicidade aguda não indica que ela não seja tóxica para eles. Ensaio de toxicidade crônica permitem avaliar os possíveis efeitos tóxicos de substâncias químicas sob condições de exposições prolongadas a concentrações sub-letais, ou seja, concentrações que permitem a sobrevivência dos organismos, mas que afetam suas funções biológicas, tais como reprodução, desenvolvimento de ovos, crescimento e maturação, dentre outras. Os resultados obtidos em ensaios de toxicidade crônica são geralmente expressos como CENO ou CEO, mas também podem ser expressos como CE_{50} (COSTA et al, 2008).

Por razões técnicas e econômicas não é possível testar todas as espécies do ecossistema. Assim, para a avaliação do impacto do lançamento de efluentes em corpos hídricos recomenda-se a utilização de, no mínimo, três diferentes espécies de organismos, representativos de níveis tróficos distintos. Essa prática permite a detecção de diferentes classes de substâncias tóxicas, pois os organismos de diferentes gêneros possuem maior

sensibilidade a grupos de contaminantes específicos. Segundo Pereira et al (2000), os ensaios ecotoxicológicos são muito utilizados para avaliar:

- ✓ a toxicidade de diferentes efluentes e substâncias sobre determinadas espécies;
- ✓ a qualidade da água necessária à manutenção da vida aquática e o grau de tratamento de um efluente para que preencha requisitos determinados por órgãos de controle de poluição;
- ✓ a eficiência de diferentes métodos de tratamento de efluentes;
- ✓ concentrações máximas permissíveis de agentes químicos e efluentes líquidos, tratados ou não, em um corpo receptor;
- ✓ controle de fatores ambientais como pH, salinidade, temperatura, teor de oxigênio dissolvido, luminosidade, turbidez adequados à vida aquática e a toxicidade de agentes tóxicos em função destes fatores;
- ✓ a toxicidade de um efluente líquido, resultado das interações entre as diversas substâncias presentes.

Os ensaios de toxicidade podem ser realizados na forma estática, semiestática, em fluxo contínuo ou em campo. Na forma estática não há renovação da solução-teste durante o ensaio. A forma semiestática é caracterizada pela renovação periódica da solução-teste, enquanto que, na forma de fluxo contínuo emprega o fluxo contínuo das diluições do efluente para os frascos-teste, durante todo o experimento. A renovação de soluções durante ensaios de duração mais longa, ou ainda os ensaios com fluxo contínuo foram desenvolvidos para assegurar a eliminação dos excretos dos organismos durante o período de ensaio, a manutenção da concentração da substância tóxica e oxigênio dissolvido, além da eliminação do excesso de alimento (PEREIRA et al, 2000).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais e as metodologias empregadas para o desenvolvimento desta pesquisa. Primeiramente foram realizadas as análises de caracterização do rejeito de carvão e escória de aciaria elétrica do forno panela, análises imediatas (em termo de cinzas, umidade, matéria volátil, carbono fixo, teor de enxofre), pH em pasta, ensaio estático de contabilização de ácidos e bases, ensaio cinético em células úmidas e análises químicas dos lixiviados. Após, foi realizada a mistura do rejeito de carvão com a escória de aciaria elétrica do forno panela em diferentes dosagens e exposta ao ar livre e analisada a qualidade do lixiviado, conforme precipitação pluviométrica, além disto, paralelamente foram realizados ensaios de expansão destas misturas.

3.1 AMOSTRAGEM E PREPARAÇÃO DO REJEITO DE CARVÃO

As amostras de rejeito de carvão foram obtidas de uma Mina de Carvão que minera a camada Barro Branco, a Cooperminas - Cooperativa de Extração de Carvão Mineral dos Trabalhadores de Criciúma Ltda - situada no Município de Forquilha, no Estado de Santa Catarina. A amostra de rejeito de carvão é proveniente da operação de beneficiamento do carvão ROM (do inglês, *run of mine*).

A amostragem do rejeito de carvão foi realizada visando obter uma amostra representativa, durante um turno de operação da mina (Figura 10), seguindo os procedimentos descritos na NBR 10007 (ABNT, 2004c). Foram coletados cerca de 700 kg de rejeito de carvão, as amostras foram acondicionadas em bombonas. Após a coleta as amostras foram transportadas para o Laboratório de Estudos Ambientais para a Metalurgia (LEAmet), no Centro de Tecnologia (CT) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), para a realização das operações de secagem, homogeneização, quarteamento, peneiramento, cominuição e realização dos experimentos, conforme a necessidade.



Figura 10 - Local da amostragem do rejeito de carvão na Cooperminas - Forquilha/SC

As amostras de rejeito de carvão foram secas ao ar para retirar a possível umidade residual. Esta secagem foi realizada em uma área externa, protegida do vento de maneira a não se perder a fração fina das amostras. Após a secagem, realizou-se a homogeneização e quarteamento das amostras, utilizando quarteador tipo Jones (marca: CDC; modelo: QJ-1260).

Retirou-se uma fração representativa para a realização da análise granulométrica, análise de caracterização, ensaios estáticos e cinéticos. E outra fração para a determinação da massa específica, análise de expansão e para o experimento com rejeito de carvão misturado a escória de aciaria elétrica do forno panela exposto às precipitações pluviométricas e ao intemperismo. O restante das amostras de rejeito de carvão foram devidamente acondicionadas, identificadas e reservadas.

A fim de se obter o rejeito de carvão com granulometria ideal para a realização das análises laboratoriais, o rejeito foi britado em um britador de mandíbulas (marca: Plangg SA; modelo: J58) para granulometria inferior a 6,3 mm (100% passante na peneira de 6,3 mm). Após homogeneização e quarteamento em quarteador Tipo Jones (marca: CDC; modelo: QJ-1260), separou-se 10 amostras, com cerca de 1000 gramas cada. O restante do material (aproximadamente 80 kg) foi reservado para os ensaios cinéticos.

Para a realização das análises de caracterização e ensaios estáticos foi selecionada aleatoriamente uma amostra das 10 amostras com granulometria inferior a 6,3 mm. Esta amostra foi passada primeiramente pelo moinho de bolas (marca: Eberle S.A.; modelo:

S71A6), após pelo moinho disco orbital (marca: Tecnal; modelo: TE-360) e moinho planetário (marca: Fritsch) para obter uma granulometria inferior a 60 mesh (100% passante na peneira de 0,25 mm). As amostras foram homogenizadas e quarteadas, retirando cerca de 250 gramas da amostra para a realização das análises. O restante foi identificado e armazenado.

Para a realização das análises granulométricas, massa específica e para o experimento exposto as precipitações pluviométricas foi utilizado o rejeito de carvão, sem modificar a sua granulometria, enquanto que para a análise de expansão as amostras foram cominuídas a uma granulometria inferior a 20 mm (100% passante em peneira de 20 mm).

3.2 AMOSTRAGEM E PREPARAÇÃO DA ESCÓRIA DE ACIARIA ELÉTRICA DO FORNO PANELA

As amostras de escória de aciaria elétrica do forno panela (EAE-FP) foram obtidas de uma usina siderúrgica semi-integrada (do tipo *mini-mill*) que produz aços especiais, localizada no Estado do Rio Grande do Sul. A escória de aciaria elétrica é um subproduto da produção do aço, resultado da agregação de diversos elementos, principalmente, de óxidos de cálcio e óxido de magnésio. Em virtude de poder apresentar elevado coeficiente de expansibilidade em função do tempo de armazenagem, foram realizadas duas coletas para realização dos experimentos previstos nesta pesquisa.

A primeira coleta foi feita em fevereiro de 2011. Foram amostrados cerca de 700 kg de EAE-FP. A coleta foi realizada na pilha de depósito durante um turno de funcionamento da usina siderúrgica (Figura 11a).

A segunda amostragem foi realizada em abril de 2012 (Figura 11b). Foram coletados 500 kg de EAE-FP. A diferença, em relação à primeira amostragem está na granulometria, a amostra foi coletada após passar pelo britador de mandíbula (marca: Plangg SA; modelo: MR 832) da usina siderúrgica. A granulometria das amostras britada foi inferior a 50 mm. As amostragens e as coletas foram feitas seguindo os procedimentos descritos na NBR 10007 (ABNT, 2004c). Ambas as amostragens foram realizadas de forma semelhante, durante um

turno de operação da empresa, após a coleta as amostras foram transportadas para o LEAmet, da UFRGS.



Figura 11 - Local da amostragem da escória de aciaria elétrica do forno panela da primeira coleta (a) e segunda coleta (b) na Usina Siderúrgica

As amostras da primeira coleta de EAE-FP foram homogenizadas e quarteadas. Retirou-se uma fração representativa da amostra, para análises de granulometria, composição química, análises imediatas, composição mineralógica, ensaios estáticos e ensaio cinético. O restante das amostras foram acondicionadas, identificadas e reservadas. Os procedimentos realizados com as amostras de EAE-FP foram os mesmos utilizados para o rejeito de carvão para secagem, quarteamento e cominuição (item 3.1).

Os procedimentos de homogeneização e quarteamento da EAE-FP da segunda coleta foram os mesmos usados na EAE-FP da primeira coleta. A EAE-FP da segunda coleta foi utilizada para análises granulométricas, determinação da massa específica, determinação da porosidade, ensaios de expansão e experimento exposto às precipitações pluviométricas. Para os ensaios de expansão a fração utilizada foi cominuída em britador mandíbulas (marca: Plangg SA; modelo: J58) e peneiradas em agitadores de peneiras (marca: Bertel) para que a granulometria ficasse inferior a 20 mm.

Para a realização do experimento exposto às precipitações pluviométricas e ao intemperismo foi usada a EAE-FP conforme recebido com granulometria inferior a 50 mm (100% passante em peneira de 50 mm).

3.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

Nesta etapa da pesquisa foram realizadas as análises de caracterização do rejeito de carvão e escória de aciaria elétrica do forno panela, análise granulométrica, determinação da massa específica, composição química, análises imediatas, composição mineralógica e ensaios de expansibilidade.

3.3.1 Determinação da composição granulométrica

A determinação da composição granulométrica é o processo utilizado para a determinação da porcentagem em massa que cada faixa especificada de tamanho de partículas representa na massa total ensaiada. A determinação da composição granulométrica para o rejeito de carvão e escória de aciaria elétrica de forno panela da primeira e da segunda coleta foi realizada separadamente por peneiramento de acordo com a norma NBR NM 248 (ABNT, 2003). Para a execução dos ensaios, empregou-se um conjunto de peneiras em mesa vibradora de peneiras (marca: Bertel), com uma série normal de peneiras (marca: Bertel) padronizadas pela metodologia da referida norma. Dessa maneira, foram obtidas as massas retidas e acumuladas e, respectivamente, as porcentagens retidas e passantes em cada peneira.

3.3.2 Determinação da massa específica e porosidade

A massa específica real é a massa das partículas do material que ocupa uma unidade de volume. A determinação da massa específica real e massa específica aparente foram realizadas com base na norma NBR NM 53 (ABNT, 2002), o volume das amostras foi determinado em recipiente volumétrico de precisão. Primeiramente foi realizada a aferição do recipiente, determinado a massa e o volume deste recipiente, após foi inserida a amostra de rejeito de carvão e determinada a massa, preenchendo com água até cobrir totalmente a amostra removendo o ar presente na amostra com bastão de vidro, após determinou-se o volume e a massa da amostra. A diferença entre a massa do recipiente com água e a massa da amostra forneceu o volume ocupado pelo rejeito de carvão. O mesmo procedimento foi realizado para a determinação da massa específica da escória de aciaria elétrica do forno

panela da primeira e segunda coleta. Estabeleceu-se a proporção entre os materiais para cada granulometria estudada de escória de aciaria elétrica do forno panela. Para realização dos ensaios da massa específica e massa específica aparente foram trabalhados com a escória com diferentes granulometrias: inferior a 50 mm (segunda coleta); 25 mm e 12,5 mm, o rejeito de carvão foi usado com granulometria real (Tabela 10). O objetivo deste ensaio foi determinar em qual granulometria para a EAE-FP misturada ao rejeito de carvão apresentasse a maior massa específica aparente e o menor volume de vazios entre os materiais.

Tabela 10 – Identificação e quantidade de amostras de rejeito de carvão (RC) e escória de aciaria elétrica do forno panela (EAE-FP) utilizadas nos ensaios de massa específica, massa específica aparente e porosidade

Amostra	Quantidade (gramas)	
	RC	EAE-FP
RC:EAE-FP 10:0	1000	-
RC:EAE-FP 10:2	1000	200
RC:EAE-FP 10:4	1000	400
RC:EAE-FP 10:6	1000	600
RC:EAE-FP 10:8	1000	800
RC:EAE-FP 10:10	1000	1000
RC:EAE-FP 0:10	-	1000

O índice de volume de vazios (porosidade) é o espaço entre as partículas da massa da amostra, enquanto que a massa específica aparente (massa unitária) é a relação entre a massa da amostra lançado no recipiente e o volume desse recipiente, conforme NBR NM 45 (ABNT, 2006). Para realização destas análises preparou-se diferentes granulometrias de escória de aciaria elétrica (inferior a 50; 25 e 12,5 mm), sendo que o rejeito de carvão foi usado com a granulometria original.

3.3.4 Composição química

A extração dos metais presentes no rejeito de carvão e na escória de aciaria elétrica do forno panela foram realizadas pelo método 3052 (EPA, 1996). As análises foram realizadas

no Laboratório de Química da Universidade Federal de Santa Maria. De acordo com a norma, as amostras foram submetidas a um procedimento de digestão ácida em forno de micro-ondas (marca: Ethos 1, modelo: Milestone). Cerca de 1,0 g de amostra foram transferidos para os frascos de decomposição. Foram adicionados 6 mL de HNO_3 14 mol L^{-1} e 1 mL de HF 40% (m/v). Após a etapa de decomposição, as amostras foram avolumadas a 25 mL com água ultrapura (Milli-Q) em frascos de polipropileno e posteriormente diluída, quando necessário.

As determinações foram feitas por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) Perkin Elmer Sciex (modelo: Elan DRC 106 II), equipado com nebulizador concêntrico (marca: Meinhard Associates), câmara de nebulização ciclônica (marca: Glass Expansion, Inc.) e tocha de quartzo com injetor de quartzo (2 mm i.d.) e por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) Perkin Elmer Optima 4300 DV (marca: Perkin Elmer Sciex) com vista axial, injetor de alumina, nebulizador do tipo *cross flow* e câmara de nebulização de duplo passo, resistente a ácido fluorídrico. O plasma foi gerado a partir de argônio 99,996% (marca: White Martins-Praxair).

As determinações de cloro e flúor nas amostras foram feitas por cromatografia de íons, com cromatógrafo da Metrohm (modelo: Modular IC System) composto por um amostrador compacto, detector por condutividade, módulo de supressão química e bomba cromatográfica.

Para a determinação de mercúrio, cerca de 2,0 g de amostra foram transferidos para frascos de polipropileno juntamente com 3 mL de HNO_3 14 mol L^{-1} . As soluções foram mantidas em repouso durante 48 horas e então avolumadas a 15 mL com água ultrapura, no próprio frasco. Para a determinação por ICP-MS, foi feita a hifenação com o sistema de injeção em fluxo e geração de vapor frio utilizando-se solução redutora de NaBH_4 1% (m/m) em NaOH 0,1% (m/m) e solução carreadora de HCl 1 mol L^{-1} .

3.3.5 Análise imediata

As amostras de rejeito de carvão e escória de aciaria elétrica do forno panela foram analisadas em relação ao teor de cinzas, matéria volátil, enxofre e composição elementar. Apesar da EAE-FP não ser um resíduo carbonoso foram realizadas as análises de teor de cinza e matéria volátil, seguindo a mesma metodologia adotada para o rejeito de carvão.

- ✓ **teor de cinzas:** é a massa de resíduo mineral, resultante da combustão dos

componentes orgânicos e oxidação dos inorgânicos sob rígido controle de massa, temperatura, tempo e atmosfera (ABNT, 1983a). A análise do teor de cinzas foi realizada pela queima de 1,0 grama de amostra, por 1 hora a 800 °C em forno mufla (marca: Jung, modelo: 2312), conforme NBR 8289 (ABNT, 1983a);

✓ **teor de umidade:** foi realizado conforme NBR 8293 (ABNT, 1983b). O procedimento consiste na secagem de 1,0 grama de amostra a 110 °C em estufa (marca: Fabbe-Primar, modelo: 219), conforme a norma;

✓ **matéria volátil:** fornece o teor dos destilados voláteis da amostra, desprendidos durante o aquecimento, na ausência do oxigênio, sob rígido controle da amostra, do tempo e da temperatura (ABNT, 1983c). A matéria volátil foi determinada pela queima de 1,0 grama de amostra, durante 7 minutos, a 950 °C, em forno mufla (marca: Jung, modelo: 2312), seguindo a norma NBR 8290 (ABNT, 1983c). Os valores obtidos foram corrigidos em relação ao teor de umidade;

✓ **carbono fixo:** corresponde ao teor de carbono residual que não foi queimado nem volatilizado. A determinação do carbono fixo foi realizada por diferença, subtraindo-se de cem a soma das porcentagens de umidade, cinzas e materiais voláteis (ABNT, 1983d);

✓ **teor de enxofre:** o enxofre pode ocorrer no rejeito de carvão e na escória de aciaria elétrica sob três formas: orgânico, pirítico e sulfático. Enxofre orgânico: é o enxofre proveniente de tiofenóis, tioéteres e mercaptanas presentes na amostra. Enxofre pirítico: é o enxofre proveniente da pirita, marcassita, esfarelita, galena e calcopirita. Enxofre sulfático: é o enxofre proveniente da jarosita e melantenita. A determinação do enxofre total para as amostras em estudo foi feita através da combustão da amostra com detecção por infravermelho, via instrumental (marca: Vario Macro, modelo: Elementar Vario Macro), seguindo a metodologia D 5373 (ASTM, 2002). Enquanto que, as formas de enxofre sulfático e pirítico foram determinadas por procedimentos titulométricos, normatizados pela ISO 157 (1996). O teor de enxofre sulfático da amostra foi obtido pela extração em solução diluída de ácido clorídrico, uma vez que a forma 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. A forma orgânica do enxofre foi determinada por diferença, entre o enxofre sulfático e pirítico do teor de enxofre total;

✓ **análise elementar:** é a determinação da percentagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio nas amostras de rejeito de carvão e na escória de aciaria elétrica do forno panela. A

análise elementar foi realizada, segundo a norma D 5373 (ASTM, 2002) que consiste na combustão da amostra e detecção do carbono, hidrogênio e nitrogênio, por infravermelho e condutividade térmica, utilizando instrumental da Varion Macro, modelo: Elementar Vario Macro.

3.3.6 Composição mineralógica

A composição mineralógica do rejeito de carvão e da escória de aciaria elétrica do forno panela foi realizada por difração de raios X (DRX), a qual permite identificar, de maneira qualitativa, os minerais constituintes nas amostras através da determinação das distâncias interplanares das células cristalinas, que são constituídas por planos definidos, diretamente relacionados com o raio atômico de cada um dos átomos e seu tipo de ligação. Os seguintes constituintes mineralógicos foram determinados qualitativamente: carbonatos, sulfetos, quartzo e argilo-minerais. Os difratogramas foram obtidos com a utilização de um difratômetro de raios X marca Siemens, modelo D5000 (com valor de radiação $Cu\alpha$ ($\lambda = 1,406 \text{ \AA}$), utilizando uma voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA.

3.4 ENSAIOS DE EXPANSIBILIDADE

A determinação da expansão volumétrica para a escória de aciaria elétrica do forno panela é importante em função das características do material, em virtude destas características foi utilizado a EAE-FP da segunda coleta (escória nova). Além disso, em função das finalidades previstas de uso da EAE-FP, é importante saber a expansão destes materiais de forma isolada e adiciona ao rejeito de carvão.

A metodologia utilizada para a montagem do experimento e a interpretação do comportamento expansivo dos materiais, baseou-se em Bressani (2012). O ensaio de expansibilidade adotado consiste em determinar a expansão dos materiais separadamente e misturados. Foram utilizados para os ensaios oito moldes cilíndricos com 100 mm de diâmetro e 200 mm de altura. Foi confeccionada uma tampa interna de acrílico de alta densidade, para colocar após as amostras serem inseridas, esta tampa servirá para realizar a

leitura da expansão dos materiais. Também foi confeccionado um suporte, com o mesmo material das tampas, com um ponto central e quatro pontos nas extremidades para fixação do extensômetro de curso 10 mm e sensibilidade de 0,01 mm (marca: Fortest) para realização das leituras. A amostra de rejeito de carvão e EAE-FP foram britadas e peneiradas para tamanho de partículas inferior a 20 mm. Para preparação dos ensaios foi definida a quantidade de amostras que seria inserido em cada molde com base na altura do molde. As amostras foram cuidadosamente preparadas e estabelecidas às proporções para a altura do molde de 165 mm. Antes das amostras serem colocadas, os materiais foram homogenizados e adicionado água destilada até o ponto de saturação, formando uma pasta, após foram transferidas para o molde e colocado a tampa interna. Foram montados os experimentos para análise de expansão com um molde apenas com rejeito de carvão (RC), outro somente com escória de aciaria elétrica do forno panela (EAE-FP) e outros seis com mistura de rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica nas seguintes proporções: RC:EAE-FP 10:2, RC:EAE-FP 10:4, RC:EAE-FP 10:6, RC:EAE-FP 10:8, RC:EAE-FP 10:10 e RC:EAE-FP 10:15. As proporções foram definidas com base nos ensaios estáticos e massa específica aparente. Os ensaios foram realizados no LEAmet, as amostras permaneceram fixas durante 22 semanas de ensaio (Figura 12).

A expansibilidade dos materiais foi determinada pela medida do afastamento da extremidade da agulha do extensômetro em função do aumento da altura da tampa interna no molde. As leituras foram feitas no início do experimento (leitura zero) e com 24 horas de ensaio. Após as leituras iniciais, as demais leituras foram realizadas semanalmente, durante 22 semanas de ensaio (154 dias). O cálculo da expansão foi feito pela subtração da leitura atual pela leitura anterior levando em conta altura do molde. A mensuração dos resultados é dada pela expansibilidade acumulada, em porcentagem, com o passar do tempo, o cálculo realizado foi baseado na equação 19.

$$ExpansãoVertical(\%) = \left(\frac{T_{Leit.atual} - T_{Leit.ant.}}{Altura\ do\ molde} \right) \times 100 \quad \dots(19)$$



Figura 12 - Ensaio de expansão em moldes cilíndricos com rejeito de carvão, escória de aciaria elétrica do forno panela e mistura entre os materiais nas seguintes proporções: RC:EAE-FP 10:2, RC:EAE-FP 10:4, RC:EAE-FP 10:6, RC:EAE-FP 10:8, RC:EAE-FP 10:10 e RC:EAE-FP 10:15

3.5 ENSAIOS ESTÁTICOS

Os ensaios estáticos fornecem como resposta um balanço de massas entre as substâncias potencialmente geradoras de ácido e as substâncias potencialmente neutralizadoras de acidez. Com base nos resultados, pode-se avaliar o potencial de geração de acidez do material. Os ensaios estáticos testados foram: pH em pasta, método de contabilização de ácidos e bases tradicional e modificado. Os ensaios estáticos foram feitos para o rejeito de carvão e escória de aciaria elétrica do forno panela, também foram avaliadas amostras das células úmidas após o término dos experimentos do ensaio cinético. Todas as análises dos ensaios estáticos foram feitas em triplicata.

3.5.1 Potencial hidrogeniônico (pH) em pasta

Primeiramente foi determinado o potencial hidrogeniônico (pH) da água destilada usada nos ensaios, a determinação do pH em pasta foi realizado para identificar as condições de acidez ou alcalinidade das amostras de rejeito de carvão, escória de aciaria elétrica do

forno panela e das amostras das células úmidas. Os ensaios foram realizados adotando uma relação de amostra:água - 15:15, preparando-se 15,0 gramas de cada amostra com 15 mL de água destilada, para formar uma pasta de consistência moderada, a etapa seguinte foi a leitura do pH das amostras (pasta). O procedimento para obter os valores do pH consistiram em introduzir o eletrodo dentro da pasta e agitando cuidadosamente a amostra, para obter um bom contato entre a amostra preparada e o eletrodo, para realização das análises foi utilizado um pHmetro digital (marca: Digimed, modelo: DMPH-2).

3.5.2 Método de contabilização de ácidos e bases: ABA tradicional e ABA modificado

Os ensaios estáticos foram realizados pelo método de contabilização de ácidos e bases, método ABA tradicional e método ABA modificado, os ensaios foram realizados seguindo a metodologia de SOBEK et al (1978) e EPA (1994). A finalidade deste método é determinar o balanço entre a produção de acidez e consumo de acidez (neutralização), pelos componentes minerais da amostra de rejeito de carvão e escória de aciaria elétrica do forno panela.

O método ABA tradicional a determinação do potencial de acidez foi realizada a partir da análise de enxofre total, realizada via instrumental, de acordo com a norma D 5373 (ASTM, 2002). O cálculo para a determinação do AP das amostras foi realizado conforme equação 15.

$$AP = \left(\frac{1000}{32} \right) \times \%S_{total} \quad \dots(15)$$

Para o método ABA modificado a metodologia empregada foi semelhante a do ABA tradicional, com as seguintes modificações: a determinação do AP foi a partir da análise de enxofre pirítico, realizada por via úmida de acordo com metodologia descrita na ISO 157 (1996). O cálculo foi realizado pela seguinte equação 20:

$$AP = \left(\frac{1000}{32} \right) \times \%S_{pirítico} \quad \dots(20)$$

Para a determinação do potencial de neutralização, inicialmente procedeu-se o teste *Fizz*, para determinar o volume e a concentração de ácido clorídrico a ser empregado na análise (Tabela 3). Conhecido o volume e a concentração do ácido clorídrico, mediu-se o potencial de neutralização. O procedimento previsto pelo método ABA tradicional consistiu em submeter a amostra a uma solução ácida (conforme valores determinados pelo teste *Fizz*) e aquecer a 90 °C para consumir os minerais neutralizantes. Após, titulou-se a solução ácida com hidróxido de sódio (com a mesma concentração do ácido) até pH 7. A partir dos dados obtidos calcula-se o potencial de neutralização (Equação 18), em kg CaCO₃ t⁻¹ de amostra:

$$NP = \frac{(Eq. \text{ác. cons.}) \times 50,0/36,5 \times 1000}{\text{massa amostra (g)}} \quad \dots(18)$$

A detrminação do NP pelo método ABA modificado é semelhante ao método tradicional, determina-se a concentração e volume de HCl pelo teste *Fizz*. Adiciona-se a solução de HCl a amostra e deixa em repouso por 24 horas, em temperatura ambiente para consumir os minerais neutralizantes. Após titula-se a solução ácida com NaOH (com mesma concentração do ácido) até pH 8,3. O NP é calculado da mesma maneira que para o método ABA tradicional (equação 18).

A partir dos valores determinados para o NP e o AP pelo método ABA tradicional e ABA modificado calcula-se, por diferença, o potencial de neutralização líquido (NNP), expresso em kg CaCO₃ t⁻¹ de amostra. A razão do potencial de neutralização (NPR) é o quociente entre NP e AP. Estes valores permitem estabelecer o potencial gerador de acidez das amostras de rejeito de carvão e escória de aciaria elétrica do forno panela.

O critério do método ABA para identificação do potencial de geração de acidez dos materiais será (NNP):

- ✓ valores de NNP menores que -20 indicam que haverá a formação de ácido;
- ✓ valores de NNP maiores que +20 indicam que não haverá a formação de ácido;
- ✓ valores de NNP entre -20 e +20 indicam que é difícil prever a formação ou não de ácido.

Outra forma de interpretar os resultados obtidos é mediante a razão NP/AP (razão do potencial de neutralização). Esta razão fornece uma indicação das quantidades relativas dos

constituintes produtores versus consumidores de acidez (LAWERENCE; WANG, 1997; ADAM et al, 1997):

- ✓ relação de PN/PA maiores que 2,5 é considerado com pequeno risco de gerar ácido;
- ✓ relação de PN/AP entre 1 e 2,5 é difícil prever a formação ou não de ácido;
- ✓ relação de PN/AP menor que 1 revelam que o material é gerador de ácido.

Para o desenvolvimento da pesquisa (ensaio cinético e experimento exposto às precipitações pluviométricas) o ensaio estático escolhido foi o método ABA tradicional. Este foi escolhido, pois fornece os resultados em curto espaço de tempo e são de baixo custo, além de serem amplamente divulgados na literatura.

3.6 ENSAIO CINÉTICO EM CÉLULAS ÚMIDAS

A dificuldade para selecionar um método cinético consiste na dificuldade da reprodução das reais condições de campo dos ensaios. Em qualquer caso, o método apresenta uma avaliação de curta duração de tempo ou proporciona condições aceleradas de oxidação. Levando-se em conta o levantamento feito no item 2.7 (revisão bibliográfica), escolheu-se o método em células úmidas para prever a cinética da geração de acidez, pois este método aproxima-se das condições reais, podendo controlar a temperatura e o intemperismo, gerando uma quantidade de dados relativamente grande, mas de fácil interpretação.

Os ensaios cinéticos foram feitos em quatro células úmidas, confeccionadas em vidro transparente, com dimensões de 100 mm de diâmetro e 300 mm de altura, podendo ser visualizado o material interno, a lixiviação e as alterações ocorridas nas amostras durante os ciclos. As células possuem tampa em PVC (cloreto de polivinila), a qual permanecia aberta durante a passagem de água e fechada no decorrer do ciclo de ar seco e úmido, as tampas possuíam um orifício de aproximadamente 10 mm de diâmetro no centro, conectado a uma mangueira para entrada do ar seco e do ar úmido, na parte inferior da célula contém orifício de 8 mm de diâmetro para escoamento do lixiviado, sendo suportadas por uma base de ferro, como mostra a Figura 13. Os ensaios cinéticos foram realizados pelo método de células úmidas (do inglês, *Humidity Cell Test*), conforme procedimento D 5744 (ASTM, 1996).

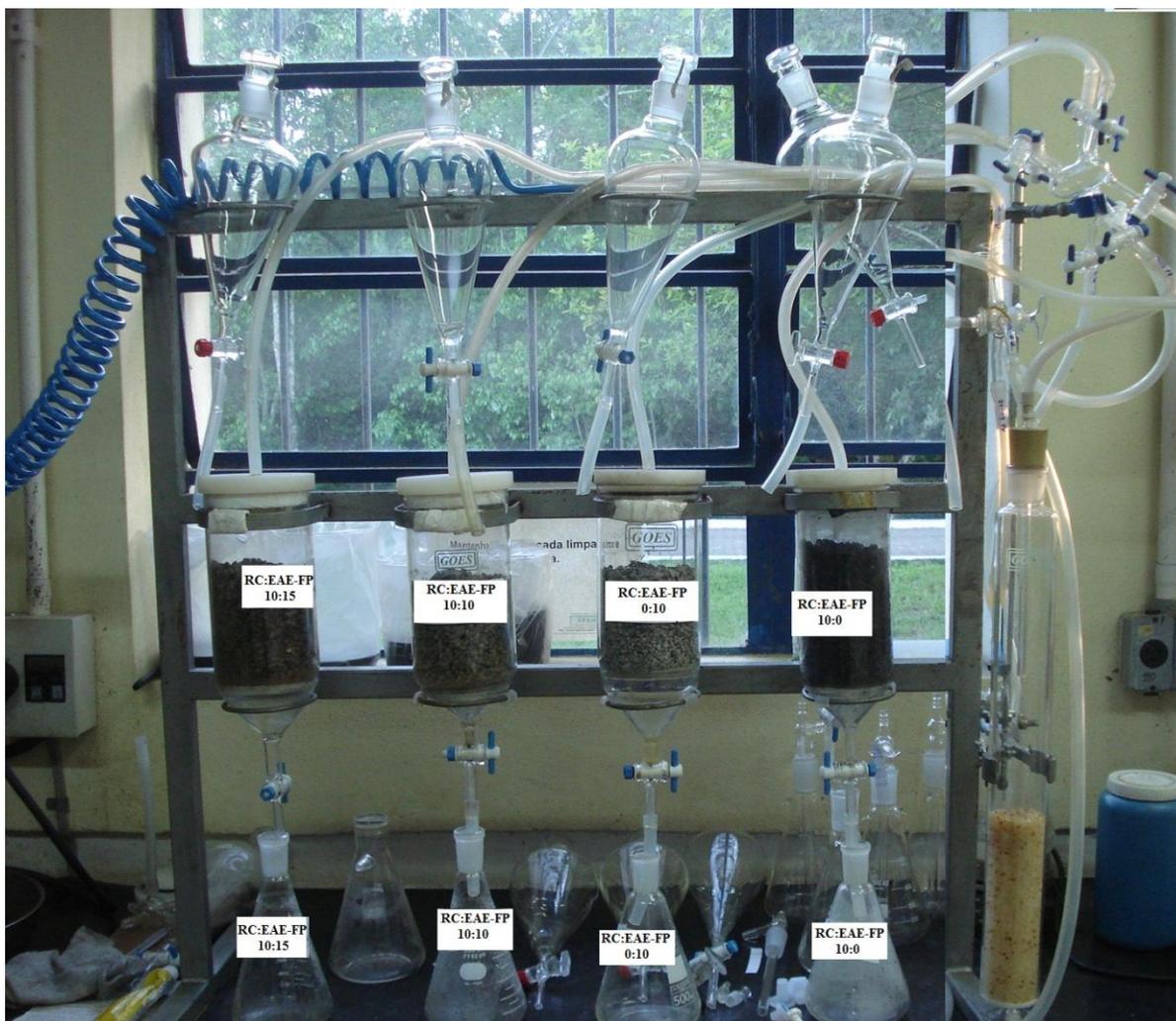


Figura 13 - Ensaios cinéticos em células úmidas com mistura de rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção RC:EAE-FP 10:15, proporção RC:EAE-FP 10:10, apenas escória de aciaria elétrica do forno panela (EAE-FP) e apenas rejeito de carvão (RC) para a previsão da drenagem ácida de mineração

Os ensaios consistiram em colocar uma amostra de aproximadamente 1000 gramas com granulometria inferior a 6,3 mm em um frasco fechado, com ciclos de exposição das amostras por três dias ao ar seco, três dias ao ar úmido e um dia para lavagem com água destilada (500 mL). Após a lavagem das células, o lixiviado foi coletado e analisado. Conforme a norma D 5744 (ASTM, 1996) o período de ensaio recomendado é de 20 semanas (140 dias), mas neste experimento extrapolou-se para 80 semanas (560 dias) de ensaios cinéticos, para observar se a escória de aciaria elétrica do forno panela seria eficaz no consumo de acidez gerado pelo rejeito de carvão em um período de tempo quatro vezes superior ao previsto pela norma.

Os ensaios cinéticos foram feitos com uma célula preenchida com rejeito de carvão e outra célula com escória de aciaria elétrica do forno panela, as outras duas células foram preenchidas com mistura de materiais na proporção RC:EAE-FP 10:10 para conferir um NNP igual a zero de acordo com os ensaios estáticos de contabilização de ácidos e bases (ABA tradicional e ABA modificado) e na proporção de RC:EAE-FP 10:15, para trabalhar com os materiais com uma quantidade maior de material alcalino, conforme Tabela 11. As misturas dos materiais foram feitas de forma a conferir a maior homogeneidade possível entre os materiais.

Tabela 11 – Identificação e quantidade de rejeito de carvão e de escória de aciaria elétrica do forno panela utilizadas nos ensaios cinéticos por célula úmida

Amostras	Proporção	Quantidade (g)	
		RC	EAE-FP
Rejeito de carvão	RC	1000,3	0,0
Escória de aciaria elétrica do forno panela	EAE-FP	0,0	1000,2
Mistura de rejeito de carvão com escória 10:10	RC:EAE-FP 10:10	500,1	500,9
Mistura de rejeito de carvão com escória 10:15	RC:EAE-FP 10:15	500,1	750,2

Após o preenchimento das células com os materiais isolados e misturados em proporções pré-definidas, foi realizada uma lavagem inicial, passando água destilada (500 mL) e coletando o lixiviado, esta operação foi repetida duas vezes. Em seguida foram realizados de maneira periódica os seguintes procedimentos: no primeiro dia (identificado como semana zero), após a lavagem inicial, as células foram lixiviadas com 500 mL de água destilada, medido em proveta e colocada no funil tipo pera, com torneira e tampa, a abertura da torneira do funil foi controlada para que a água saísse lentamente (gota a gota), as torneiras das células úmidas permaneceram fechadas, sendo abertas após a completa inundação das células. A saída do lixiviado das células também foi controlada, o lixiviado foi coletado e reservado para análise, após dá início ao ciclo seco, o qual se constitui em alimentar as células com ar seco durante três dias, posteriormente início do ciclo úmido: as células são alimentadas por ar úmido durante três dias. O tempo de alternância do ciclo permaneceu constante, a cada sete dias, durante todo o desenvolvimento do presente estudo, conforme recomendação da norma D 5744 (ASTM, 1996), iniciando na semana zero.

As análises dos lixiviados das células úmidas foram feitas em relação aos seguintes parâmetros de qualidade de água: pH, acidez, alcalinidade, potencial redox, sulfato e metais (alumínio, ferro, cálcio, zinco, manganês, níquel, cobre, chumbo e cromo). 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 12.

Tabela 12 - Métodos de análise, equipamentos, limites de detecção

Análise	Método	Equipamento	Limite
pH	potenciométrico	pHmetro digital Digimed	0,1
Acidez	titulométrico	bureta manual	1,0 mg L ⁻¹ CaCO ₃
Alcalinidade parcial	titulométrico	bureta manual	1,0 mg L ⁻¹ CaCO ₃
Alcalinidade total	titulométrico	bureta manual	1,0 mg L ⁻¹ CaCO ₃
Potencial redox	potenciométrico	Phmetro digital Digimed com eletrodo Eh	0,1 mV
Alumínio	absorção atômica	Varian AA240	0,002 µg mL ⁻¹
Cálcio	absorção atômica	Varian AA240	0,002 µg mL ⁻¹
Chumbo	absorção atômica	Varian AA240	0,002 µg mL ⁻¹
Cobre	absorção atômica	Varian AA240	0,002 µg mL ⁻¹
Cromo	absorção atômica	Varian AA240	0,002 µg mL ⁻¹
Ferro	absorção atômica	Varian AA240	0,002 µg mL ⁻¹
Manganês	absorção atômica	Varian AA240	0,002 µg mL ⁻¹
Níquel	absorção atômica	Varian AA240	0,002 µg mL ⁻¹
Zinco	absorção atômica	Varian AA240	0,002 µg mL ⁻¹
Sulfato	Turbidímetro	Sesvilab TB 10	0,1 µmS cm ⁻¹

3.7 EXPERIMENTO EXPONDO OS MATERIAIS AO AR LIVRE

O experimento de exposição dos materiais às precipitações pluviométricas e ao intemperismo tem por finalidade, confirmar os resultados obtidos nos ensaios estáticos e cinéticos, com proporção de RC:EAE-FP 10:10 e RC:EAE-FP 10:15. Nos ensaios cinéticos realizados de acordo com a norma D 5744 (ASTM, 1996) a granulometria utilizada dos materiais (< 6,3 mm) e a quantidade de amostra testada (cerca de 1000 gramas) diferem das condições reais, sabe-se que a quantidade de rejeito de carvão produzida no processo de mineração é muito superior à quantidade de escória de aciaria elétrica do forno panela produzida na usina siderúrgica. Por este motivo foram realizados os experimentos com rejeito de carvão (granulometria real) e escória de aciaria elétrica com granulometria abaixo de 50

mm, pois com base na revisão de literatura, com a EAE-FP com granulometria menor terá maior área de contato. Além disto, foram testadas proporções inferiores que as estabelecidas nos ensaios estáticos e ensaios cinéticos (proporção RC:EAE-FP 10:2; RC:EAE-FP 10:4; RC:EAE-FP 10:6 e RC:EAE-FP 10:8).

O período de ensaio foi de 11 de julho de 2012 a 13 de março de 2013, totalizando 35 semanas de ensaio. O experimento foi montado na planta piloto construída na área externa junto ao LEAmet, no Centro de Tecnologia da UFRGS, neste ambiente as unidades experimentais ficaram expostas as variações de temperatura, variações pluviométricas e com o tempo, permitindo prever a geração ou não da drenagem ácida de mineração, através da análise da água percolada.

O experimento foi montado em baldes com capacidade aproximada de 30 litros. Nos baldes foram colocadas torneiras para coleta do lixiviado, internamente foi feita uma “vedação” que funcionasse como um filtro para que as partículas não saíssem junto com o lixiviado, após foi realizado a aferição dos baldes e fixando uma régua interna para fazer a leitura da velocidade de infiltração de água inicial e final das amostras.

Foram utilizados oito baldes, sendo que no balde 1 foi colocado apenas rejeito de carvão, no balde 8 apenas EAE-FP, nos baldes 2, 3, 4, 5, 6 e 7 foram colocados as misturas dos materiais com proporções de acordo com Tabela 13.

Tabela 13 – Identificação e quantidade de amostras de rejeito de carvão (RC) e escória de aciaria elétrica do forno panela (EAE - FP) utilizadas no experimento em campo

Amostra	Granulometria		Proporção	Quantidade (g)	
	RC	EAE-FP	RC:EAE-FP	RC	EAE-FP
Balde 1 - RC:EAE-FP	Real	-	10:0	10000	-
Balde 2 - RC:EAE-FP	Real	< 50 mm	10:2	10000	2000
Balde 3 - RC:EAE-FP	Real	< 50 mm	10:4	10000	4000
Balde 4 - RC:EAE-FP	Real	< 50 mm	10:6	10000	6000
Balde 5 - RC:EAE-FP	Real	< 50 mm	10:8	10000	8000
Balde 6 - RC:EAE-FP	Real	< 50 mm	10:10	10000	10000
Balde 7 - RC:EAE-FP	Real	< 50 mm	10:15	10000	15000
Balde 8 - RC:EAE-FP	-	< 50 mm	0:10	-	10000

Primeiramente foram determinadas as massas dos materiais, e colocados nos respectivos baldes. Nos baldes as amostras foram homogeneizadas, misturando manualmente até perceber visualmente a homogeneidade entre os materiais. Depois da montagem do experimento, os baldes foram levados para a planta experimental, sendo colocados em uma bancada com inclinação para facilitar a lixiviação da água da chuva percolada. Na torneira de cada balde foi conectado um cano para coleta do lixiviado em um recipiente fechado (Figura 14), as torneiras permaneceram abertas durante todo o experimento.



Figura 14 - Experimento com rejeito de carvão, escória de aciaria elétrica do forno panela e misturas entre os materiais expostos às precipitações pluviométricas na planta experimental no LEAmet da UFRGS

Um pluviômetro de poliestireno de 130 mm e copo calibrador para pulverização de 1000 mL (marca: Prolab, modelo: Cuba) foi instalado na planta experimental para o controle da precipitação pluviométrica durante o experimento. As leituras foram realizadas por período de chuva, no pluviômetro a leitura foi feita pela altura total de água precipitada, ou seja, a lâmina acumulada durante a precipitação sendo que seus registros são sempre fornecidos em milímetros por metro quadrado.

Ao término do período de chuva os lixiviados foram coletados, medido o volume drenado por unidade experimental e analisados com relação: pH, acidez, alcalinidade, potencial redox, sulfato e metais (alumínio, ferro, cálcio, zinco, manganês, níquel, cobre, chumbo e cromo), seguindo os procedimentos descritos no *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 12 (item 3.6).

3.7.1 Ensaios de ecotoxicidade

Os ensaios de ecotoxicidade foram realizados com o lixiviado das unidades experimentais com rejeito de carvão e escória de aciaria elétrica do forno panela, também foram submetidos os lixiviados das proporções RC:EAE-FP 10:6, RC:EAE-FP 10:10 e RC:EAE-FP 10:15, com granulometria da EA-FP inferior a 50 mm, o lixiviado foi coletado no 5º mês do experimento, correspondendo ao período de chuva de 26 a 28 de dezembro de 2012, com precipitação de 70 mm.

Os ensaios de toxicidade aguda são resposta severa e rápida dos organismos aquáticos a um estímulo que pode se manifestar em um período de até 96 horas. O objetivo do teste de toxicidade aguda é determinar a concentração efetiva média (CE₅₀), a que metade dos indivíduos sofre efeito depois de certo tempo de exposição ao agente tóxico. Para a realização dos testes de toxicidade aguda foram utilizados microcrustáceos da espécie *Daphnia similis*, peixes da espécie *Pimephales promelas* e algas da espécie *Pseudokirchneriella subcapitata*. Os organismos utilizados nos testes de toxicidade aguda foram escolhidos por fazerem parte de métodos sensíveis de detecção e previsão de impactos. Os ensaios foram realizados pelo laboratório Bioensaios Análises e Consultoria Ambiental LTDA, Viamão-RS.

Os testes de toxicidade aguda utilizando o microcrustáceo *Daphnia similis*, como organismo teste foram realizados seguindo o método 202 (OECD, 2004). A sensibilidade *Daphnia similis* a elementos tóxicos foi testada com substância de referência dicromato de potássio, em cinco concentrações e o controle com água bideionizada reconstituída, expondo 20 indivíduos a cada solução. Após 48 horas foram observados o número de organismos que apresentava imobilidade. Optou-se pela utilização de *Daphnia similis* devido à alta sensibilidade desses microcrustáceo, a metais e outros elementos geradores de toxicidade.

Avaliam-se os efeitos deletérios do agente tóxico à sobrevivência e ou crescimento dos organismos, os ensaios foram realizados seguindo o método 203 (OECD, 1992). O teste de avaliação da toxicidade aguda para peixes tem por objetivo avaliar os efeitos tóxicos agudos de agentes químicos durante os estágios larvais de peixes da espécie *Pimephales promelas*, pertencente à família Cyprinidae. O método consiste na exposição de larvas de peixes recém-eclodidas a amostra, em sistemas de fluxo contínuo, por um período de 48 e 96 horas de exposição.

Os ensaios toxicológicos para algas foram desenvolvidos conforme o método 1003.0 (EPA, 2002), com algas da espécie *Pseudokirchneriella subcapitata*, anteriormente denominada por *Selenastrum capricornutum*. O método de ensaio biológico consiste na exposição de organismos-teste a várias diluições da amostra, por um período de 96 horas. O efeito tóxico é determinado pela inibição do crescimento da biomassa de algas nos recipientes do teste comparado com o controle, sob as mesmas condições de ensaio. Os valores da concentração efetiva média (CE₅₀ 96 horas) foram determinados pelo programa estatístico Trimmed Spearman Karbe Toxstat versão 3.5 com intervalo de confiança de 95%.

3.7.1 Determinação da velocidade de infiltração de água nos experimentos ao ar livre

Para a determinação da velocidade de infiltração de água pelo experimento, foi realizado adicionado um volume de água em cada unidade experimental para uma altura fixa ocupada pelo volume de água adicionado, após determinou-se o tempo que o um volume fixo de líquido percolava a unidade experimental, como as unidades experimentais possuem uma única saída (torneira) foi colocado um bequer para medir o volume de líquido que saiu e determinado o tempo de percolação. A velocidade de infiltração foi determinada no início e no final do experimento. O cálculo da velocidade de infiltração foi realizado conforme a equação 21.

$$\text{Velocidade de infiltração} = \frac{\text{volume de água inserido no tempo cronometrado}}{\text{área ocupada pela amostra} \times \text{tempo de percolação}} \dots (21)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como o objetivo desta pesquisa é a utilização de resíduos alcalinos na prevenção da drenagem ácida de mina, as amostras de rejeito de carvão e escória de aciaria elétrica do forno panela foram caracterizadas e submetidas a ensaios estáticos e cinéticos. Esses ensaios tiveram por objetivo uma melhor compreensão dos materiais, em relação ao seu potencial de geração de acidez e do potencial de neutralização em ambientes controlados. Posteriormente foram submetidos às condições ambientais (precipitação pluviométrica e intemperismo) em sistemas isolados e em misturas. Os resultados destes experimentos serão apresentados neste capítulo.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO REJEITO DE CARVÃO E DA ESCÓRIA DE ACIARIA ELÉTRICA DO FORNO PANELA

4.1.1 Distribuição granulométrica

A Figura 15 apresenta a distribuição granulométrica do rejeito de carvão (RC) e da escória de aciaria elétrica do forno panela (EAE-FP).

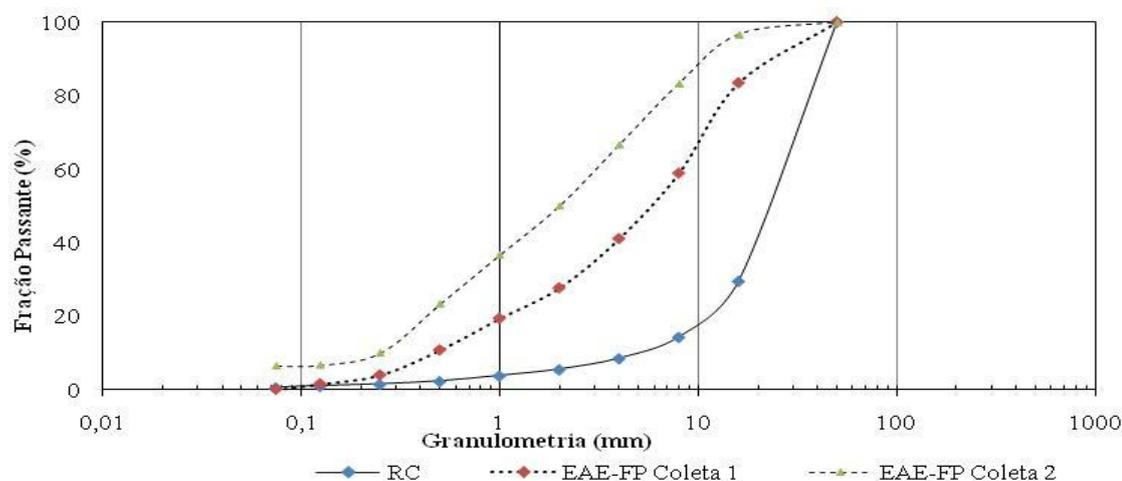


Figura 15 - Curva do resultado da análise granulométrica do rejeito de carvão e da escória de aciaria elétrica do forno panela da primeira e da segunda coleta

Pode-se observar que o RC apresenta uma granulometria mais elevada que a EAE-FP, o D50 do RC (granulometria onde passa 50% do material) é de aproximadamente 20 mm, o D50 da EAE-FP da primeira coleta é de aproximadamente 6 mm, enquanto que a EAE-FP da segunda coleta o D50 é de 2 mm. Estas informações de tamanho e distribuição das partículas são importantes nesta pesquisa, podendo auxiliar na prevenção da geração da DAM, pois o tamanho de partículas tem uma influência direta na forma com que os espaços serão ocupados. Como as amostras de RC e EAE-FP apresentam diferenças na distribuição granulométrica, quando misturadas, em certas proporções, poderão apresentar menor índice de vazios. Segundo pesquisa realizadas por Bradham e Caruccio (1990) e Caruccio et al (1993) a distribuição do tamanho de partícula pode bloquear ou minimizar a entrada de oxigênio e água no sistema, inibindo ou até mesmo cessando a produção da DAM.

4.1.2 Massa específica e porosidade

A Tabela 14 apresenta os resultados das análises de massa específica real (ρ_r), massa específica aparente (ρ_{ap}) e porosidade dos materiais. Considerou-se o RC, a EAE-FP da primeira e segunda coleta, EAE-FP em granulometria inferior a 25 mm e inferior a 12,5 mm e diferentes níveis de mistura entre ambos os materiais.

Os resultados da massa específica real para o RC foi de $2,61 \text{ t m}^{-3}$ e para a EAE-FP varia de $2,32$ a $2,61 \text{ t m}^{-3}$. A massa específica aparente para o RC $1,25 \text{ t m}^{-3}$ e as massas específicas aparentes da EAE-FP variam de função da granulometria: $1,43 \text{ t m}^{-3}$ para as partículas < que 50 mm, $1,67 \text{ t m}^{-3}$ para as partículas < que 25 mm e $1,45 \text{ t m}^{-3}$ para as partículas < que 12,5 mm. Quando os materiais foram misturados, ocorreu uma elevação na massa específica aparente quando comparado com a massa específica aparente do rejeito de carvão, refletindo no valor da porosidade.

O maior valor de massa específica aparente da mistura de RC com EAE-FP com granulometria inferior a 12,5 mm foi de $1,59 \text{ t m}^{-3}$ na proporção de RC:EAE-FP 10:4. Quando se trabalhou com a granulometria da EAE-FP abaixo de 25 mm, a maior massa específica aparente foi de $1,67 \text{ t m}^{-3}$ na proporção de RC:EAE-FP 10:10. Na granulometria abaixo de 50 mm, a maior massa específica aparente foi de $2,0 \text{ t m}^{-3}$ para a relação de RC:EAE-FP 10:6.

Tabela 14 - Resultado da análise da massa específica (ρ_r), massa específica aparente (ρ_{ap}) e porosidade para o rejeito de carvão, escória de aciaria elétrica do forno panela e para a mistura dos materiais nas diferentes proporções mássicas

Amostra	Granulometria		Massa (g)		ρ_r (t m ⁻³)	ρ_{ap} (t m ⁻³)	Porosidade (%)
	RC	EAE-FP	RC	EAE-FP			
RC	Real	-	-	-	2,61	1,25	52,18
EAE-FP	-	1ª coleta	-	-	2,53	1,32	47,80
RC:EAE-FP	Real	< 50 mm	1000	200	2,92	1,67	36,02
RC:EAE-FP	Real	< 50 mm	1000	400	2,24	1,75	40,07
RC:EAE-FP	Real	< 50 mm	1000	600	2,43	2,00	10,71
RC:EAE-FP	Real	< 50 mm	1000	800	2,41	1,71	29,63
RC:EAE-FP	Real	< 50 mm	1000	1000	2,27	1,63	32,37
EAE-FP	-	< 50 mm	-	1000	2,61	1,43	37,00
RC:EAE-FP	Real	< 25 mm	1000	200	2,46	1,51	34,91
RC:EAE-FP	Real	< 25 mm	1000	400	2,35	1,56	36,59
RC:EAE-FP	Real	< 25 mm	1000	600	2,61	1,55	34,04
RC:EAE-FP	Real	< 25 mm	1000	800	2,67	1,64	37,16
RC:EAE-FP	Real	< 25 mm	1000	1000	2,70	1,67	37,45
EAE-FP	-	< 25 mm	-	1000	2,32	1,67	38,15
RC:EAE-FP	Real	< 12,5 mm	1000	200	2,46	1,33	46,80
RC:EAE-FP	Real	< 12,5 mm	1000	400	2,46	1,59	35,37
RC:EAE-FP	Real	< 12,5 mm	1000	600	2,57	1,52	38,21
RC:EAE-FP	Real	< 12,5 mm	1000	800	2,41	1,36	47,08
RC:EAE-FP	Real	< 12,5 mm	1000	1000	2,32	1,43	40,66
RC:EAE-FP	-	< 12,5 mm	-	1000	2,50	1,45	37,50

Assim, pode-se observar uma relação de RC e granulometria de EAE-FP que merecem atenção. Na proporção de RC:EAE-FP de 10:6 (EAE-FP com granulometria < 50 mm) obteve-se um valor de maior massa específica e menor porosidade (10,71%) comparada com as demais dosagens. Esta diferença entre as porosidades nas misturas dos materiais pode ser visualizada na Figura 16.

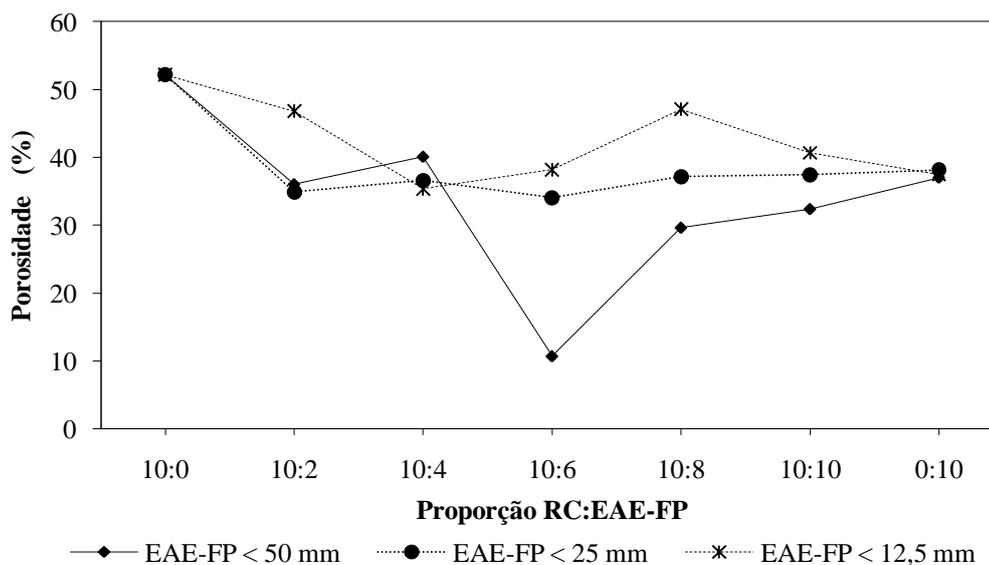


Figura 16 – Porosidade do rejeito de carvão e da escória de aciaria elétrica do forno panela em diferentes proporções mássicas e granulometria

Os resultados desta determinação podem auxiliar na tomada de decisão quanto a procedimentos de mistura entre os materiais, pois com base nesta análise, acredita-se que esta relação de RC:EAE-FP 10:6 pode ser suficiente para impedir a geração de acidez. Há uma menor formação de vazios entre os materiais, minimizando a entrada de ar e água, e talvez diminua a velocidade da formação de DAM. Deve-se ressaltar, ainda, que o tamanho das partículas que compõem os materiais são muito importantes devido à área superficial disponível para as reações químicas. No caso da drenagem ácida na mineração, estudos indicam que a velocidade de reação da pirita é inversamente proporcional à superfície específica disponível (ROBERTSON, 1994 *apud* MAIA, 2004). Essa hipótese será estudada mais adiante, quando diferentes proporções dos materiais foram submetidas às precipitações pluviométricas.

4.1.3 Composição química

A Tabela 15 apresenta os resultados da análise elementar do rejeito de carvão (RC) e da escória de aciaria elétrica do forno panela (EAE-FP).

Tabela 15 – Resultado da composição elementar do rejeito de carvão (RC) e da escória de aciaria elétrica do forno panela (EAE-FP), % em massa

Elemento	RC (%)	EAE-FP (%)
C	4,72	2,16
H	1,19	0,58
N	0,13	0,02
S	10,60	0,03
O e EM	36,30	47,95
Al	4,50	1,56
As	0,006	0,009
Ca	0,71	11,93
Cd	0,0001	0,001
Co	0,003	0,001
Cl	-	0,006
Cr	0,003	0,37
Cu	0,003	0,007
F	-	0,53
Fe	7,31	8,83
Hg	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$
K	1,01	0,06
Mg	0,02	3,34
Mn	0,016	1,15
Na	0,15	0,02
Ni	0,003	0,009
P	0,02	0,06
Pb	0,009	0,0006
Si	26,88	21,40
Zn	0,009	0,02

EM: Elementos Minoritários

Pode-se observar que o RC é rico em enxofre, silício, ferro e alumínio. O alumínio está associado aos silicatos e o ferro à pirita. Isto pode ser confirmado pelos resultados da composição mineralógica do rejeito de carvão (item 4.1.5). Diante deste contexto, faz-se necessário um controle do RC para que os metais e o enxofre presentes não sejam lixiviados para o meio ambiente, gerando drenagem ácida de mina.

No caso da EAE-FP, os elementos químicos que estão em maior concentração são alumínio, cálcio, ferro, manganês, magnésio e silício. A presença de cádmio, cromo, cobalto, cobre, níquel e chumbo também foi detectada, mas em concentrações menores. Estes resultados estão de acordo com os resultados fornecidos pela usina siderúrgica (Tabela 8) com maior variação é óxido de silício (28,6 a 35,8%), óxido de ferro (<0,4 a 16,1%), óxido de alumínio (3,3 a 5,9%) e óxido de cálcio (41,5 a 55,0%). A variação destes óxidos listados na

Tabela 8 (item 2.10.2) está relacionada com a matéria-prima utilizada para a fabricação do aço e o tipo de aço produzido.

4.1.4 Análise imediata

A Tabela 16 apresenta a análise imediata do rejeito de carvão e da escória de aciaria elétrica do forno panela em termos de cinzas, matéria volátil e teores de enxofre. Os dados listados representam a média de três análises realizadas nas amostras. Pode-se observar que o rejeito de carvão apresenta 82,4% de cinzas, 12,5% de matéria volátil e 10,6% de enxofre total, sendo o enxofre pirítico a forma predominante, compondo 9,4% da amostra. Os resultados obtidos estão concordantes com pesquisa realizada por Menezes (2009) com rejeito de carvão do mesmo tipo e local. O autor encontrou teor de cinza 80,4%, 12,4% de matéria volátil e 9,7% de enxofre total, sendo que este último 9,6% na forma de enxofre pirítico.

A escória de aciaria elétrica apresenta 100% de cinzas, 0% de matéria volátil e 0,03% de enxofre total. Por se tratar da escória estes valores com relação ao teor de cinza e matéria volátil já eram esperados.

Tabela 16 – Resultado da análise imediata do rejeito de carvão e da escória de aciaria elétrica do forno panela, % em massa em base seca

Parâmetro	RC	EAE-FP
Cinzas (%)	82,4	100,0
Matéria Volátil (%)	12,5	0,0
Enxofre Total (%)	10,6	0,03
Enxofre Sulfático (%)	0,2	-
Enxofre Pirítico (%)	9,4	-
Enxofre Orgânico (%)	0,9	-

4.1.5 Composição mineralógica

As características mineralógicas do rejeito de carvão e da escória de aciaria elétrica do forno panela foram analisadas pelo processo de difração de raio X (DRX). Os resultados são apresentados na forma de registros difratométricos (Figuras 17 e 18), onde os picos característicos estão relacionados com a posição, intensidade e forma da estrutura cristalina,

permitindo assim, a caracterização da composição mineralógica dos materiais. A composição mineralógica do RC está apresentada no difratograma de raios X, Figura 17. O material é constituído pelos seguintes compostos cristalinos como: quartzo – SiO_2 , pirita – FeS_2 , caolinita – $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, calcita – CaCO_3 e illita ou micahidratada – $\text{K}_{1-1,5}\text{Al}_4(\text{Si}_{7-6,5}\text{Al}_{1-1,5}\text{O}_{20})(\text{OH})_4$. Os resultados encontrados na análise mineralógica para o rejeito de carvão estão de acordo com os componentes de origem do material (carvão), segundo estudo realizado por Holz e Kalkreuth (2000).

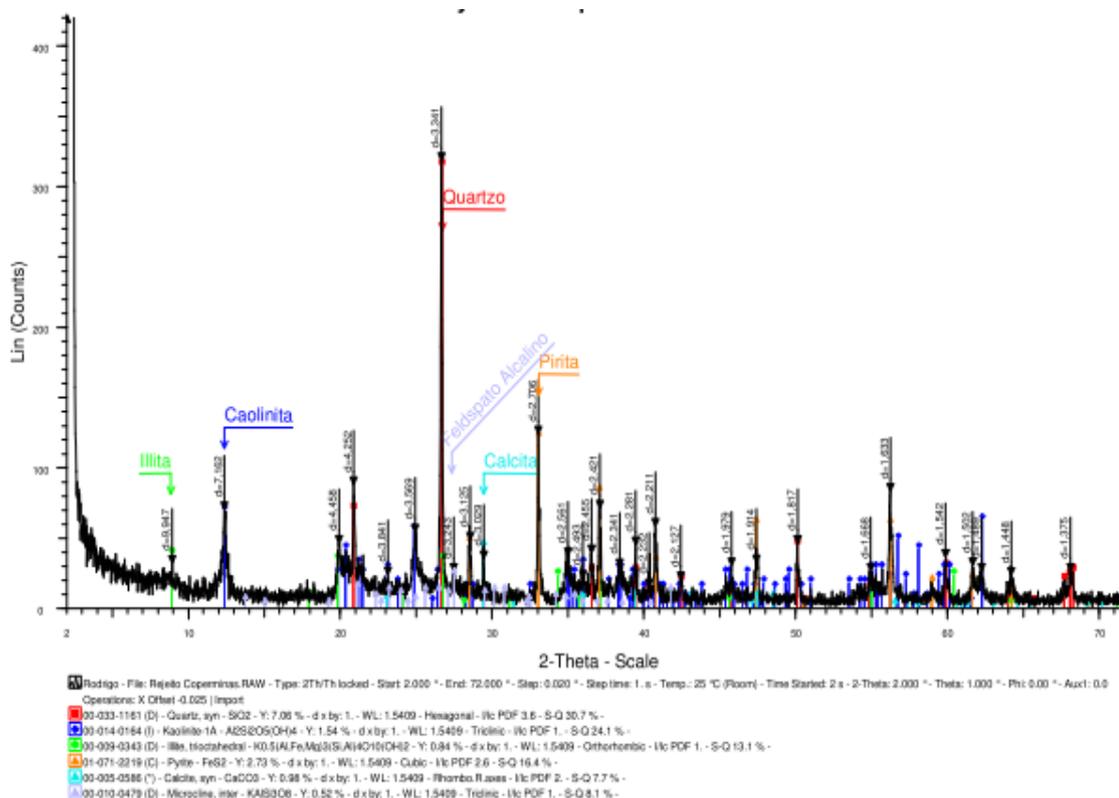


Figura 17 - Difratograma de raios X da amostra do rejeito de carvão

A complexidade da composição mineralógica da escória é em função das reações que podem ocorrer entre os diversos constituintes utilizados no processo de obtenção do aço. A Figura 18 mostra o difratograma de raios X da EAE-FP com quinze dias de armazenamento. Os picos mais intensos são atribuídos a gehlenita - $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, marwinita - $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$, óxido de cálcio – CaO , magnetita – Fe_3O_4 , wustita – FeO e periclásio – MgO . Estes resultados permitem caracterizar a escória como básica. Conforme os autores Batagin e Esper (1988), as

melilitas (akermanita e gehlenita) e a marwinita são características de escórias básicas assim como a wollastonita e a anortita são características das escórias ácidas.

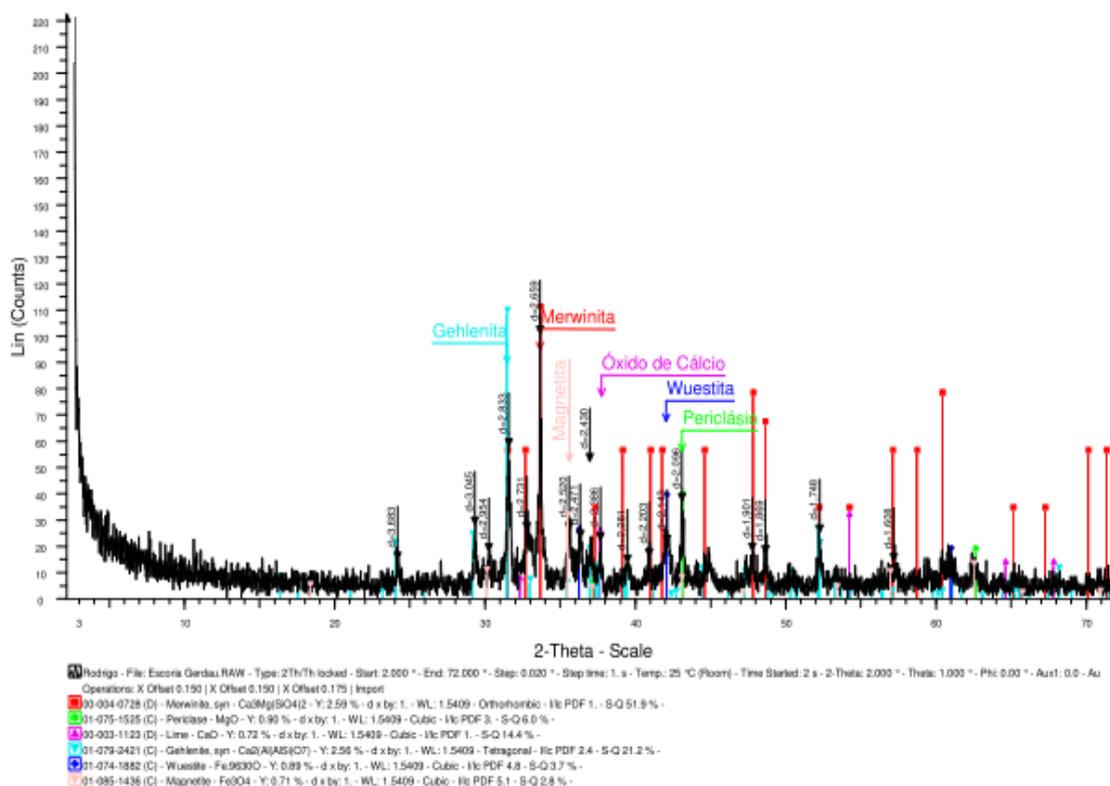


Figura 18 - Difratoograma de raios X da amostra de escória de aciaria elétrica do forno panela

4.1.6 Ensaios de expansibilidade

A Figura 19 apresenta os resultados dos ensaios de expansibilidade das amostras de rejeito de carvão e escória de aciaria elétrica do forno panela, além dos resultados das misturas de rejeito de carvão com escória nas proporções: RC:EAE-FP 10:2; RC:EAE-FP 10:4; RC:EAE-FP 10:6; RC:EAE-FP 10:8; RC:EAE-FP 10:10 e RC:EAE-FP 10:15. A amostra de RC puro apresentou expansão vertical mínima, enquanto que a EAE-FP expandiu, com um valor acumulado de 0,6%. As amostras com mistura RC:EAE-FP 10:6; RC:EAE-FP 10:8 e RC:EAE-FP 10:10 chegaram no final do experimento com uma expansão acumulada em torno de 0,8%. A maior expansão ocorreu na relação RC:EAE-FP 10:15, com um valor de 2,9% de expansão acumulada em 154 dias.

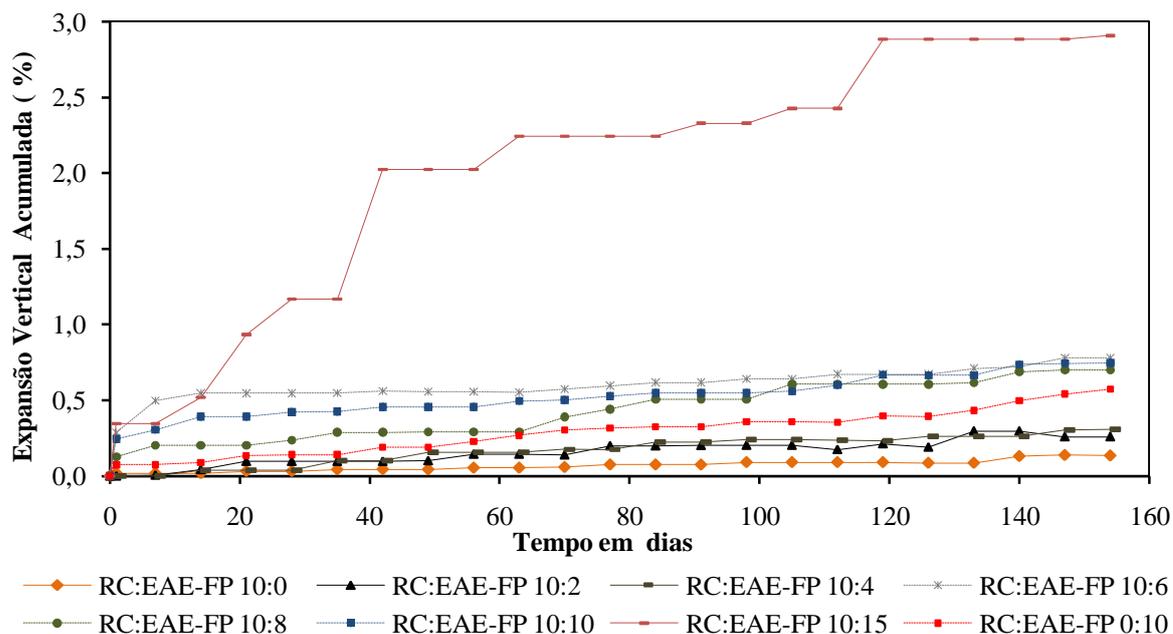


Figura 19 - Relação da expansão vertical versus tempo de cura para as amostras de rejeito de carvão (RC) e escória de aciaria elétrica do forno panela (EAE-FP) nas proporções de rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela: RC:EAE-FP 10:0; RC:EAE-FP 10:2; RC:EAE-FP 10:4; RC:EAE-FP 10:6; RC:EAE-FP 10:8; RC:EAE-FP 10:10; RC:EAE-FP 10:15 e RC:EAE-FP 0:10

Do ponto de vista de expansibilidade, verificou-se a expansão vertical foi menor no experimento com apenas EAE-FP do que nas misturas de RC com EAE-FP. Além disto, constatou-se que os valores de expansão vertical foram baixos. Contudo, visualmente constatou-se a cimentação do material, indicando que grande parte da expansão foi dirigida para o preenchimento das cavidades vazias existentes entre os grãos. Vale salientar que esta característica de expansibilidade da escória deve-se às reações químicas dos óxidos presentes na escória, em especial CaO e MgO.

4.2 RESULTADOS DOS ENSAIOS ESTÁTICOS

4.2.1 Potencial hidrogeniônico - pH em pasta

Os resultados do potencial hidrogeniônico da pasta estão apresentados na Tabela 17. Inicialmente foi medido o pH da água destilada usada na análise, o resultado obtido foi de 6,3.

O resultado do pH da pasta referente ao rejeito de carvão indica a tendência em gerar ácido, uma vez que o pH foi determinado em 5,3. Enquanto que a escória de aciaria elétrica do forno panela apresenta uma alta alcalinidade, com pH de 11,7.

Tabela 17 – Resultado do pH da água destilada e pH em pasta do rejeito de carvão (RC) e da escória de aciaria elétrica do forno panela (EAE-FP)

Parâmetro	Água destilada	RC	EAE - FP
pH em pasta	6,3	5,3	11,7

4.2.2 Método de contabilização de ácidos e bases: ABA tradicional e ABA modificado

O teste Fizz, realizado por meio da classificação do som efervescente produzido, apresentou resultados de “nenhum” para a amostra de RC. A ausência do som no teste Fizz mostra, de forma qualitativa, que não há minerais consumidores de ácido (por exemplo, óxidos e carbonatos de Ca e Mg). Para o caso da amostra de EAE-FP, a constatação de um som “moderado” indica a existência de minerais consumidores de ácido.

Os ensaios estáticos contabilizam minerais potencialmente geradores de acidez e os minerais potencialmente consumidores de acidez presentes nas amostras de RC e de EAE-FP. A Tabela 18 apresenta os resultados do potencial de acidez (AP), do potencial de neutralização (NP), potencial de neutralização líquido (NNP) e razão do potencial de neutralização (NPR) pelo método ABA tradicional e ABA modificado.

Tabela 18 - Resultados de ensaios estáticos pelo método de contabilização de ácidos e bases tradicional e modificado para o rejeito de carvão (RC) e para escória de aciaria elétrica do forno panela (EAE-FP)

Parâmetro	RC		EAE-FP	
	ABA tradicional	ABA modificado	ABA tradicional	ABA modificado
AP (kg CaCO ₃ t ⁻¹)	331,2	295,0	0,9	0,0
NP (kg CaCO ₃ t ⁻¹)	6,8	7,1	353,1	358,2
NNP (kg CaCO ₃ t ⁻¹)	- 324,4	-287,8	352,1	358,2
NPR	0,02	0,02	364,0	-
Geração de DAM	Sim	Sim	Não	Não

As amostras de RC apresentam AP de 331,2 e 295,0 kg CaCO₃ t⁻¹ e valores de NP de 6,8 e 7,1 kg CaCO₃ t⁻¹ pelo método ABA tradicional e ABA modificado, respectivamente. Os valores de NNP e NPR para o rejeito de carvão obtido pelo método ABA tradicional foram -324,4 kg CaCO₃ t⁻¹ e 0,02 respectivamente e os valores NNP e NPR obtidos pelo método ABA modificado foram -287,85 kg CaCO₃ t⁻¹ e 0,02, respectivamente. Como os valores de NNP para o RC foram menor que -20 e os valores de NPR menores que 1, há indicação que o material é gerador de DAM na presença de ar e água (KONTOPOULOS, 1998). Esses resultados estão na mesma faixa de valores encontrados em estudos anteriores realizados com rejeito de carvão do Estado de Santa Catarina, cujos valores do NNP variam entre -250 a -500 kg CaCO₃ t⁻¹ (INDÚSTRIA CARBONÍFERA RIO DESERTO, 2004; LILGE et al, 2005; MENEZES, 2009).

O valor do NP da amostra de EAE-FP é de 353,1 kg CaCO₃ t⁻¹ pelo método ABA tradicional e de 358,2 kg CaCO₃ t⁻¹ pelo método ABA modificado. O NNP foi calculado como de 352,1 e 358,2 kg CaCO₃ t⁻¹ pelo método ABA tradicional e ABA modificado, respectivamente. O valor do NNP da EAE-FP em ambos os métodos foi maior que +20 e a razão NPR maior que 1 (KONTOPOULOS, 1998). Pode-se então afirmar que a EAE-FP não é geradora de DAM, pelo contrário, apresenta uma alta concentração de minerais neutralizadores de acidez.

Com base nos resultados dos métodos estáticos de contabilização de ácidos e bases, a neutralização teórica dos materiais ocorreria em proporções mássicas de aproximadamente de RC:EAE-FP de 1:0,92 pelo método ABA tradicional e de 1:0,8 pelo método ABA modificado. Como a massa específica dos materiais é semelhante, em termos práticos, esse valor de mistura pode ser arredondado para uma proporção de RC:EAE-FP de 1:1 ou 10:10, tanto em massa como em volume.

Assim, a EAE-FP apresenta características promissoras para ser empregada como um aditivo alcalino para minimizar a geração de DAM. Os valores elevados de NP são conferidos pelos teores de óxidos de cálcio e magnésio presentes na escória, conforme análise mineralógica (item 4.1.5). Ainda, é um material de difícil destinação, sendo muitas vezes descartados em aterros industriais.

Para a confirmação dos resultados dos estudos estáticos, foram realizados ensaios cinéticos em células úmidas.

4.3 RESULTADOS DO ENSAIO CINÉTICO EM CÉLULAS ÚMIDAS

Os ensaios cinéticos em células úmidas foram realizadas em 4 situações: uma célula contendo somente RC, uma contendo somente EAE-FP, uma com a relação RC:EAE-FP de 10:10 (teórica, obtida a partir dos dados dos ensaios estáticos) e outra com a relação RC:EAE-FP de 10:15 (assumindo um coeficiente de segurança de 1,5).

As Figuras de 20 a 33 apresentam os resultados dos ensaios cinéticos, com as medidas de vários parâmetros de qualidade da água durante as 80 semanas de monitoramento. Os parâmetros analisados foram: potencial hidrogeniônico, potencial redox, acidez, alcalinidade total, metais (alumínio, cálcio, chumbo, cromo, cobre, ferro, manganês, níquel e zinco) e sulfato.

4.3.1 Potencial hidrogeniônico no lixiviado

A Figura 20 mostra os resultados referentes ao potencial hidrogeniônico - pH da água lixiviada. A água lixiviada da célula contendo somente RC é ácida. Os valores de pH iniciais estão em torno de 3,3 e decrescendo com o decorrer do tempo. Chegam ao final do experimento na faixa de 2,0 a 1,5.

O pH da água lixiviada da célula contendo somente EAE-FP apresentou valores iniciais elevados, pH em torno de 11,0. Esses valores decrescem substancialmente durante o decorrer do experimento, chegando ao final com valores próximos a 6,0. Pode-se afirmar que, com o passar do tempo, vai esgotando a alcalinidade do material.

Na célula contendo a mistura dos materiais na proporção RC:EAE-FP 10:10 os valores foram inicialmente alcalinos, ficando na faixa de 9,0 a 6,0. Com o passar do tempo, a água lixiviada apresentou-se neutra. Comportamento similar foi observado na célula com RC:EAE-FP de 10:15.

Conclui-se com base nas análises do pH do lixiviado das células úmidas durante as 80 semanas de ensaio cinético, que o RC gera DAM, pois seu pH foi baixo em todas as análises. A EAE-FP é alcalina, pois seu pH foi elevado. As misturas de RC com EAE-FP nas proporções de RC:EAE-FP 0:10 e 10:15 foram efetivas na melhoria das condições de pH, com a maioria dos valores dentro da faixa de 5,0 a 9,0 estabelecida pela Resolução CONAMA

430 (2011) para o lançamento de efluentes para corpo receptores.

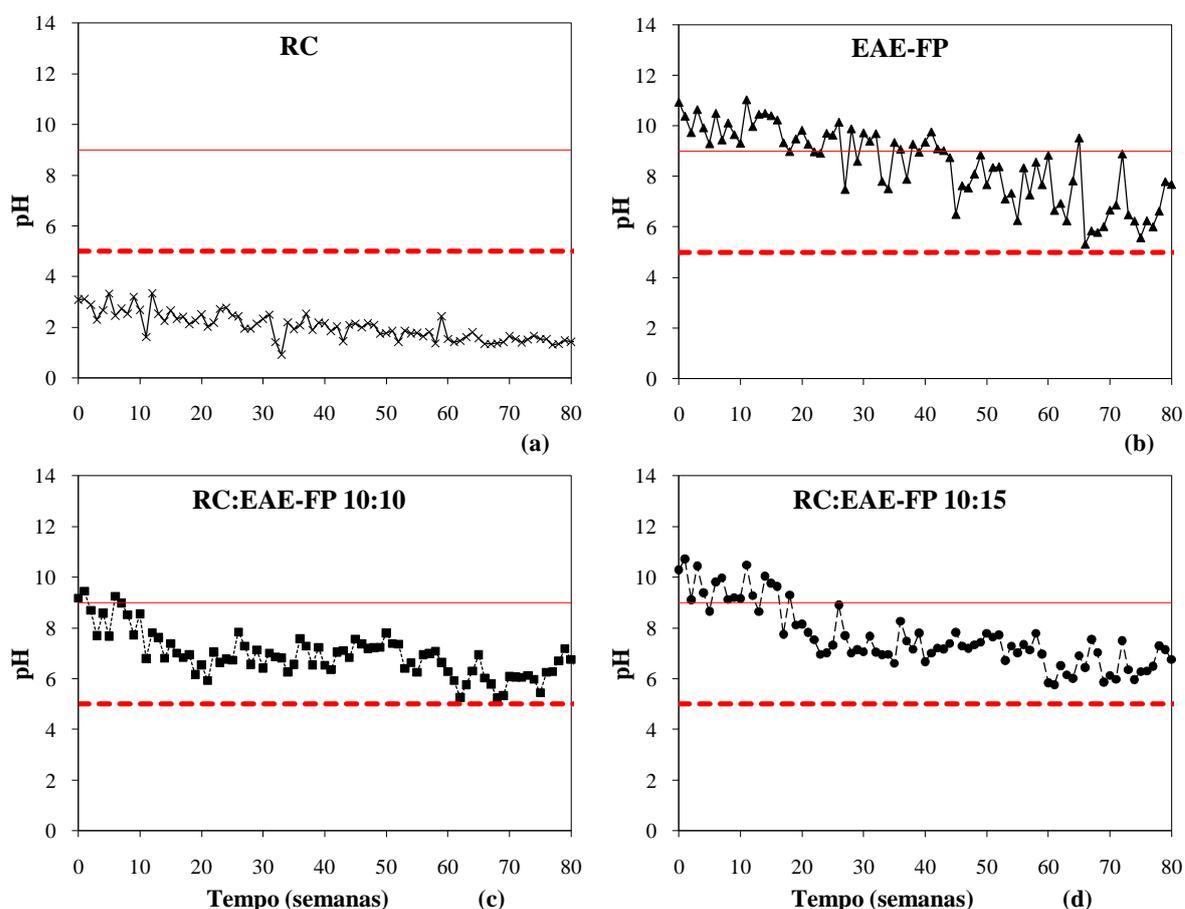


Figura 20 - Valores de pH nos lixiviados das células úmidas com rejeito de carvão – RC (a), escória de aciaria elétrica do forno panela – EAE-FP (b), rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:10 – RC:EAE-FP 10:10 (c), rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:15 – RC:EAE-FP 10:15 (d), valor mínimo (---) e máximo (—) permitido pela CONAMA 430 (2011) para lançamento de efluente

4.3.2 Potencial redox no lixiviado

A Figura 21 apresenta os resultados do potencial redox. A água de lixiviação proveniente da célula contendo apenas RC permaneceu com valores elevados durante todo o experimento, com valores entre 862 a 613 mV, demonstrando uma condição altamente oxidante que favorece a degradação de sulfetos. De acordo com Mend Program (1991), valores de potencial redox superiores a 450 mV e de pH inferiores a 3,5 indicam um ambiente oxidante, influenciado pela presença da bactéria *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Valores de potencial redox superiores a 500 mV promovem a oxidação do íon Fe^{+2} , que oxidação da

pirita. Isso é confirmado pelas concentrações elevadas de sulfato, acidez e ferro nos lixiviados da célula com RC durante todo o experimento.

Os valores do potencial redox do lixiviado da célula com EAE-FP são menores que os valores do lixiviado do RC, com variação na faixa de 312 a 605 mV da semana zero a semana 80, indicando que as condições de oxidação nesta célula são inferiores a da célula com RC.

As águas lixiviadas da célula contendo a mistura RC:EAE-FP 10:10 tiveram variações, com valores mínimos de 208 mV e máximos chegando a 592 mV. Na proporção de RC:EAE-FP de 10:15 as variações foram menores, de 290 a 533 mV.

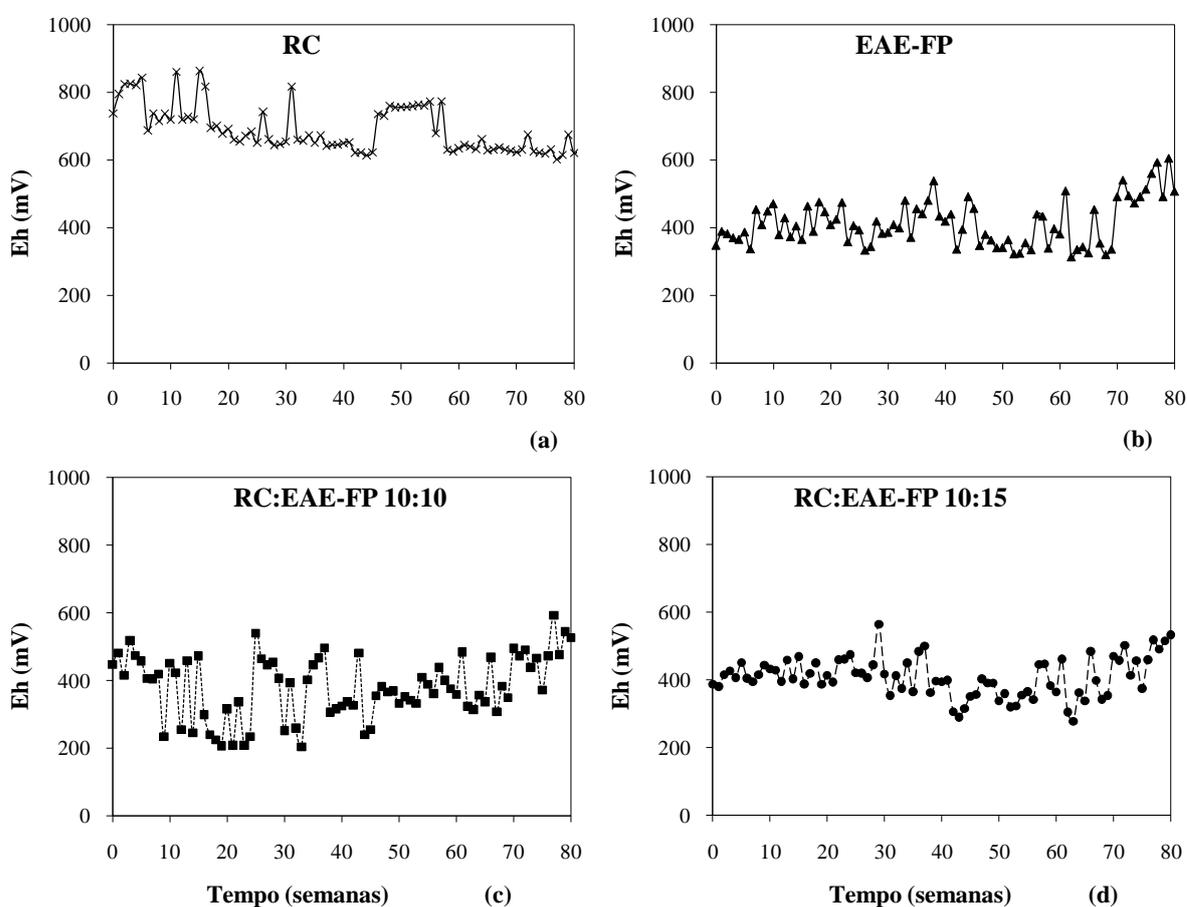


Figura 21 - Valores de potencial redox nos lixiviados das células úmidas com rejeito de carvão – RC (a), escória de aciaria elétrica do forno panela – EAE-FP (b), rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:10 – RC:EAE-FP 10:10 (c) e rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:15 – RC:EAE-FP 10:15 (d)

Conforme observado por Domenico e Schwartz (1990), o potencial redox está relacionado com a capacidade de redução e oxidação e com a presença de íons dissolvidos na

água de lixiviação. Quanto maior for a quantidade de íons dissolvidos no lixiviado, maior será os valores do potencial redox. O lixiviado da célula de RC foi o que apresentou os maiores valores de potencial redox, logo é a célula que apresenta maior oxidação. Nas células com mistura dos materiais, tanto na proporção de RC:EAE-FP 10:10 quanto na proporção de RC:EAE-FP 10:15, os valores do potencial redox foram menores, mostrando que o processo de oxidação da pirita foi reduzido

4.3.3 Acidez no lixiviado

A acidez é um importante parâmetro no que diz respeito à produção/geração de drenagem ácida de mineração. Analisando o gráfico da célula com RC (Figura 22) observa-se uma elevada acidez no lixiviado do RC até cerca da metade do experimento, após a acidez do lixiviado decaiu. A hipótese formulada para a origem desta acidez está relacionada às características da amostra, seu alto teor de enxofre pirítico (9,4%), que, por sua vez, poderia estar liberando íons sulfetos ou outros íons metálicos ao meio, de forma a contribuir diretamente para a geração de acidez, além dos resultados comprovados pelas análises de baixos valores de pH e elevados valores de potencial redox.

Os valores da acidez da água de lixiviação da célula contendo EAE-FP foi nula em todas as leituras. Isto ocorreu em função do pH elevado e da composição química da escória.

Os valores de acidez da análise do lixiviado das células com as misturas de RC:EAE-FP 10:10 e 10:15 foram reduzidos em todas as análises realizadas dos lixiviados. Sendo que o lixiviado da proporção RC:EAE-FP 10:15 os valores foram inferiores aos encontrados no lixiviado da proporção de RC:EAE-FP 10:10 (exceção para a semana zero que ficou com valores levemente superior). Levando em conta somente os resultados de acidez dos lixiviados das células com a mistura dos materiais, pode-se perceber que ambas as misturas são eficientes para diminuir a geração de acidez do RC. O potencial de neutralização da EAE-FP pode ser explicado pela sua composição mineralógica, os óxidos de cálcio, magnésio e silício, presentes na escória, os quais desempenham um importante papel na neutralização de ácidos. Em meio ácido, a reação de neutralização é mais rápida do que em meio básico, e o potencial de neutralização da escória elevado, em função da dissolução dos minerais presentes na escória (YONG et al, 1992).

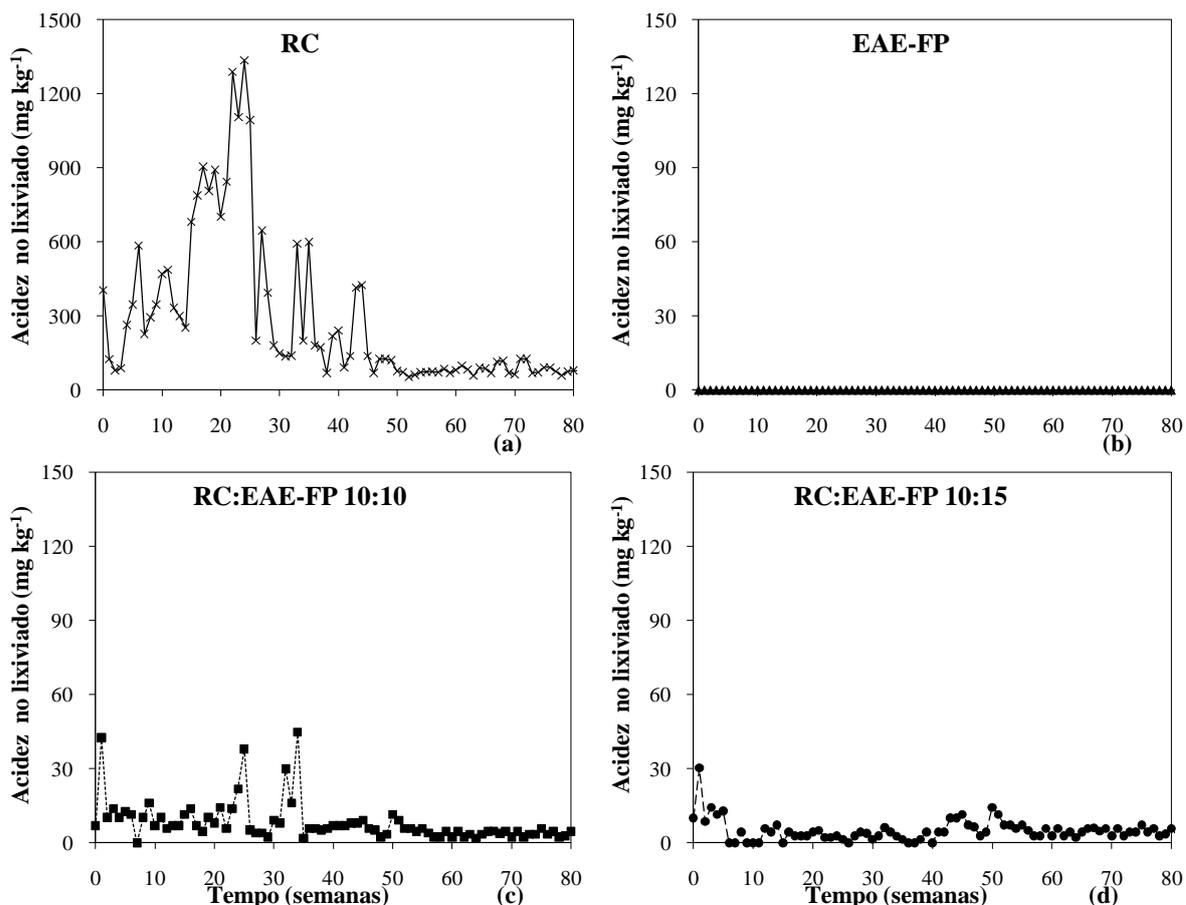


Figura 22 - Valores de acidez extraídos do rejeito de carvão nas análises dos lixiviados das células úmidas com rejeito de carvão – RC (a), escória de aciaria elétrica do forno panela – EAE-FP (b), rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:10 – RC:EAE-FP 10:10 (c) e rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:15 – RC:EAE-FP 10:15 (d)

4.3.4 Alcalinidade total no lixiviado

A Figura 23 apresenta os resultados da alcalinidade total. A análise da alcalinidade total do lixiviado da célula contendo apenas RC foi nula em todas as semanas de ensaio cinético. Este resultado está condizente com os resultados da análise do pH do lixiviado desta mesma célula que foram ácidos durante o experimento.

Enquanto no lixiviado da célula com EAE-FP ocorreu a extração de alcalinidade total durante todas as semanas de análise. Desta forma, o caráter alcalino verificado pelas análises do lixiviado da EAE-FP mostrou-se evidente pelos valores elevados de alcalinidade lixiviados e pelo pH elevado que se manteve durante o ensaio (Figura 20).

Na célula com a proporção RC:EAE-FP 10:10, os valores máximos extraídos foram de

283,8 mg kg⁻¹ CaCO₃ e mínimos de 23,0 mg kg⁻¹ CaCO₃. Na célula com a mistura RC:EAE-FP 10:15, as maiores liberações de alcalinidade foram de 191,8 mg kg⁻¹ CaCO₃ e menores 14,4 mg kg⁻¹ CaCO₃. Segundo EPRI (1988), a alcalinidade depende do conteúdo de óxido de cálcio e os baixos valores de pH se devem à presença de ácido sulfúrico. Os óxidos alcalinos e alcalino-terrosos em excesso, com o tempo, reagem e neutralizam a acidez, provocando a elevação do pH. Este comportamento descrito por EPRI (1988) foi observado no lixiviado da célula contendo as proporções de RC:EAE-FP 10:10 e RC:EAE-FP 10:15.

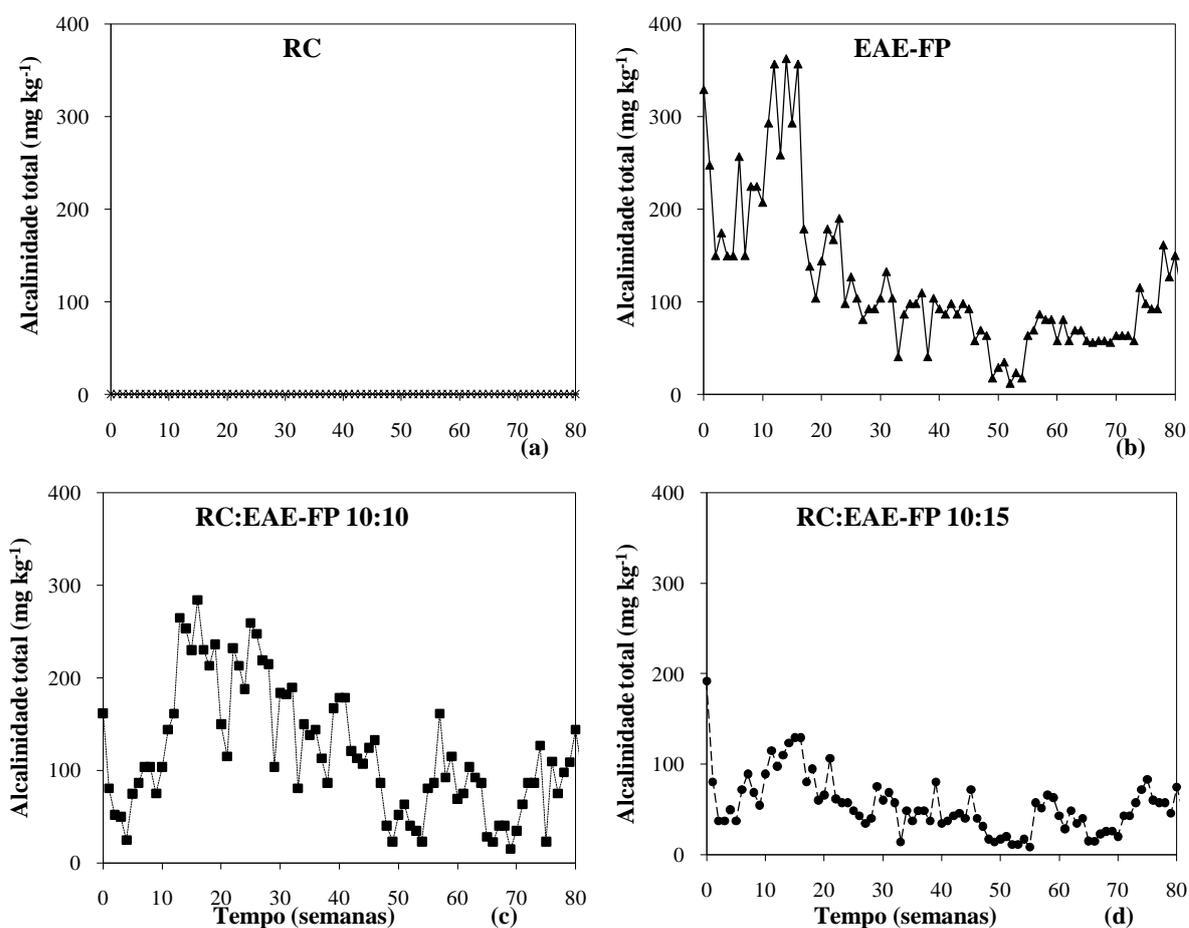


Figura 23 - Valores de alcalinidade total extraída da escória de aciaria elétrica do forno panela nos lixiviados das células úmidas com rejeito de carvão – RC (a), escória de aciaria elétrica do forno panela – EAE-FP (b), rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:10 – RC:EAE-FP 10:10 (c) e rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:15 – RC:EAE-FP 10:15 (d)

Comparando-se a liberação de alcalinidade da EAE-FP com a liberação de acidez do RC, conforme resultados da análise do lixiviado, a liberação de acidez do RC é superior a da alcalinidade pela EAE-FP em todos os ciclos analisados. Entretanto, quando estes materiais

foram misturados, na célula com a proporção de RC:EAE-FP 10:10 e 10:15 a liberação de alcalinidade no lixiviado foi superior a liberação de acidez nos lixiviados das mesmas células. Isto demonstra que a velocidade de reação da produção de alcalinidade da EAE-FP é superior à velocidade de produção de acidez do RC. Esse comportamento pode estar associado à cinética da reação de produção de acidez e liberação de alcalinidade que são diferentes, conforme observado por Lawrence e Marchant (1991 *apud* CAPANEMA; CIMINELLI, 2003).

4.3.5 Concentração de ferro no lixiviado

A Figura 24 apresenta os resultados da extração de ferro das células úmidas em função do tempo. A análise do lixiviado referente à célula com RC apresentou concentrações elevadas de ferro em todas as semanas de análises. As elevadas concentrações de ferro no lixiviado estão associadas à elevada acidez e ao pH inferior a 3,3, condições favoráveis para oxidação da pirita.

No lixiviado da célula com EAE-FP as quantidades de ferro na água drenada foi muito baixa, ficando abaixo de $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ durante as 80 semanas de ensaio cinético.

Na célula com a proporção de RC:EAE-FP 10:10 e 10:15, os valores lixiviado de ferro, em ambas as células, foram inferiores aos encontrados no lixiviado da célula com apenas RC.

Segundo estudos realizados por Potgieter-Vermaak et al (2006) em drenagens ácidas, a oxidação do ferro e sua remoção da DAM dependem muito do controle do pH no sistema de neutralização, onde baixos valores de pH, predomina a forma iônica Fe^{+2} sobre a Fe^{+3} . O Fe^{+3} é facilmente removido da drenagem ácida devido à sua baixa solubilidade e precipitação incipiente como hidróxido em pH 3. O Fe^{+2} também pode ser removido da solução como hidróxido, embora em valores de pH menores que 7,5 a precipitação seja lenta e incompleta. Embasado neste estudo, pode-se explicar a remoção do ferro nos lixiviados analisados da célula do RC com pH ácido, propiciando a remoção do ferro provavelmente na forma de Fe^{+3} , enquanto que nas demais células o pH estava em torno de 7 ou acima dificultando a remoção do ferro, provavelmente presente na forma Fe^{+2} , demonstrando que a adição de EAE-FP inibiu a oxidação da pirita durante as 80 semanas de experimentos.

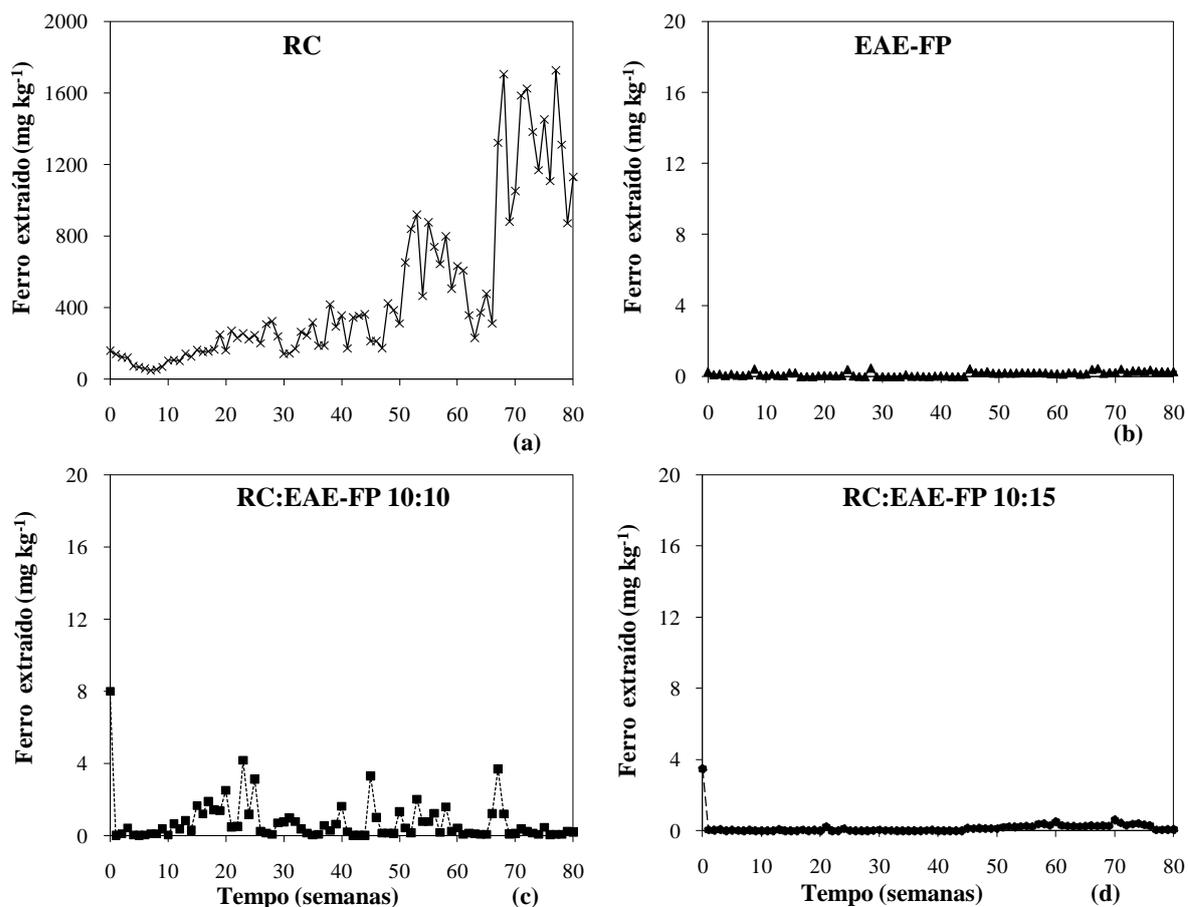


Figura 24 - Concentração de ferro extraída nos lixiviados das células úmidas com rejeito de carvão – RC (a), escória de aciaria elétrica do forno panela – EAE-FP (b), rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:10 – RC:EAE-FP 10:10 (c) e rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:15 - RC:EAE-FP 10:15 (d)

4.3.6 Concentração de alumínio no lixiviado

Os resultados da extração de alumínio estão apresentados na Figura 25. As maiores concentrações de alumínio foram no lixiviado da célula com RC. Enquanto que as quantidades extraídas de alumínio da célula com apenas EAE-FP ficaram inferiores a da célula com RC.

Em relação aos valores de concentração de alumínio no lixiviado da célula com a proporção de RC:EAE-FP 10:10 foram de 0,0 a 0,5 mg kg⁻¹ durante as 80 semanas de análise. Nas análises do lixiviado da célula com RC:EAE-FP 10:15, o comportamento foi similar ao lixiviado da célula RC:EAE-FP 10:10, mas as quantidades extraídas foram menores.

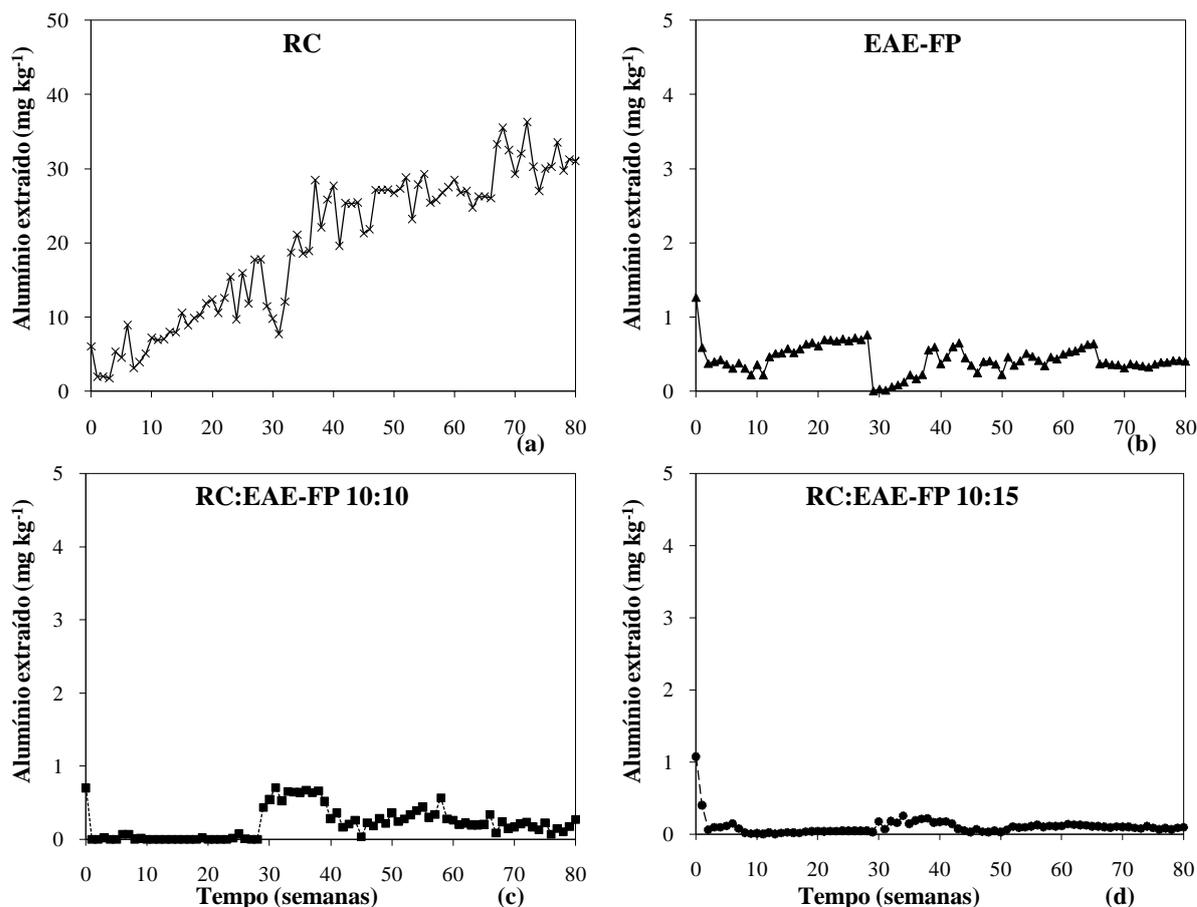


Figura 25 - Concentração de alumínio nos lixiviados das células úmidas com rejeito de carvão – RC (a), escória de aciaria elétrica do forno panela – EAE-FP (b), rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:10 – RC:EAE-FP 10:10 (c) e rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:15 - RC:EAE-FP 10:15 (d)

4.3.7 Concentração de manganês no lixiviado

Os resultados da análise de manganês da água lixiviada das células úmidas estão na Figura 26. As análises da água lixiviada da célula de RC apresentou extrações consideráveis do metal até a semana 28, após a lixiviação diminuiu.

A água de lixiviação analisada da célula com EAE-FP a lixiviação de manganês foi em quantidades muito pequenas abaixo de $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$ de EAE-FP, sendo que a partir da semana 29 não foram detectados traços do metal no lixiviado pelo método de análise utilizada.

Com relação à análise de manganês no lixiviado da mistura de RC:EAE-FP 10:10, as extrações de manganês ficaram em torno de $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$. As quantidades lixiviadas de manganês na célula com a mistura RC:EAE-FP 10:15, foram menores que na célula com a

proporção de RC:EAE-FP 10:10, sendo que na maioria das semanas foram inferiores a $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$.

Gazea et al (1996) relatam que em condições oxidantes, o Mn^{+2} deveria sofrer oxidação espontânea para Mn^{+3} ou Mn^{+4} e em seguida precipitar na forma de óxidos. Porém, isto requer elevada quantidade de energia, tornando lento o processo de oxidação deste metal, especialmente em pH menor que 8. De modo geral, o íon ferroso reduz a capacidade de oxidação do íon Mn^{+2} e a remoção significativa de manganês na drenagem ácida ocorrerá apenas quando as condições forem favoráveis para baixar a concentração de Fe^{+2} . Neste experimento a remoção de manganês provavelmente levará um longo período de tempo, pois apenas uma pequena quantidade de ferro foi lixiviado das células úmidas durante as 80 semanas de ensaio.

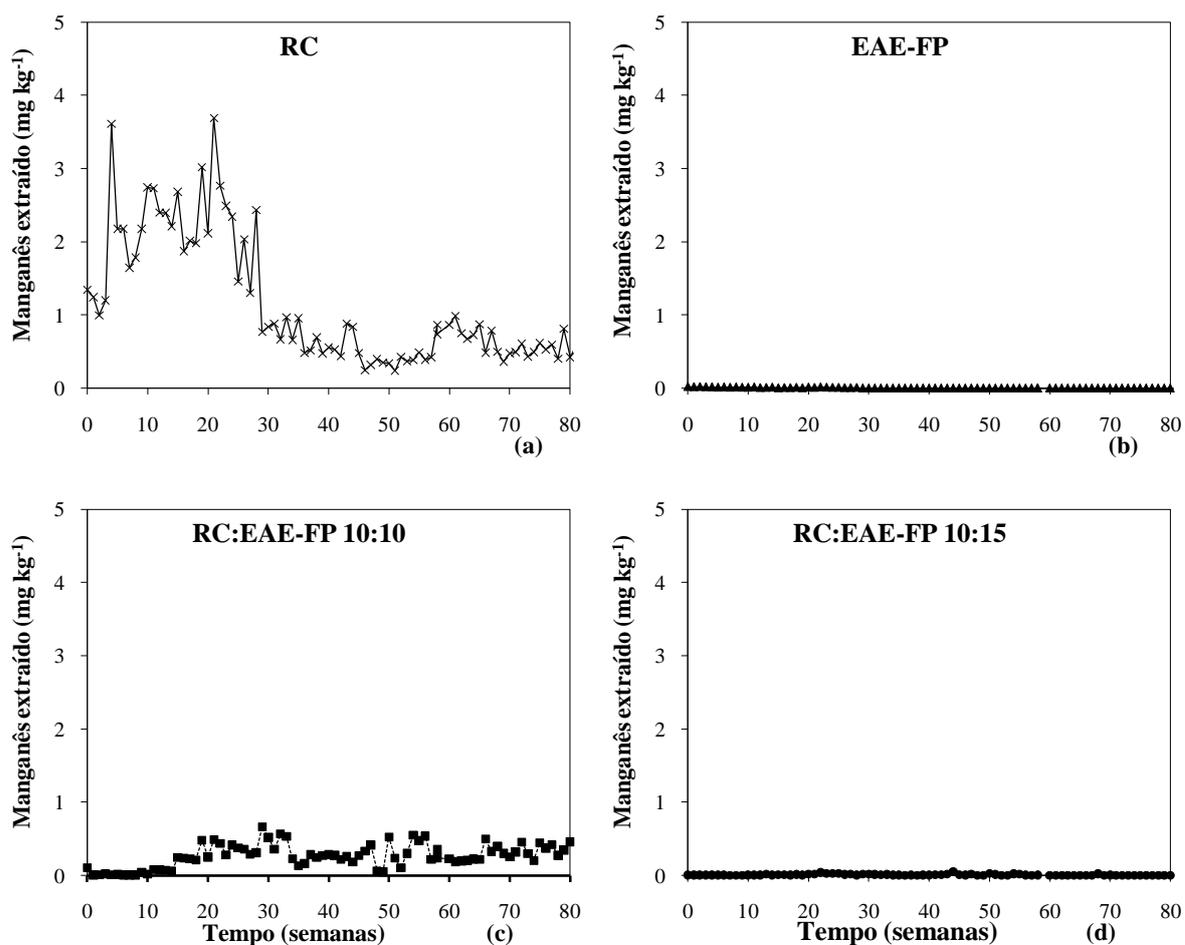


Figura 26 - Concentração de manganês nos lixiviados das células úmidas com rejeito de carvão – RC (a), escória de aciaria elétrica do forno panela – EAE-FP (b), rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:10 – RC:EAE-FP 10:10 (c) e rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:15 – RC:EAE-FP 10:15 (d)

4.3.8 Concentração de zinco no lixiviado

Na Figura 27, estão os resultados das quantidades de zinco nos lixiviados das células úmidas. As concentrações de zinco na água drenada da célula com RC durante as 80 semanas de ensaios ficaram abaixo de $3,0 \text{ mg kg}^{-1}$ de RC.

As quantidades de zinco lixiviadas na célula com EAE-FP foram inferiores as extraídas da célula com rejeito de carvão, com valores extraídos abaixo de $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$.

As concentrações de zinco nos lixiviados das células com a mistura dos materiais na proporção RC:EAE-FP 10:10 e 10:15 foram baixas ($< 0,1 \text{ mg kg}^{-1}$). Observou-se que no lixiviado da célula com a proporção RC:EAE-FP 10:15 os valores lixiviados foram semelhante ao da proporção RC:EAE-FP 10:10.

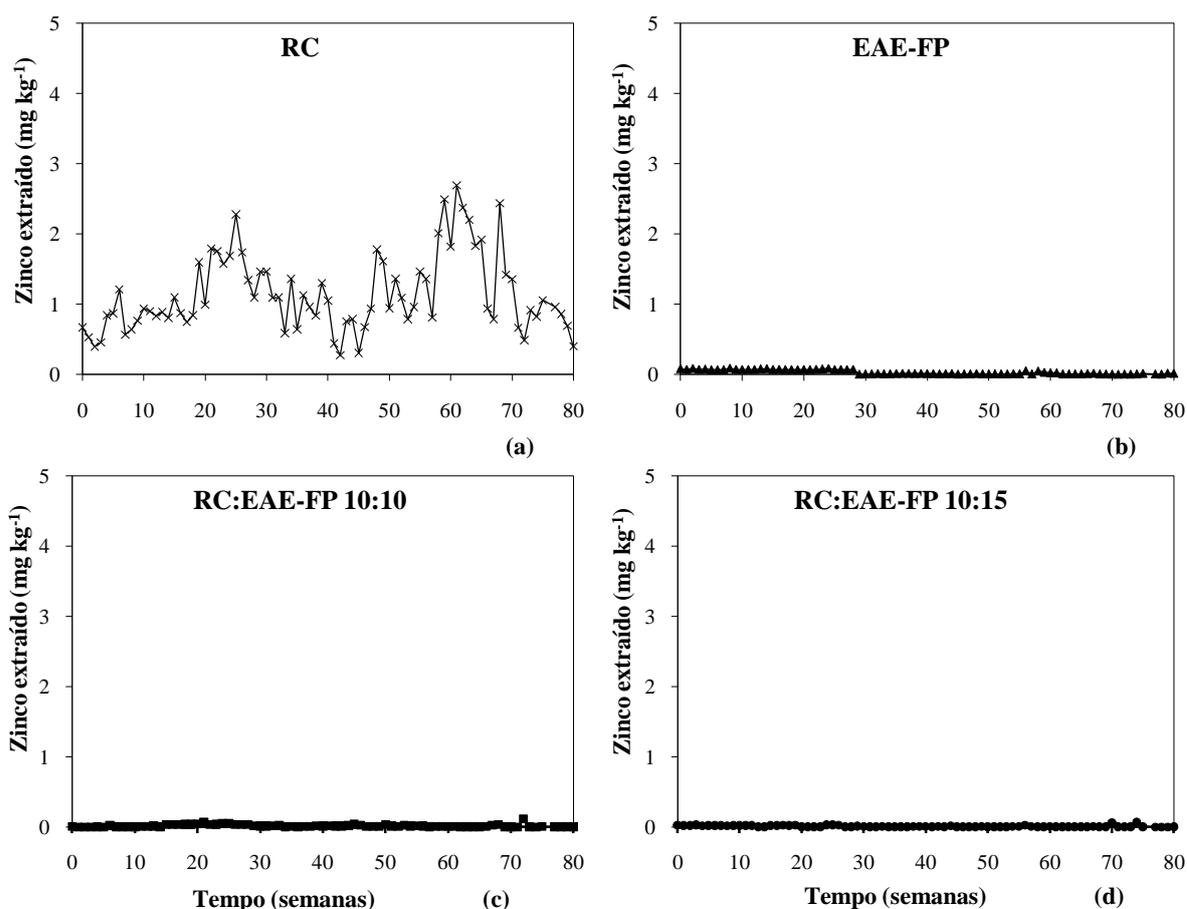


Figura 27 - Concentração de zinco nos lixiviados das células úmidas com rejeito de carvão – RC (a), escória de aciaria elétrica do forno panela – EAE-FP (b), rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:10 – RC:EAE-FP 10:10 (c) e rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:15 – RC:EAE-FP 10:15 (d)

4.3.9 Concentração de cobre no lixiviado

As quantidades de cobre no lixiviado das células úmidas estão apresentadas na Figura 28. As quantidades de cobre no lixiviado da célula com RC foram baixas durante todas as análises. Com relação aos resultados das análises do lixiviado da célula com somente EAE-FP os valores foram inferiores aos encontrados no lixiviado da célula com RC.

Similarmente com o que ocorreu com o lixiviado da célula com a mistura de rejeito de carvão com escória RC:EAE-FP 10:10, observou-se também para a mistura RC:EAE-FP 10:15, com baixa concentração de cobre no lixiviado, muito próximo a $0,0 \text{ mg kg}^{-1}$ até a semana 57, nas demais análises ficaram próximo a $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$. Estes resultados refletem a baixa solubilidade do cobre em ambientes neutros e alcalinos. Talvez isto tenha ocorrido pelo fato do cobre encontrar-se associado à fase redutível.

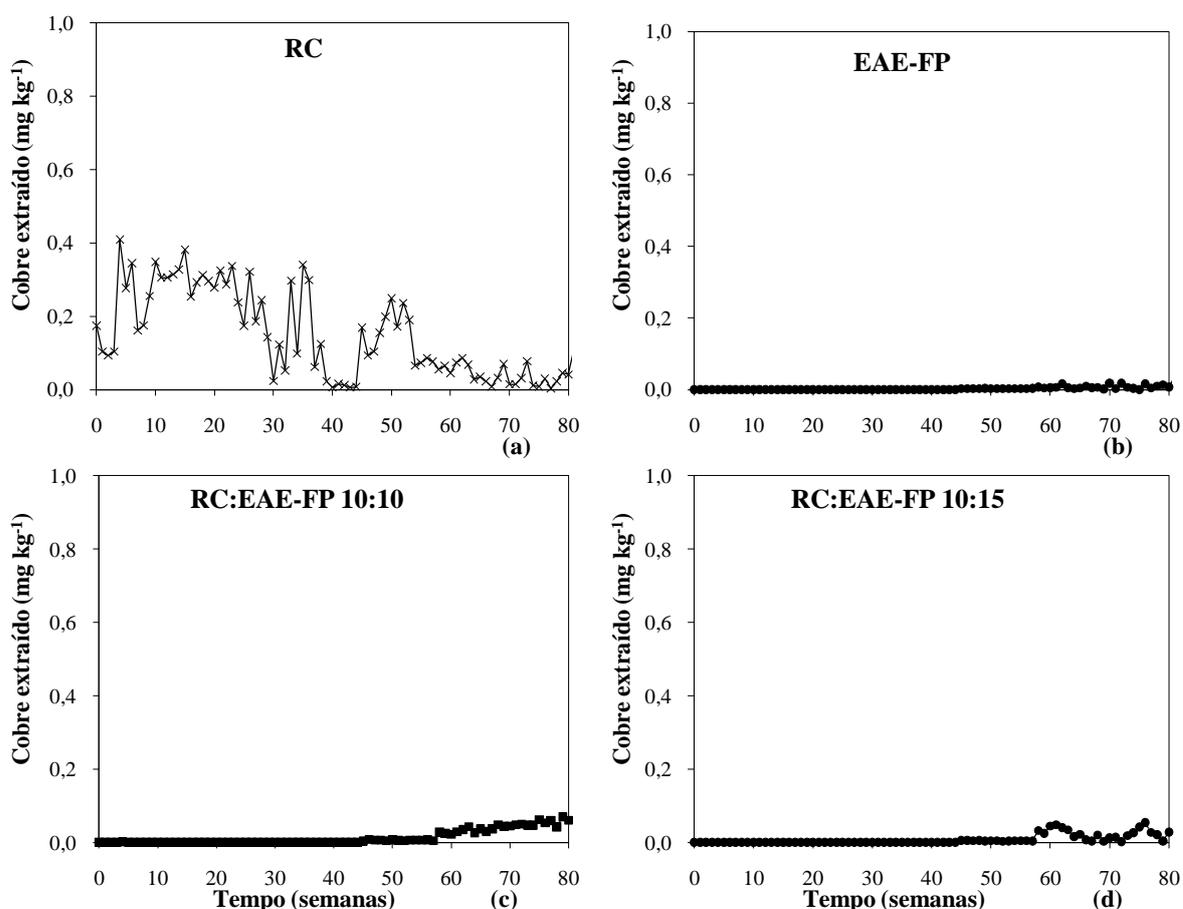


Figura 28 - Concentração de cobre nos lixiviados das células úmidas com rejeito de carvão – RC (a), escória de aciaria elétrica do forno panela – EAE-FP (b), rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:10 – RC:EAE-FP 10:10 (c) e rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:15 – RC:EAE-FP 10:15 (d)

4.3.10 Concentração de chumbo no lixiviado

A Figura 29 apresenta os resultados obtidos da extração de chumbo presente na água drenada do ensaio cinético. O lixiviado da célula com RC apresentou as maiores concentrações de chumbo, dentre os lixiviados analisados. Podendo estar associado ao pH ácido desta célula, sabe-se que o chumbo é solúvel nestas condições.

O lixiviado da célula com EAE-FP as quantidades de chumbo lixiviados semanalmente foram baixas, inferiores as lixiviadas pela célula com rejeito de carvão. A presença de chumbo no lixiviado analisado semanalmente das células com a mistura de materiais RC:EAE-FP 10:10 e 10:15, apresentaram comportamento semelhante para ambos os lixiviados, sendo que as concentrações do metal no lixiviado foram na maioria da semana próximo a $0,0 \text{ mg kg}^{-1}$.

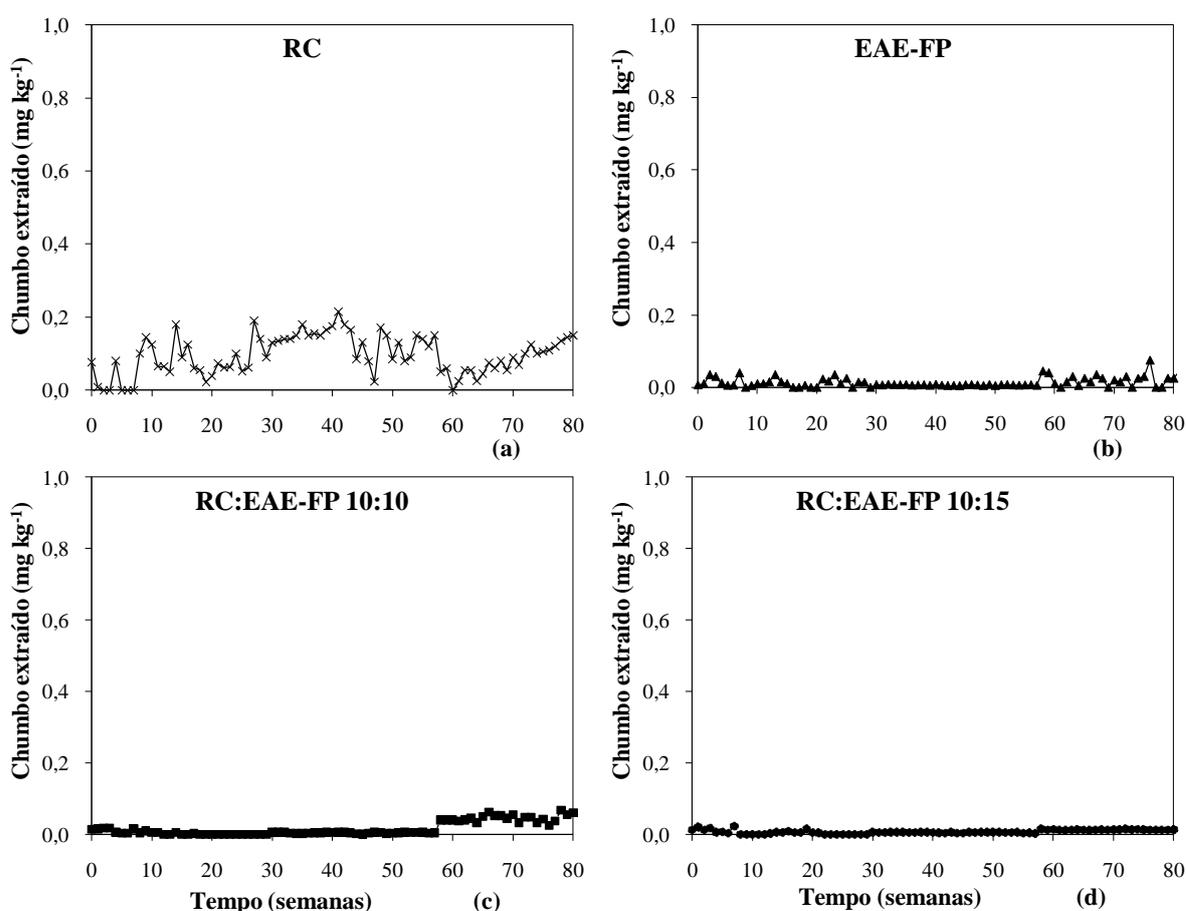


Figura 29 - Concentração de chumbo nos lixiviados das células úmidas com rejeito de carvão – RC (a), escória de aciaria elétrica do forno panela – EAE-FP (b), rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:10 – RC:EAE-FP 10:10 (c) e rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:15 – RC:EAE-FP 10:15 (d)

4.3.11 Concentração de níquel no lixiviado

Os resultados da análise de níquel da água lixiviada das células úmidas estão apresentados na Figura 30. Ocorreram extrações de níquel em quantidades consideráveis apenas no lixiviado passante na célula com RC. Enquanto que, as análises do lixiviado passante pela célula com EAE-FP, na maioria das semanas não foram encontrados traços do metal no lixiviado. As baixas concentrações de níquel foram observadas também no lixiviado da célula com rejeito de carvão e escória nas dosagens RC:EAE-FP 10:10 e 10:15.

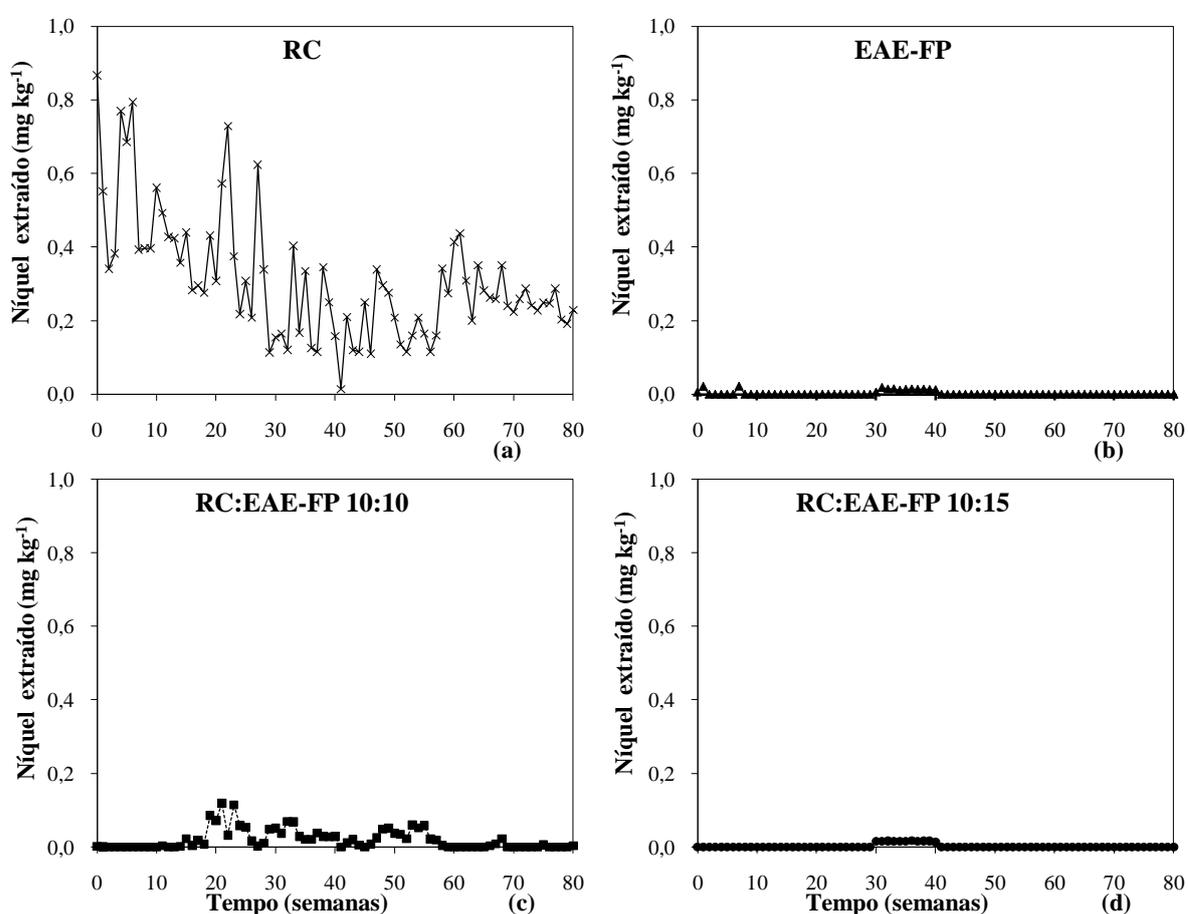


Figura 30 - Concentração de níquel nos lixiviados das células úmidas com rejeito de carvão – RC (a), escória de aciaria elétrica do forno panela – EAE-FP (b), rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:10 – RC:EAE-FP 10:10 (c) e rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:15 – RC:EAE-FP 10:15 (d)

4.3.12 Concentração de cromo no lixiviado

A análise do lixiviado com relação às quantidades de cromo está na Figura 31. Observou-se que no lixiviado da célula com apenas RC, as quantidades extraídas foram muito baixas durante todas as análises ($< 0,03 \text{ mg kg}^{-1}$).

As quantidades de cromo extraído da célula com apenas EAE-FP ficaram abaixo de $0,06 \text{ mg kg}^{-1}$ nas 80 semanas de ensaio. A extração de cromo foi superior na célula com EAE-FP do que na célula com RC. Isso pode ser explicado pela maior quantidade de cromo na EAE-FP, conforme resultados das análises iniciais (Tabela 15, item 4.1.3).

As quantidades lixiviadas de cromo da célula com RC:EAE-FP 10:10 ficaram entre $0,05$ a $0,23 \text{ mg kg}^{-1}$, durante o experimento. Com relação às análises realizadas nos lixiviados da célula RC:EAE-FP 10:15 a extração foi menor que na célula RC:EAE-FP 10:10, ficando com valores inferiores a $0,04 \text{ mg kg}^{-1}$. O cromo apresenta uma ampla gama de estado de oxidação, que pode variar de Cr^{+1} até Cr^{+6} , sendo que geralmente apresentam-se em dois estados de oxidação: trivalente (Cr^{+3}) e hexavalente (Cr^{+6}), nesta pesquisa não foram investigadas a forma que o cromo estava sendo extraído.

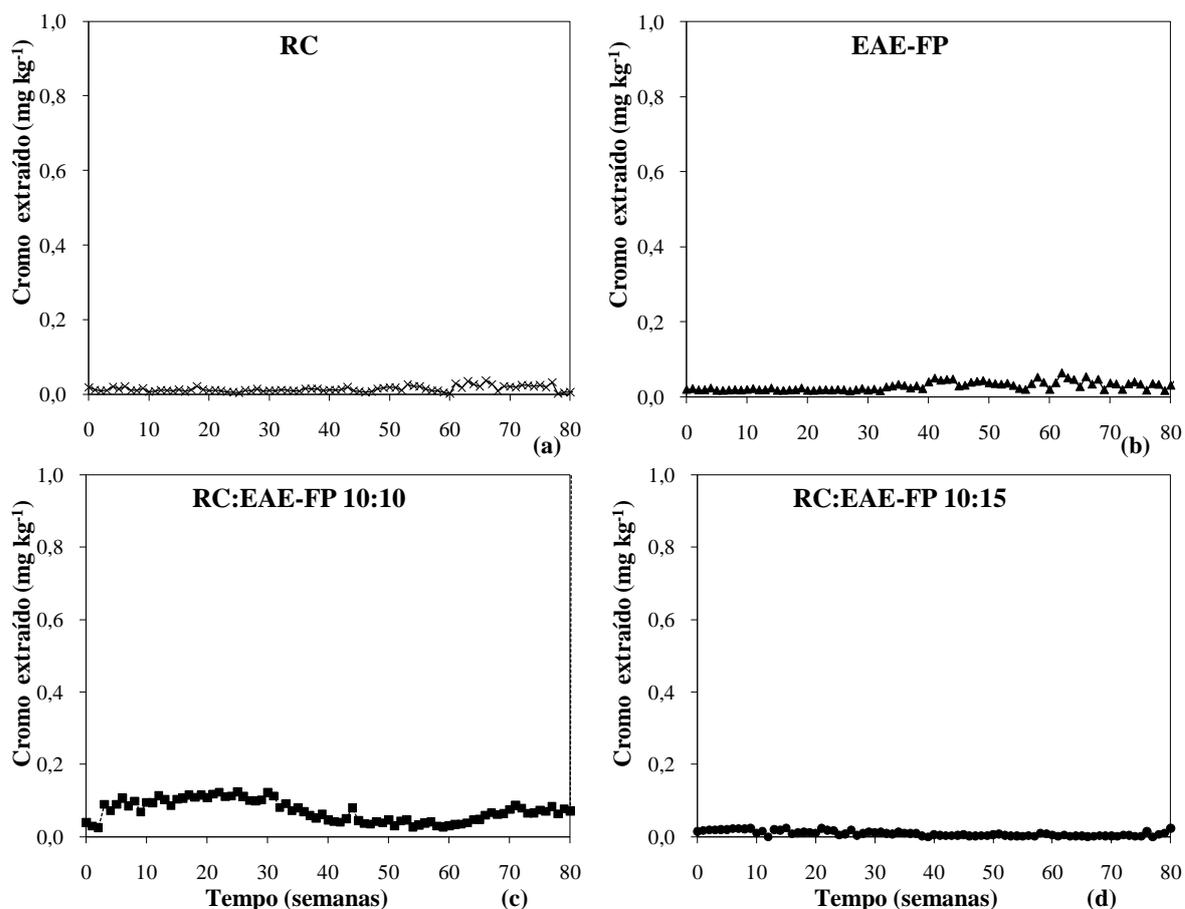


Figura 31 - Concentração de cromo nos lixiviados das células úmidas com rejeito de carvão – RC (a), escória de aciaria elétrica do forno panela – EAE-FP (b), rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:10 – RC:EAE-FP 10:10 (c) e rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:15 – RC:EAE-FP 10:15 (d)

4.3.13 Concentração de cálcio no lixiviado

A Figura 32 apresenta os resultados da concentração de cálcio no lixiviado dos ensaios cinéticos. Na célula com RC ocorreu a liberação de cálcio em todas as análises.

Os lixiviados das células com EAE-FP as quantidades de cálcio lixiviadas, foram baixas, observou-se que com o passar do tempo foram diminuindo gradativamente, chegando ao final do experimento em torno de 5 mg kg⁻¹.

As extrações de cálcio nos lixiviados passante pela célula com a mistura de RC com EAE-FP, observou-se que na célula com a proporção de RC:EAE-FP 10:10 as quantidades de cálcio foram maiores comparada com o lixiviado da célula na proporção RC:EAE-FP 10:15. Os resultados da concentração de cálcio analisados nos lixiviados passantes pelas células,

poderia estar relacionado o pH destes lixiviados, uma vez que o cálcio é solúvel em pH 8, meio em que encontra-se o lixiviado das células com as misturas.

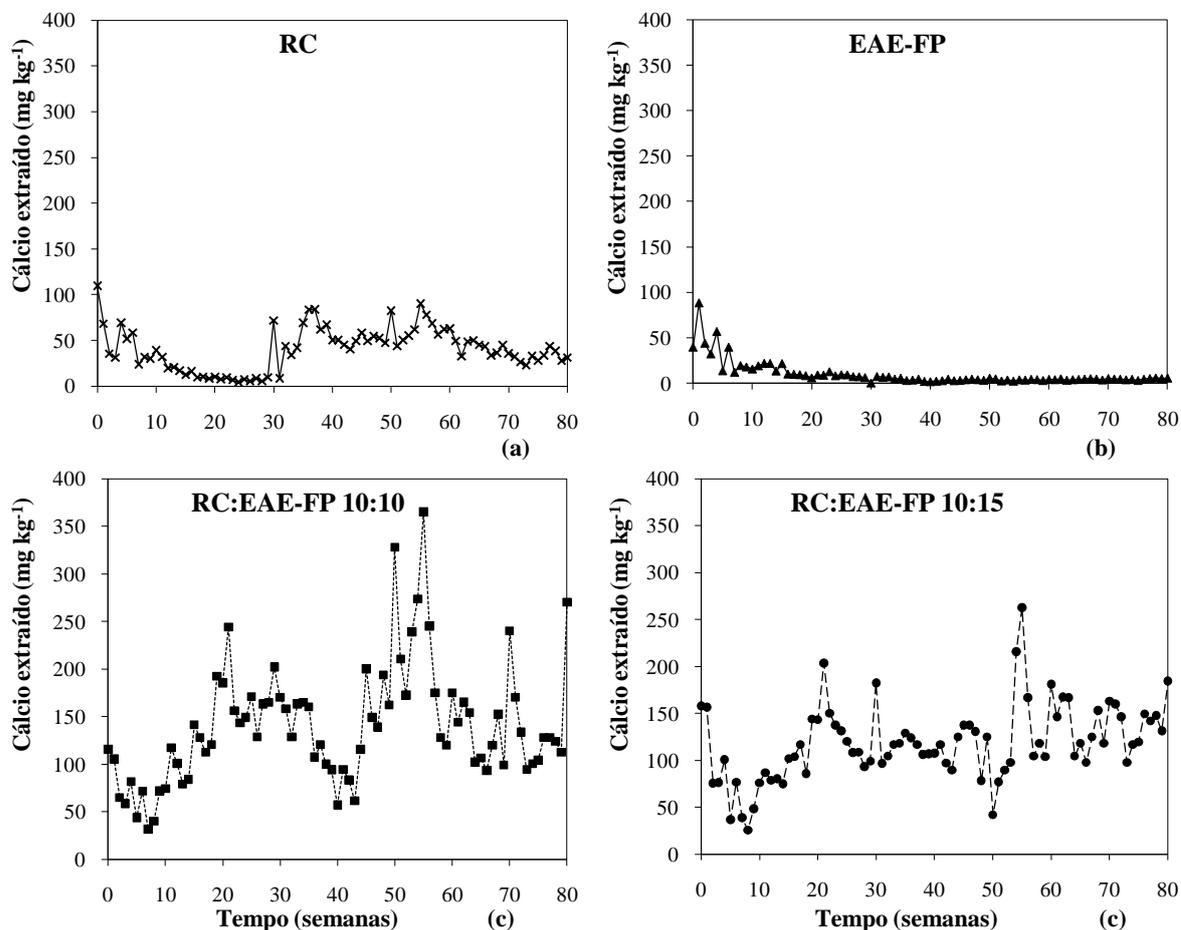


Figura 32 - Concentração de cálcio nos lixiviados das células úmidas com rejeito de carvão – RC (a), escória de aciaria elétrica do forno panela – EAE-FP (b), rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:10 – RC:EAE-FP 10:10 (c) e rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica na proporção 10:15 – RC:EAE-FP 10:15 (d)

4.3.14 Concentração de sulfato no lixiviado

A Figura 33 mostra os resultados referentes às análises da extração de sulfato no lixiviado das células úmidas. Nas alíquotas obtidas da célula com o rejeito de carvão a concentração de sulfato ficou na faixa de 1701,4 a 6254,0 mg kg⁻¹ de RC na maioria das semanas, sendo que em algumas semanas a concentração de sulfato dissolvido nos lixiviados em função do tempo, foi elevada com valores extraídos de 7368,0; 8639,1; 7310,9 e 8952,1 mg kg⁻¹ de RC, nesta ordem de ocorrência para as semanas: 51; 67; 71 e 74.

Os resultados obtidos da concentração de sulfato no lixiviado coletado da célula com EAE-FP apresentou baixa extração de sulfato, com extrações máxima na semana 28 de 325,6 e mínimas de 0,0 mg kg⁻¹ nas semanas 48 a 57; 74; 78 a 80, nas semanas seguintes ficou na faixa de 100 mg kg⁻¹. Com base no estudo realizado por Casas e Crecelius (1994) em ambientes ricos em ferro os sulfatos vão se precipitando como sulfetos de ferro (FeS e FeS₂), pode-se aferir os resultados da extração de sulfato ser maior no lixiviado da célula com rejeito de carvão e menor da célula com EAE-FP, pois o mesmo comportamento apresentou-se para o ferro, com maior extração de ferro para o rejeito de carvão e menor para a EAE-FP (Figura 24), mesmo as análises iniciais (Tabela 15) demonstrarem que a EAE-FP possui maior quantidade de ferro, mas as condições desta célula inibem a lixiviação do ferro e a formação de sulfato.

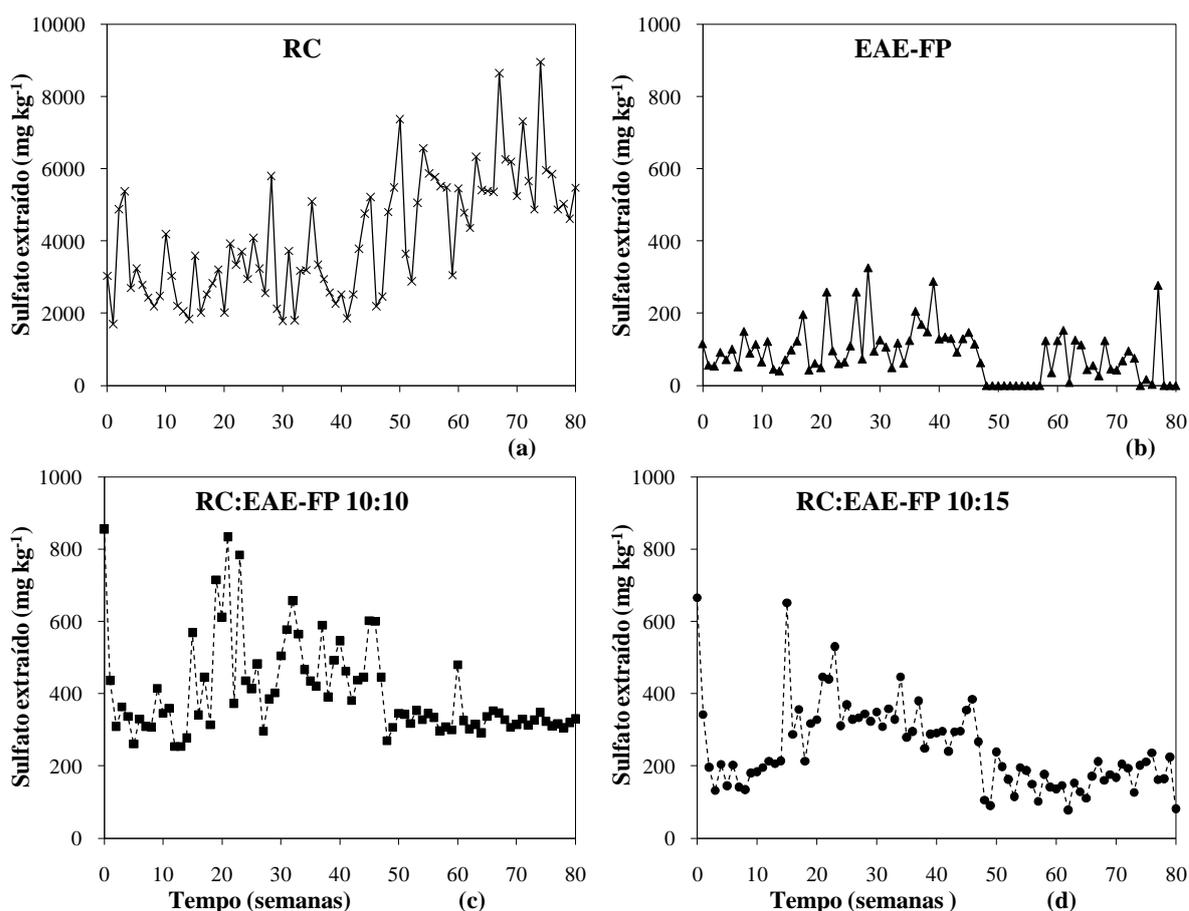


Figura 33 - Concentração de sulfato nos lixiviados das células úmidas com rejeito de carvão – RC (a), escória de aciaria elétrica do forno panela – EAE-FP (b), rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:10 – RC:EAE-FP 10:10 (c) e rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção 10:15 – RC:EAE-FP 10:15 (d)

Os lixiviados da mistura de RC:EAE-FP 10:10 na semanas zero a 47 os valores extraídos foram decaído de 855,1 a 445,7 mg kg⁻¹, sendo que as maiores quantidades extraídas foram nas semanas 19; 21 e 23 com extração de 715,2; 834,4 e 784,2 mg kg⁻¹, respectivamente, a partir da semana 48 as concentrações de sulfato ficaram em torno de 350 mg kg⁻¹. Ao relacionar as quantidades de sulfatos extraídas nesta célula com as quantidades extraídas na célula do rejeito de carvão, as quantidades foram menores, durante todo o ensaio, demonstrando que a adição de EAE-FP inibiu a liberação de sulfato, podendo ser usada no controle da prevenção da DAM.

As quantidades de sulfato lixiviadas da célula com proporção de RC:EAE-FP 10:15, foram menores em todas as análises que as encontradas no lixiviado da mistura de RC:EAE-FP 10:10. Demonstrando que na relação RC:EAE-FP 10:15 é mais eficiente na redução da oxidação da pirita e na liberação de sulfato.

De forma geral, foi verificado através do ensaio cinético que a maioria dos elementos analisados no lixiviado apresentou mobilidade mais elevada no lixiviado da célula do rejeito de carvão, sugerindo um potencial poluidor significativo deste resíduo em relação ao lixiviado das demais células. Os dados indicam que a presença da EAE-FP nas dosagens de RC:EAE-FP 10:10 e RC:EAE-FP 10:15, elevou o pH e a alcalinidade do meio, diminuindo a acidez, as concentrações de sulfato e metais, além de reduzir o potencial de oxidação, provavelmente reduzindo as condições de oxidação da pirita. Esses dados estão de acordo com conclusões de Capanema e Ciminelli (2003), que observaram valores elevados de potencial redox favorecem a oxidação de materiais sulfetados, com a decorrente diminuição do pH da água lixiviada. Esse fato está associado ao pH mais elevado do meio, que inibe a oxidação da pirita, reduz a solubilidade dos metais e favorece os processos de adsorção de compostos metálicos na matéria mineral (SIMMONS et al, 2002; FENG et al, 2004).

4.4 CONSIDERAÇÕES SOBRE OS ENSAIOS CINÉTICOS

A Tabela 19 apresenta os resultados do balanço de massa do enxofre total nas células úmidas com RC, EAE-FP e com as misturas nas proporções RC:EAE-FP 10:10 e 10:15.

Tabela 19 - Balanço de massa do enxofre total nas células úmidas com rejeito de carvão (RC), escória de aciaria elétrica do forno panela (EAE-FP) e com as misturas nas proporções RC:EAE-FP 10:10 e RC:EAE-FP 10:15

Parâmetros		RC:EAE-FP	RC:EAE-FP	RC:EAE-FP	RC:EAE-FP
		10:0	10:10	10:15	0:10
Início - Semana 0	pH em pasta	5,3	-	-	11,7
	Massa total (g)	1000,3	1000,2	1250,3	1000,2
	Teor S _{total} na amostra(%)	10,6	5,3	5,3	0,03
	Massa S _{total} na amostra (g)	106,0	53,2	53,2	0,3
Final - Semana 80	pH em pasta	2,5	6,5	9,1	10,8
	Massa total (g)	885,6	997,6	1238,6	970,6
	Teor S _{total} na amostra (%)	6,0	4,2	3,8	0,5
	Massa S _{total} na amostra (g)	53,1	42,3	46,6	4,5

Observando os valores obtidos na Tabela 19, pode-se perceber que o pH em pasta do RC diminuiu após a realização dos ensaios cinéticos. O pH inicial foi de 5,3 e o pH final foi de 2,5, após 80 semanas. O pH em pasta da EAE-FP também diminuiu, pois iniciou em 11,7 e finalizou em 10,8.

Comparando-se a quantidade de enxofre total inicial e ao final do experimento, observa-se que na célula com RC, após 80 semanas de ensaios, ainda permanecem 50% do enxofre total. Ainda, até a semana 20, apenas 0,6% de enxofre havia sido lixiviado. Esta informação é importante, pois, segundo a norma D 5744 (ASTM, 1996), que recomenda 20 semanas de ensaio, caso o experimento tivesse sido realizado em apenas 20 semanas, poderia se concluir que a lixiviação de enxofre da célula com apenas rejeito de carvão teria sido praticamente insignificante. Mas neste estudo, observou-se que a partir da semana 20 as quantidades de enxofre extraído foram maiores, sendo necessário um tempo maior de ensaio para observar o comportamento dos materiais.

Na célula com apenas EAE-FP as quantidades de enxofre extraídas foi baixa, mas no final do experimento a quantidade de enxofre presente na célula foi superior às quantidades iniciais. Este resultado foi verificado, e detectou-se que a água utilizada para fazer a percolação semanalmente nas células contém enxofre. Nas análises de sulfato na água utilizada, o teor de enxofre presente foi em média 3,7 mg L⁻¹. Levando-se em conta que foram utilizados 500 mL de água em cada percolação, foi passado cerca de 153,5 mg de enxofre durante as 80 semanas de ensaio, acredita-se que parte deste enxofre tenha permanecido na célula.

Nas proporções de RC:EAE-FP 10:10 e RC:EAE-FP 10:15 a quantidades de enxofre lixiviada durante as 80 semanas de ensaio foram baixas, sendo que na proporção RC:EAE-FP 10:10 o valor foi 20,5% e na proporção RC:EAE-FP 10:15 apenas 12,4% do enxofre foi lixiviado. Isso demonstra que, em ambas as proporções, a adição de EAE-FP ao RC foi eficaz na inibição da oxidação da pirita.

Na Tabela 20 é possível observar as quantidades iniciais e as quantidades extraídas de metais em mg por kg de amostra.

Tabela 20 – Quantidade presentes de metais no início do ensaio cinético em células úmidas e quantidades extraída de metais durante o experimento com rejeito de carvão (RC), escória de aciaria elétrica do forno panela (EAE-FP) e nas misturas de rejeito de carvão com escória de aciaria elétrica do forno panela na proporção RC:EAE-FP 10:10 e RC:EAE-FP 10:15 durante as 80 semanas de ensaios cinéticos

	RC		RC:EAE-FP 10:10		RC:EAE-FP 10:15		EAE-FP	
	Início	Extraído	Início	Extraído	Início	Extraído	Início	Extraído
	mg kg ⁻¹							
Al	45013,0	1593,6	30285,5	17,6	34182,6	7,6	27339,5	35,7
Ca	7110,0	3284,4	63169,0	11347,9	93000,6	9594,0	74382,6	804,7
Cr	30,4	1,1	2757,9	5,8	2757,9	0,6	2205,8	2,2
Cu	27,8	12,0	50,15	1,1	68,3	0,5	54,6	0,2
Fe	73050,0	38163,6	80660,5	61,9	102753,2	10,9	82182,8	12,6
Mn	155,0	93,5	5841,0	21,6	8725,1	0,6	6979,3	0,3
Ni	28,3	25,1	57,9	1,6	79,8	0,1	63,8	0,2
Pb	88,7	7,8	47,5	1,3	49,3	0,5	39,4	1,1
Zn	94,0	91,4	132,0	1,3	174,5	0,7	139,6	2,5

No RC, os metais presentes, em maior quantidade, são: Fe > Al > Ca > Mn > Zn > Pb > Cr > Ni > Cu. A relação das quantidades removidas nas 80 semanas de ensaios cinéticos, foi: Zn (97,2%) > Ni (88,7%) > Mn (60,3%) > Fe (52,2%) > Cu (43,2%) > Ca (11,0%) > Pb (8,8%) > Cr (3,6%) > Al (3,5%).

As quantidades de metais presentes na EAE-FP estão nesta ordem: Fe > Ca > Al > Mn > Cr > Zn > Ni > Cu > Pb. As quantidades removidas dos metais analisados foram muito baixas, quando comparada com as quantidades extraídas da célula com apenas RC.

As quantidades iniciais presentes de metais na mistura RC:EAE-FP 10:10 e na mistura RC:EAE-FP 10:15, são elevadas, estes metais são provenientes tanto do RC como da EAE-FP, mas durante os experimentos em células úmidas as quantidades extraídas forma muito baixas, sendo que na célula RC:EAE-FP 10:15 as quantidades de metais extraídos foram menores que

as extraídas na RC:EAE-FP 10:10.

Muitas informações úteis foram obtidas com estudos cinéticos em células úmidas. Contudo, segundo Morin e Hutt (2001), as características intrínsecas das drenagens ácidas dependem de processos geoquímicos e hidrogeológicos naturais, que variam conforme as condições do ambiente. Assim, foi realizado outro experimento cinético, agora em condições mais próximas da situação real, sob ação da água da chuva e com a granulometria original dos materiais.

4.5 EXPERIMENTO AO AR LIVRE

Nesta etapa são apresentados os resultados do experimento expondo os materiais ao intemperismo com a finalidade de testar a escória de aciaria elétrica do forno panela em diferentes dosagens para neutralizar a geração da drenagem ácida de mineração. Na Tabela 21 estão apresentadas as precipitações pluviométricas dos meses de julho de 2012 a março de 2013, os valores foram obtidos pela leitura do pluviômetro no período de chuva. O mês de setembro foi o de maior precipitação pluviométrica. A Tabela 21 apresenta ainda os valores drenados em cada unidade experimental por período de chuva, pode-se observar que a EAE-FP apresenta capacidade de absorver parte da água da chuva. Nas precipitações menos intensas, muitas vezes não houve a presença de lixiviado. Nas precipitações mais intensas, o volume foi substancialmente reduzido.

As medidas do pH da água lixiviada são apresentadas na Tabela 22. Observa-se que as soluções drenadas provenientes do recipiente com apenas rejeito de carvão (RC:EAE-FP 10:0) é ácido, com pH inferior a 3,2. Podendo estar ocorrendo neste experimento o crescimento de bactérias, pois segundo Kontopoulos (1998) em condições de baixo pH, ocorre a reprodução de bactérias *Acidithiobacillus ferrooxidans*, que catalisam a transformação de Fe^{+2} a Fe^{+3} aumentando consideravelmente a acidez do meio. O percolado do recipiente com apenas EAE-FP, é alcalino. Inicialmente, o valor do pH mantém-se superior a 10. Contudo, no decorrer do tempo, pode-se observar que o pH decresce a partir do 3º e 4º mês. Considerando os vários índices de mistura, valores próximos à neutralidade foram obtidos inicialmente na proporção RC:EAE-FP 10:6, que apresenta o melhor empacotamento, e na proporção RC:EAE-FP 10:10, que segundo o resultado do ensaio de contabilização de ácidos e bases,

atinge a concentração teórica para a neutralização química do sistema. Contudo, ao final dos oito meses de experimento, a alcalinidade disponibilizada pela EAE-FP já não contrabalançava a geração de acidez, mostrando que no decorrer do tempo, há um desbalanço entre a alcalinidade liberada pela EAE-FP e acidez gerada pelo RC. A proporção RC:EAE-FP 10:15, que proporciona um excesso de alcalinidade, manteve o sistema neutro. Esses resultados estão parcialmente em consonância com o resultado obtido no ensaio estático de neutralização de ácidos de bases e no ensaio cinético em células úmidas. Aparentemente, no experimento ao ar livre, o tempo em que a EAE-FP permitiu a neutralização do sistema foi menor. Deve-se ressaltar que segundo a resolução CONAMA 430 (2011), os efluentes somente poderão ser lançados nos corpos de água se o pH estiver entre 5 e 9. Os valores de pH encontrados com os tratamentos propostos apontam uma considerável melhora nas condições do lixiviado. Entretanto, em algumas situações, o pH apresenta-se acima e em outras abaixo do estipulado pela Resolução.

A Tabela 23 apresenta os resultados do potencial redox dos lixiviados. O potencial redox da água lixiviada no rejeito de carvão ficou entre 542 e 837 mV, sendo consideravelmente superior ao proveniente do lixiviado do sistema contendo apenas EAE-FP que ficou entre 147 e 619 mV. A medida do potencial redox do lixiviado nos diferentes níveis de mistura também demonstrou que quanto maior é a participação de EAE-FP, menor é o valor do potencial redox, com exceção da mistura RC:EAE-FP 10:6. Esse fato está relacionado à presença de materiais alcalinos que elevam o pH do meio e inibem o processo de oxidação da pirita. Estes resultados estão em conformidade com os resultados obtidos por Abreu et al (2012), onde constataram que a presença de agente alcalino reduz o potencial redox, desfavorecendo o processo de oxidação dos sulfetos e diminuindo a formação de ácido. Além disto, conforme observado por Capanema e Ciminelli (2003) valores de potencial redox altos favorecem a oxidação de materiais sulfetados, com a decorrente diminuição do pH da água lixiviada.

Tabela 21 - Volume coletado de lixiviado por unidade experimental em cada período de chuva em milímetro

Período de Chuva	Precipitação (mm)	Volume coletado (mm) nas diferentes proporções RC:EAE-FP							
		10:0	10:2	10:4	10:6	10:8	10:10	10:15	0:10
24/07/2012	4,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
29 a 30/07/2012	26,0	20,3	16,6	11,9	5,2	0,0	1,7	0,0	12,9
01 a 02/08/2012	33,0	8,1	8,0	8,1	8,6	8,3	8,1	8,1	8,1
13 a 14/08/2012	4,0	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
25 a 28/08/2012	45,0	33,7	35,4	29,0	29,7	30,4	28,6	27,9	34,0
30/08/2012	7,5	10,3	10,1	13,8	12,4	11,1	10,4	10,6	14,6
10 a 11/09/2012	55,0	32,1	34,1	35,2	36,5	35,4	30,1	31,1	33,2
16 a 18/09/2012	190,0	111,1	117,4	121,7	106,1	121,7	104,0	99,0	114,6
01 a 04/10/2012	38,0	29,7	26,9	24,8	21,2	25,5	28,3	19,8	27,6
07 a 10/10/2012	47,5	38,7	45,0	43,9	43,9	36,9	32,2	36,4	40,6
16/10/2012	5,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
23/10/2012	28,0	19,8	16,8	15,7	10,8	9,6	9,6	8,3	17,3
30/10/2012	15,0	7,9	5,0	2,7	0,7	2,1	1,4	0,6	7,5
12 a 15/11/2012	13,0	5,5	1,9	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	1,6
20/11/2012	1,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
12/12/2012	17,0	12,7	13,4	11,0	11,2	11,5	10,8	10,5	12,8
26/12/2012	62,5	46,8	49,1	40,3	41,3	42,2	39,8	38,7	47,2
26 a 28/12/2012	70,0	52,4	55,0	45,1	46,2	47,3	44,6	43,4	52,8
01/01/2013	20,0	15,0	15,7	12,9	13,2	13,5	12,7	12,4	15,1
07 e 08/01/2013	90,0	67,3	70,7	58,0	59,4	60,8	57,3	55,7	67,9
13 e 14/02/2013	42,9	32,1	33,7	27,6	28,3	29,0	27,3	26,6	32,4
19/02/2013	1,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
21 e 22/02/2013	23,1	17,3	18,2	14,9	15,3	15,6	14,7	14,3	17,4
04 e 05/03/2013	30,0	22,4	23,6	19,3	19,8	20,3	19,1	18,6	22,6
13/03/2013	18,0	13,5	14,1	11,6	11,9	12,2	11,5	11,1	13,6

Tabela 22 - Precipitação no período e pH do percolado em cada unidade experimental

Período de Chuva	Precipitação (mm)	pH da água percolada nas diferentes proporções RC:EAE-FP							
		10:0	10:2	10:4	10:6	10:8	10:10	10:15	0:10
24/07/2012	4,9	-	-	-	-	-	-	-	-
29 a 30/07/2012	26,0	1,8	3,6	4,5	5,1	-	-	-	10,2
01 a 02/08/2012	33,0	3,2	4,6	5,6	5,7	4,9	5,4	6,0	10,5
13 a 14/08/2012	4,0	1,6	-	-	-	-	-	-	-
25 a 28/08/2012	45,0	2,0	3,0	4,7	5,7	4,9	5,0	8,1	10,7
30/08/2012	7,5	2,1	3,2	3,7	6,3	6,2	6,4	6,2	10,7
10 a 11/09/2012	55,0	2,2	2,9	3,3	6,4	5,3	5,6	9,7	10,9
16 a 18/09/2012	190,0	2,4	3,4	5,1	8,1	3,5	8,5	8,3	10,7
01 a 04\10\2012	38,0	2,2	2,9	4,3	8,5	4,5	7,6	10,1	10,9
07 a 10\10\2012	47,5	2,3	3,0	4,8	8,9	6,0	9,5	9,8	10,8
16\10\2012	5,0	-	-	-	-	-	-	-	-
23\10\2012	28,0	2,2	2,6	4,9	6,3	6,0	4,3	8,2	11,0
30\10\2012	15,0	0,9	1,5	2,0	6,2	2,0	2,4	7,2	6,0
12 a 15\11\2012	13,0	1,9	2,3	2,6	-	-	-	-	6,7
20\11\2012	1,8	-	-	-	-	-	-	-	-
12\12\2012	17,0	2,0	2,3	2,6	3,8	2,7	3,0	6,7	10,6
26\12\2012	62,5	2,6	2,9	3,2	5,0	3,0	3,4	8,7	11,6
26 a 28\12\2012	70,0	2,2	2,5	3,1	5,5	2,8	3,6	7,4	7,5
01/01/2013	20,0	2,4	2,5	3,5	5,2	3,2	4,5	7,9	10,8
07 e 08/01/2013	90,0	2,5	2,5	3,2	4,9	2,9	4,1	11,3	11,7
13 e 14/02/2013	42,9	1,9	2,0	2,3	2,6	2,3	2,4	6,8	11,0
19/02/2013	1,8	-	-	-	-	-	-	-	-
21 e 22/02/2013	23,1	1,8	2,1	2,6	3,1	2,5	3,1	6,0	6,8
04 e 05/03/2013	30,0	1,2	1,7	2,1	2,6	2,0	2,4	6,0	6,9
13/03/2013	18,0	1,4	1,8	2,2	2,8	2,4	2,9	6,7	7,2

Tabela 23 - Precipitação no período e potencial redox – Eh (mV) do percolado em cada experimento

Período de Chuva	Precipitação (mm)	Eh da água percolada nas diferentes proporções RC:EAE-FP							
		10:0	10:2	10:4	10:6	10:8	10:10	10:15	0:10
24/07/2012	4,9	-	-	-	-	-	-	-	-
29 a 30/07/2012	26,0	568	356	319	202	-	-	-	280
01 a 02/08/2012	33,0	542	363	284	300	348	332	276	240
13 a 14/08/2012	4,0	635	-	-	-	-	-	-	-
25 a 28/08/2012	45,0	822	932	502	432	443	414	282	442
30/08/2012	7,5	750	-	606	512	625	487	451	-
10 a 11/09/2012	55,0	771	705	607	652	610	650	502	425
16 a 18/09/2012	190,0	755	562	442	481	504	597	364	325
01 a 04\10\2012	38,0	725	686	428	284	390	288	287	-
07 a 10\10\2012	47,5	590	685	189	149	237	161	502	147
16\10\2012	5,0	-	-	-	-	-	-	-	-
23\10\2012	28,0	685	666	582	362	597	585	363	332
30\10\2012	15,0	647	637	567	356	589	589	362	334
12 a 15\11\2012	13,0	634	670	611	-	-	-	-	301
20\11\2012	1,8	-	-	-	-	-	-	-	-
12\12\2012	17,0	615	731	694	460	619	520	278	283
26\12\2012	62,5	623	622	577	237	585	526	203	263
26 a 28\12\2012	70,0	654	700	589	297	667	520	252	250
01/01/2013	20,0	712	757	558	482	678	538	394	427
07 e 08/01/2013	90,0	561	558	472	303	488	320	283	300
13 e 14/02/2013	42,9	674	697	756	679	760	749	363	322
19/02/2013	1,8	-	-	-	-	-	-	-	-
21 e 22/02/2013	23,1	837	959	753	665	740	700	640	568
04 e 05/03/2013	30,0	624	667	749	639	756	710	336	342
13/03/2013	18,0	712	726	800	804	760	675	659	619

Na Tabela 24, constam os resultados da alcalinidade total do lixiviado durante o experimento. O lixiviado do recipiente com a proporção RC:EAE-FP 10:0 (apenas rejeito de carvão) apresentou ausência de alcalinidade total. No recipiente com apenas EAE-FP ocorreu a liberação de alcalinidades em todos os períodos de chuva. Observou-se que o lixiviado dos recipientes com a proporção de RC:EAE-FP 10:2 e RC:EAE-FP 10:4 a alcalinidade foi diminuindo com o passar do tempo, chegando a $0,0 \text{ mg kg}^{-1}$ de CaCO_3 no final do experimento. A alcalinidade do lixiviado da proporção de RC:EAE-FP 10:6; RC:EAE-FP 10:8, RC:EAE-FP 10:10 e RC:EAE-FP 10:15 iniciou com alcalinidade menor, nas primeiras semanas ocorreu uma elevação da alcalinidade, voltando a decair com o passar do tempo. Segundo Macêdo (2004), as águas com alcalinidade menor que 20 mg kg^{-1} de CaCO_3 possuem baixo poder de tamponamento para a acidez e aquelas em que a alcalinidade está compreendida entre 20 e 300 mg kg^{-1} de CaCO_3 estão na faixa ideal de tamponamento. Desta forma, as misturas RC:EAE-FP 10:10 e RC:EAE-FP 10:15 possuem poder tamponante.

Na Tabela 25, estão apresentados os resultados da acidez do lixiviado durante o experimento. Os resultados da acidez dos lixiviados do rejeito de carvão (RC:EAE-FP 10:0) e do rejeito misturado com escória na proporção RC:EAE-FP 10:2 e RC:EAE-FP 10:4, os valores foram elevados desde o início. Nas proporções maiores RC:EAE-FP (10:6 e 10:8), a acidez permaneceu baixa, mas com o passar do tempo aumentou. O aumento da acidez é indicador de geração de DAM (SUMMERS; BONELLI, 1997). Conclui-se então que, em termo de acidez, o aumento as proporções RC:EAE-FP 10:2 e RC:EAE-FP 10:4 não surtiram, as proporções RC:EAE-FP 10:6 e 10:8 surtiram efeito por um período de tempo de poucos meses e que as proporções de RC:EAE-FP 10:10 e 10:15 surtiram efeito por um prazo maior.

Tabela 24 - Precipitação no período e alcalinidade total (mg kg^{-1} de CaCO_3) do percolado em cada experimento

Período de Chuva	Precipitação (mm)	Alcalinidade total da água percolada nas diferentes proporções RC:EAE-FP							
		10:0	10:2	10:4	10:6	10:8	10:10	10:15	0:10
29 a 30/07/2012	26,0	0,0	6,7	5,5	4,0	-	-	-	52,6
01 a 02/08/2012	33,0	0,0	8,7	33,7	52,6	54,3	557,2	550,6	426,1
13 a 14/08/2012	4,0	-	-	-	-	-	-	-	-
25 a 28/08/2012	45,0	0,0	9,6	47,2	63,4	98,9	3493,1	4077,9	1738,8
30/08/2012	7,5	0,0	2,3	19,2	64,5	20,1	1685,9	1035,0	416,6
10 a 11/09/2012	55,0	0,0	10,9	24,5	144,6	76,7	2449,5	1518,0	1918,8
16 a 18/09/2012	190,0	0,0	68,8	197,8	419,8	380,3	1279,8	1044,8	1117,8
01 a 04\10\2012	38,0	-	-	-	-	-	-	-	-
07 a 10\10\2012	47,5	0,0	9,1	40,7	80,3	80,0	39,3	88,7	495,1
16\10\2012	5,0	-	-	-	-	-	-	-	-
23\10\2012	28,0	0,0	0,0	0,0	6,6	10,4	7,8	4,1	140,3
30\10\2012	15,0	0,0	0,0	2,5	1,8	1,2	0,9	0,8	54,9
12 a 15\11\2012	13,0	0,0	0,0	0,4	-	-	-	-	16,6
20\11\2012	1,8	-	-	-	-	-	-	-	-
12\12\2012	17,0	0,0	0,0	10,2	10,3	22,8	8,8	25,7	-
26\12\2012	62,5	0,0	0,0	37,4	25,2	30,5	48,5	56,6	-
26 a 28\12\2012	70,0	0,0	0,0	0,0	56,4	85,5	90,6	105,7	2576,0
01/01/2013	20,0	0,0	0,0	0,0	32,2	9,8	15,5	36,2	920,0
07 e 08/01/2013	90,0	0,0	0,0	40,4	54,3	65,9	93,2	108,7	4195,2
13 e 14/02/2013	42,9	0,0	0,0	0,0	17,3	10,5	33,3	-	1841,8
19/02/2013	1,8	-	-	-	-	-	-	-	-
21 e 22/02/2013	23,1	0,0	0,0	17,3	18,6	22,6	17,9	20,9	269,2
04 e 05/03/2013	30,0	-	-	-	-	-	-	-	-
13/03/2013	18,0	0,0	0,0	0,0	18,1	22,0	18,6	21,7	331,2

Tabela 25 - Precipitação no período e acidez (mg kg^{-1} de CaCO_3) do percolado em cada experimento

Período de chuva	Precipitação (mm)	Acidez da água percolada nas diferentes proporções RC:EAE-FP							
		10:0	10:2	10:4	10:6	10:8	10:10	10:15	0:10
24/07/2012	4,9	-	-	-	-	-	-	-	-
29 a 30/07/2012	26,0	11527,6	5157,8	411,2	58,0	-	-	-	0,0
01 a 02/08/2012	33,0	3408,6	974,6	74,0	8,8	104,0	3,3	2,6	0,0
13 a 14/08/2012	4,0	-	-	-	-	-	-	-	-
25 a 28/08/2012	45,0	18611,6	4791,7	74,1	15,1	33,0	46,6	5,4	0,0
30/08/2012	7,5	3168,3	137,0	80,1	6,3	5,0	2,5	2,1	0,0
10 a 11/09/2012	55,0	16185,1	923,8	1022,7	13,0	47,9	24,5	10,1	0,0
16 a 18/09/2012	190,0	19860,5	1590,8	155,4	0,0	142,9	84,5	19,3	0,0
01 a 04\10\2012	38,0	1400,7	36,4	92,0	10,8	16,1	4,6	2,6	0,0
07 a 10\10\2012	47,5	1761,3	36,6	81,5	0,0	16,7	10,5	7,1	0,0
16\10\2012	5,0	-	-	-	-	-	-	-	-
23\10\2012	28,0	998,2	31,9	45,6	4,4	26,1	0,8	0,5	0,0
30\10\2012	15,0	60,5	26,8	0,6	0,1	0,2	0,1	0,0	0,0
12 a 15\11\2012	13,0	95,1	34,1	0,7	-	-	-	-	0,0
20\11\2012	1,8								
12\12\2012	17,0	134,4	101,4	114,5	22,8	13,5	8,8	4,8	0,0
26\12\2012	62,5	524,6	266,2	233,9	125,8	142,3	12,9	7,6	0,0
26 a 28\12\2012	70,0	315,1	119,3	94,3	75,1	51,3	7,2	5,6	0,0
01/01/2013	20,0	413,6	29,8	104,8	14,8	14,7	3,1	2,4	0,0
07 e 08/01/2013	90,0	2299,1	162,9	269,4	120,8	87,9	4,7	3,6	0,0
13 e 14/02/2013	42,9	365,3	274,1	80,3	86,3	31,4	8,9	3,5	0,0
19/02/2013	1,8	-	-	-	-	-	-	-	-
21 e 22/02/2013	23,1	337,2	221,4	155,6	0,0	14,1	12,0	0,0	0,0
04 e 05/03/2013	30,0	620,4	504,7	247,0	24,2	23,8	3,1	2,4	0,0
13/03/2013	18,0	374,4	276,0	107,8	15,7	13,2	2,8	0,0	0,0

Os resultados dos metais e sulfato das análises do lixiviado após cada período de chuva durante o experimento exposto as precipitações pluviométricas estão apresentados nas Tabelas 26 a 34.

A Tabela 26 apresenta os resultados referentes às concentrações de ferro no lixiviado após cada período de chuva durante o experimento. Tanto o RC como a EAE-FP apresentam quantidades significativas de ferro em sua composição química (de acordo com as análises iniciais - Tabela 15). Mas a maior concentração de ferro na água de lixiviação durante o experimento foi na alíquota da unidade com apenas RC. Na unidade com apenas EAE-FP, a liberação de ferro na água drenada foi muito baixa. Quando estes materiais foram misturados, a quantidade de ferro presente no lixiviado de cada unidade experimental foi menor do que no lixiviado do experimento com apenas RC. Outra constatação foi que quanto maior a quantidade de EAE-FP nas misturas, menor a concentração de ferro no lixiviado, com exceção da proporção RC:EAE-FP 10:6. Esta proporção apresentou resultado semelhante a RC:EAE-FP 10:10. Essa baixa concentração de ferro na análise da água percolada das unidades com EAE-FP e nas misturas dos materiais pode ser explicada pela precipitação desse elemento, formando óxidos e hidróxidos, por exemplo, na forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, altamente insolúvel, mesmo em valores de baixo pH (STUMM; MORGAN, 1981).

A Tabela 27 apresenta os resultados de manganês presente em cada unidade experimental. A concentração de manganês nos lixiviados foi maior nas unidades com as dosagens RC:EAE-FP 10:0, RC:EAE-FP 10:2 e RC:EAE-FP 10:4. Segundo Stewart et al (1993), a solubilidade do manganês é afetada pelo pH e potencial redox, sendo que sua solubilidade aumenta com o aumento das condições de acidez (baixo pH) e do potencial redox. Nas dosagens com RC:EAE-FP 10:6, RC:EAE-FP 10:8, RC:EAE-FP 10:10 e RC:EAE-FP 10:15 as lixiviações de manganês foram menores.

Os resultados das concentrações de alumínio presente em cada unidade experimental estão apresentados na Tabela 28. A tendência do comportamento do alumínio lixiviável foi maior no experimento com apenas RC e com as misturas RC:EAE-FP 10:2 e RC:EAE-FP 10:4. Acredita-se que essa intensa lixiviação de alumínio nestes experimentos, se deu em virtude do pH do meio que se manteve abaixo de 5,0, segundo Vasconcelos et al (2008), o pH de precipitação do alumínio é 4,5

Em relação a lixiviação do zinco (Tabela 29), a água drenada da unidade com apenas rejeito de carvão (RC:EAE-FP 10:0) e com as dosagens RC:EAE-FP 10:2 e RC:EAE-FP 10:4 foram os que apresentaram as maiores concentração de zinco. As demais proporções apresentaram concentrações menores. No lixiviado da dosagem RC:EAE-FP 10:15 na maioria das análises não foi

detectado a presença de zinco pelo método de análise utilizado, o mesmo ocorreu para o lixiviado passante pelo experimento com apenas EAE-FP. De acordo com Pugh et al (1984), a concentração de ferro na água de lixiviação pode ser utilizada como parâmetro indicador das reações de oxidação da pirita e que o zinco ocorre no carvão mineral normalmente associado à pirita e a outros sulfetos. Verifica-se que a oscilação de zinco está de acordo com a variação do ferro, confirmando que a velocidade máxima da reação de oxidação da pirita ocorreu no experimento com apenas rejeito de carvão, seguido do experimento com a proporção RC:EAE-FP 10:2 e RC:EAE-FP 10:4.

As Tabelas 30, 31, 32 e 33 apresentam as quantidades de cobre, chumbo, níquel e cromo lixiviada em cada unidade experimental, após cada período de chuva. De acordo com as análises de composição química dos materiais, esses metais estão em maior quantidade na EAE-FP (Tabela 15). Mas em relação a quantidade lixiviadas durante os experimentos, observou-se que na unidade com apenas rejeito de carvão e nas misturas de RC:EAE-FP 10:2 e RC:EAE-FP 10:4 os índices de metais lixiviados foram maiores. Os lixiviados das unidades com apenas EAE-FP e nas proporções RC:EAE-FP 10:6, RC:EAE-FP 10:8, RC:EAE-FP 10:10 e RC:EAE-FP 10:15 apresentaram concentração de metais abaixo de 1 mg kg^{-1} na maioria das análises.

A Tabela 34 apresenta os resultados referentes à concentração de sulfato no lixiviado dos experimentos expostos às precipitações pluviométricas. A principal fonte de sulfato na água de lixiviação é a oxidação da pirita. Nas alíquotas obtidas do recipiente com o RC, a concentração de sulfato foi elevada durante todas as análises. A concentração de sulfato presente nos lixiviados com as dosagens RC:EAE-FP 10:2; RC:EAE-FP 10:4; RC:EAE-FP 10:6; RC:EAE-FP 10:8; RC:EAE-FP 10:10 e RC:EAE-FP 10:15 foram menores em todas as análises que as encontradas no lixiviado do RC, demonstrando que a adição de EAE-FP inibiu a oxidação da pirita.

Tabela 26 - Precipitação no período e concentração ferro (mg kg^{-1} de amostra) do percolado em cada experimento

Período de Chuva	Precipitação (mm)	Ferro da água percolada nas diferentes proporções RC:EAE-FP							
		10:0	10:2	10:4	10:6	10:8	10:10	10:15	0:10
24/07/2012	4,9	-	-	-	-	-	-	-	-
29 a 30/07/2012	26,0	5786,7	2260,1	190,3	40,1	-	109,3	-	5,7
01 a 02/08/2012	33,0	130,5	152,3	45,2	5,2	0,1	12,5	0,5	0,5
13 a 14/08/2012	4,0	447,6	-	-	-	-	-	-	-
25 a 28/08/2012	45,0	1803,2	78,7	20,0	2,2	25,9	24,7	1,3	1,1
30/08/2012	7,5	363,8	18,3	19,4	0,5	2,8	0,6	0,4	0,6
10 a 11/09/2012	55,0	979,1	169,3	39,1	3,1	32,4	26,8	1,6	1,1
16 a 18/09/2012	190,0	2664,5	140,7	15,4	1,2	96,5	1,5	1,3	1,0
01 a 04/10/2012	38,0	1067,8	237,1	14,1	0,3	0,5	0,4	0,3	0,3
07 a 10/10/2012	47,5	1655,5	34,8	0,5	0,5	0,4	0,3	0,4	0,3
16/10/2012	5,0	-	-	-	-	-	-	-	-
23/10/2012	28,0	1622,2	929,6	10,8	0,4	6,8	6,4	0,2	0,4
30/10/2012	15,0	724,5	415,1	0,4	0,1	3,3	0,1	0,0	0,2
12 a 15/11/2012	13,0	1409,7	446,3	0,2	-	-	-	-	0,1
20/11/2012	1,8	-	-	-	-	-	-	-	-
12/12/2012	17,0	2320,0	2146,0	155,1	3,6	23,7	21,8	0,5	0,0
26/12/2012	62,5	8293,6	3063,9	80,7	0,1	85,4	65,4	0,1	0,0
26 a 28/12/2012	70,0	7023,1	1719,3	21,5	10,2	90,9	15,5	0,0	0,0
01/01/2013	20,0	915,4	460,1	1,5	2,3	12,2	0,0	0,0	0,1
07 e 08/01/2013	90,0	4210,2	3751,5	115,6	112,3	124,1	110,7	0,3	0,3
13 e 14/02/2013	42,9	5223,8	5458,5	174,1	56,0	149,4	58,0	0,4	0,1
19/02/2013	1,8	-	-	-	-	-	-	-	-
21 e 22/02/2013	23,1	3413,5	153,2	30,2	25,9	32,5	4,1	0,1	0,1
04 e 05/03/2013	30,0	-	-	-	-	-	-	-	-
13/03/2013	18,0	2717,2	276,7	39,2	22,5	70,9	22,8	0,2	0,0

Tabela 27 - Precipitação no período e concentração manganês (mg kg^{-1} de amostra) do percolado em cada experimento

Período de Chuva	Precipitação (mm)	Manganês da água percolada nas diferentes proporções RC:EAE-FP							
		10:0	10:2	10:4	10:6	10:8	10:10	10:15	0:10
24/07/2012	4,9	-	-	-	-	-	-	-	-
29 a 30/07/2012	26,0	30,5	19,2	5,6	1,3	-	1,0	-	0,2
01 a 02/08/2012	33,0	7,4	5,4	0,9	0,3	0,8	1,0	0,7	0,1
13 a 14/08/2012	4,0	0,8	-	-	-	-	-	-	-
25 a 28/08/2012	45,0	32,6	28,3	1,7	0,2	0,5	0,5	0,0	0,0
30/08/2012	7,5	5,3	1,3	0,5	0,2	0,2	0,0	0,0	0,1
10 a 11/09/2012	55,0	8,8	10,4	3,5	0,6	1,2	0,9	0,4	0,3
16 a 18/09/2012	190,0	26,6	18,7	7,3	1,4	7,4	1,3	1,2	1,2
01 a 04\10\2012	38,0	5,7	18,5	1,8	0,3	1,2	0,4	0,2	0,3
07 a 10\10\2012	47,5	6,9	219,4	1,9	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0
16\10\2012	5,0	-	-	-	-	-	-	-	-
23\10\2012	28,0	4,7	289,2	2,1	0,2	1,1	1,0	0,0	0,0
30\10\2012	15,0	1,4	84,7	0,5	0,0	0,3	0,1	0,0	0,0
12 a 15\11\2012	13,0	4,6	17,6	0,1	-	-	-	-	0,0
20\11\2012	1,8	-	-	-	-	-	-	-	-
12\12\2012	17,0	7,4	108,0	22,4	0,3	6,4	3,0	0,1	ND
26\12\2012	62,5	34,4	24,7	22,2	3,7	27,5	6,3	ND	ND
26 a 28\12\2012	70,0	25,8	94,9	18,5	2,2	23,6	4,2	ND	ND
01/01/2013	20,0	2,7	14,2	3,8	0,4	4,5	0,3	ND	ND
07 e 08/01/2013	90,0	12,2	165,0	26,5	3,1	22,0	4,6	0,4	ND
13 e 14/02/2013	42,9	7,7	222,8	49,6	8,3	91,2	6,7	0,2	0,3
19/02/2013	1,8	-	-	-	-	-	-	-	-
21 e 22/02/2013	23,1	9,6	398,0	6,6	2,7	30,7	2,4	ND	0,1
04 e 05/03/2013	30,0	-	-	-	-	-	-	-	-
13/03/2013	18,0	9,1	196,3	39,8	2,1	35,9	4,8	0,0	ND

*ND: não detectado pelo método utilizado para análise

Tabela 28 - Precipitação no período e concentração alumínio (mg kg^{-1} de amostra) do percolado em cada experimento

Período de Chuva	Precipitação (mm)	Alumínio da água percolada nas diferentes proporções RC:EAE-FP							
		10:0	10:2	10:4	10:6	10:8	10:10	10:15	0:10
24/07/2012	4,9	-	-	-	-	-	-	-	-
29 a 30/07/2012	26,0	466,5	20,6	3,9	1,3	-	0,7	-	0,9
01 a 02/08/2012	33,0	43,0	2,2	0,7	0,6	2,7	4,7	0,4	0,5
13 a 14/08/2012	4,0	7,7	-	-	-	-	-	-	-
25 a 28/08/2012	45,0	155,8	109,9	23,2	2,8	9,6	10,7	0,9	1,8
30/08/2012	7,5	63,7	48,5	5,7	2,3	2,9	2,5	0,4	0,7
10 a 11/09/2012	55,0	231,5	209,7	18,8	3,3	10,2	10,8	1,1	2,0
16 a 18/09/2012	190,0	1138,3	813,4	69,6	11,3	33,3	50,6	4,8	6,4
01 a 04\10\2012	38,0	256,2	191,9	10,7	1,9	5,2	8,7	0,6	1,2
07 a 10\10\2012	47,5	377,4	372,1	23,2	3,3	13,1	13,5	2,8	1,8
16\10\2012	5,0	-	-	-	-	-	-	-	-
23\10\2012	28,0	203,0	185,6	5,0	0,8	4,6	4,0	0,7	1,3
30\10\2012	15,0	58,2	35,0	0,7	0,1	0,4	0,2	0,1	0,8
12 a 15\11\2012	13,0	60,1	24,1	0,1	-	-	-	-	0,1
20\11\2012	1,8	-	-	-	-	-	-	-	-
12\12\2012	17,0	337,2	517,6	74,3	0,9	31,2	8,3	0,3	1,0
26\12\2012	62,5	879,3	263,9	175,3	10,4	124,8	22,8	1,1	0,9
26 a 28\12\2012	70,0	757,2	439,4	57,4	7,3	46,8	11,7	0,2	3,1
01/01/2013	20,0	112,1	114,4	2,8	1,4	3,0	1,8	1,7	1,5
07 e 08/01/2013	90,0	327,7	480,8	161,0	15,3	85,1	6,4	1,1	1,2
13 e 14/02/2013	42,9	288,2	481,4	240,4	19,8	103,4	40,3	1,3	2,5
19/02/2013	1,8	-	-	-	-	-	-	-	-
21 e 22/02/2013	23,1	227,2	509,5	62,2	9,7	52,8	5,7	0,4	2,1
04 e 05/03/2013	30,0	-	-	-	-	-	-	-	-
13/03/2013	18,0	249,4	604,0	95,9	6,7	57,8	8,1	0,2	0,4

Tabela 29 - Precipitação no período e concentração zinco (mg kg^{-1} de amostra) do percolado em cada experimento

Período de Chuva	Precipitação (mm)	Zinco da água percolada nas diferentes proporções RC:EAE-FP							
		10:0	10:2	10:4	10:6	10:8	10:10	10:15	0:10
24/07/2012	4,9	-	-	-	-	-	-	-	-
29 a 30/07/2012	26,0	3,8	2,3	1,2	0,5	-	0,2	-	0,1
01 a 02/08/2012	33,0	3,1	2,5	0,3	0,1	0,5	0,3	0,0	ND
13 a 14/08/2012	4,0	0,3	-	-	-	-	-	-	-
25 a 28/08/2012	45,0	13,6	10,1	1,0	0,1	0,3	0,1	ND	ND
30/08/2012	7,5	3,6	2,6	0,3	0,0	0,1	0,0	ND	ND
10 a 11/09/2012	55,0	12,4	4,8	4,1	0,2	0,4	0,3	ND	ND
16 a 18/09/2012	190,0	36,5	7,0	6,1	0,0	3,7	0,0	ND	ND
01 a 04/10/2012	38,0	9,8	8,3	1,2	0,0	0,8	0,0	ND	ND
07 a 10/10/2012	47,5	18,2	13,0	3,3	0,5	1,5	0,0	ND	ND
16/10/2012	5,0	-	-	-	-	-	-	-	-
23/10/2012	28,0	12,6	8,6	2,8	0,1	0,6	0,0	ND	ND
30/10/2012	15,0	4,4	2,4	0,3	0,0	0,1	0,0	ND	ND
12 a 15/11/2012	13,0	3,7	1,1	0,1	-	-	-	-	ND
20/11/2012	1,8	-	-	-	-	-	-	-	-
12/12/2012	17,0	5,6	5,6	0,0	0,2	2,3	1,0	0,0	ND
26/12/2012	62,5	29,9	34,0	25,1	2,1	14,0	3,6	ND	ND
26 a 28/12/2012	70,0	28,2	27,0	12,2	0,8	11,8	0,7	ND	ND
01/01/2013	20,0	5,0	3,5	1,9	0,2	1,5	0,1	ND	ND
07 e 08/01/2013	90,0	15,6	13,1	13,1	1,3	7,7	1,0	0,2	0,1
13 e 14/02/2013	42,9	6,0	6,8	5,6	1,0	3,2	1,8	ND	ND
19/02/2013	1,8	-	-	-	-	-	-	-	-
21 e 22/02/2013	23,1	1,9	2,2	9,4	1,3	7,9	0,6	ND	ND
04 e 05/03/2013	30,0	-	-	-	-	-	-	-	-
13/03/2013	18,0	1,5	2,0	6,7	0,7	7,9	1,1	ND	ND

*ND: não detectado pelo método utilizado para análise.

Tabela 30 - Precipitação no período e concentração cobre (mg kg^{-1} de amostra) do percolado em cada experimento

Período de Chuva	Precipitação (mm)	Cobre na água percolada nas diferentes proporções RC:EAE-FP							
		10:0	10:2	10:4	10:6	10:8	10:10	10:15	0:10
24/07/2012	4,9	-	-	-	-	-	-	-	-
29 a 30/07/2012	26,0	19,5	0,6	0,2	0,0	-	-	-	0,1
01 a 02/08/2012	33,0	2,6	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0
13 a 14/08/2012	4,0	0,5	-	-	-	-	-	-	-
25 a 28/08/2012	45,0	12,0	0,7	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
30/08/2012	7,5	2,7	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10 a 11/09/2012	55,0	5,0	1,2	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
16 a 18/09/2012	190,0	14,4	1,8	0,8	0,3	0,4	0,3	0,2	0,2
01 a 04/10/2012	38,0	3,9	1,7	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0
07 a 10/10/2012	47,5	2,6	0,8	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0
16/10/2012	5,0	-	-	-	-	-	-	-	-
23/10/2012	28,0	1,9	1,7	0,3	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0
30/10/2012	15,0	1,0	0,9	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
12 a 15/11/2012	13,0	1,8	0,9	0,0	-	-	-	-	0,0
20/11/2012	1,8	-	-	-	-	-	-	-	-
12/12/2012	17,0	3,7	4,8	1,2	0,0	0,5	0,2	0,0	0,0
26/12/2012	62,5	14,0	11,2	2,5	0,2	1,7	0,4	0,0	0,0
26 a 28/12/2012	70,0	8,7	6,8	1,2	0,0	1,2	0,1	ND	ND
01/01/2013	20,0	1,4	2,0	0,1	0,0	0,1	ND	0,0	0,0
07 e 08/01/2013	90,0	6,2	7,9	1,7	0,2	1,1	0,1	0,1	0,0
13 e 14/02/2013	42,9	5,5	11,6	4,2	0,7	3,6	1,2	ND	0,1
19/02/2013	1,8	-	-	-	-	-	-	-	-
21 e 22/02/2013	23,1	6,8	26,6	1,0	0,2	0,9	0,1	0,0	0,0
04 e 05/03/2013	30,0	-	-	-	-	-	-	-	-
13/03/2013	18,0	5,6	10,3	1,5	0,1	1,3	0,2	0,0	ND

*ND: não detectado pelo método utilizado para análise.

Tabela 31 - Precipitação no período e concentração chumbo (mg kg^{-1} de amostra) do percolado em cada experimento

Período de Chuva	Precipitação (mm)	Chumbo na água percolada nas diferentes proporções RC:EAE-FP							
		10:0	10:2	10:4	10:6	10:8	10:10	10:15	0:10
24/07/2012	4,9	-	-	-	-	-	-	-	-
29 a 30/07/2012	26,0	2,7	0,4	0,2	0,1	-	0,0	-	0,2
01 a 02/08/2012	33,0	1,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,2	0,0	0,3
13 a 14/08/2012	4,0	0,1	-	-	-	-	-	-	-
25 a 28/08/2012	45,0	1,0	0,6	0,3	0,5	0,5	0,4	0,3	0,5
30/08/2012	7,5	1,2	0,9	1,2	0,9	1,0	0,9	0,9	1,3
10 a 11/09/2012	55,0	5,3	4,8	5,3	2,2	4,4	3,1	3,0	3,3
16 a 18/09/2012	190,0	13,6	13,9	8,8	6,8	6,8	4,6	3,0	7,0
01 a 04/10/2012	38,0	4,6	3,9	2,7	2,3	2,7	2,9	1,3	1,7
07 a 10/10/2012	47,5	4,9	5,4	4,0	3,7	2,9	2,5	4,1	2,0
16/10/2012	5,0	-	-	-	-	-	-	-	-
23/10/2012	28,0	3,1	1,9	1,2	0,6	0,5	0,6	0,5	1,1
30/10/2012	15,0	1,3	0,6	0,2	0,0	0,1	0,1	0,0	0,3
12 a 15/11/2012	13,0	0,8	0,2	0,0	-	-	-	-	0,0
20/11/2012	1,8	-	-	-	-	-	-	-	-
12/12/2012	17,0	1,8	1,8	0,6	0,4	0,4	0,5	0,7	0,4
26/12/2012	62,5	6,8	5,9	2,2	1,2	1,1	1,7	2,4	2,3
26 a 28/12/2012	70,0	7,8	7,0	3,1	1,0	1,0	1,9	2,5	2,2
01/01/2013	20,0	2,1	1,7	0,6	0,2	0,3	0,5	0,7	0,8
07 e 08/01/2013	90,0	9,4	6,0	3,4	1,4	1,2	2,5	3,0	1,7
13 e 14/02/2013	42,9	4,5	3,1	1,3	0,7	0,8	1,1	1,3	1,2
19/02/2013	1,8	-	-	-	-	-	-	-	-
21 e 22/02/2013	23,1	2,0	1,9	1,0	0,3	0,4	0,4	0,8	0,7
04 e 05/03/2013	30,0	-	-	-	-	-	-	-	-
13/03/2013	18,0	1,8	0,0	0,5	0,2	0,3	0,5	0,6	0,5

Tabela 32 - Precipitação no período e concentração níquel (mg kg⁻¹ de amostra) do percolado em cada experimento

Período de Chuva	Precipitação (mm)	Níquel na água percolada nas diferentes proporções RC:EAE-FP							
		10:0	10:2	10:4	10:6	10:8	10:10	10:15	0:10
24/07/2012	4,9	-	-	-	-	-	-	-	-
29 a 30/07/2012	26,0	23,6	5,7	1,3	0,3	-	0,1	-	0,0
01 a 02/08/2012	33,0	3,4	0,7	0,1	0,1	0,3	0,2	0,1	0,0
13 a 14/08/2012	4,0	0,4	-	-	-	-	-	-	-
25 a 28/08/2012	45,0	16,7	1,2	0,5	0,2	0,4	0,2	0,1	0,1
30/08/2012	7,5	2,5	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10 a 11/09/2012	55,0	18,5	1,1	0,6	0,0	0,2	0,1	0,0	0,1
16 a 18/09/2012	190,0	59,7	2,2	1,3	0,5	1,4	0,4	0,3	0,2
01 a 04\10\2012	38,0	1,9	1,9	0,3	0,0	0,2	0,1	0,1	0,1
07 a 10\10\2012	47,5	2,8	3,3	0,3	ND	0,3	ND	ND	ND
16\10\2012	5,0	-	-	-	-	-	-	-	-
23\10\2012	28,0	3,2	1,4	0,1	ND	0,1	ND	ND	ND
30\10\2012	15,0	0,9	0,5	0,0	ND	0,0	ND	ND	ND
12 a 15\11\2012	13,0	0,8	0,2	ND	-	-	-	-	ND
20\11\2012	1,8	-	-	-	-	-	-	-	-
12\12\2012	17,0	4,4	10,0	ND	ND	1,0	0,2	ND	ND
26\12\2012	62,5	14,0	18,2	4,4	0,1	2,9	0,7	ND	ND
26 a 28\12\2012	70,0	9,5	10,5	2,1	ND	2,4	0,2	ND	ND
01/01/2013	20,0	0,9	1,5	0,2	ND	0,3	ND	ND	ND
07 e 08/01/2013	90,0	4,4	7,4	ND	ND	1,7	ND	ND	ND
13 e 14/02/2013	42,9	3,5	17,2	4,8	0,8	5,1	1,5	ND	ND
19/02/2013	1,8	-	-	-	-	-	-	-	-
21 e 22/02/2013	23,1	5,2	22,4	2,2	0,4	2,4	0,2	0,0	0,0
04 e 05/03/2013	30,0	-	-	-	-	-	-	-	-
13/03/2013	18,0	2,8	13,2	2,0	0,1	1,7	0,2	ND	ND

*ND: não detectado pelo método utilizado para análise

Tabela 33 - Precipitação no período e concentração cromo (mg kg^{-1} de amostra) do percolado em cada experimento

Período de Chuva	Precipitação (mm)	Cromo na água percolada nas diferentes proporções RC:EAE-FP								
		10:0	10:2	10:4	10:6	10:8	10:10	10:15	0:10	
24/07/2012	4,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-
29 a 30/07/2012	26,0	ND	ND	ND	ND	-	0,0	-	0,0	
01 a 02/08/2012	33,0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
13 a 14/08/2012	4,0	0,0	-	-	-	-	-	-	-	
25 a 28/08/2012	45,0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,0	
30/08/2012	7,5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
10 a 11/09/2012	55,0	ND	ND	ND	ND	ND	0,1	ND	0,1	
16 a 18/09/2012	190,0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,4	0,2	
01 a 04/10/2012	38,0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
07 a 10/10/2012	47,5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,3	
16/10/2012	5,0	-	-	-	-	-	-	-	-	
23/10/2012	28,0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
30/10/2012	15,0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,0	
12 a 15/11/2012	13,0	0,0	0,0	0,0	-	-	-	-	0,0	
20/11/2012	1,8	-	-	-	-	-	-	-	-	
12/12/2012	17,0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
26/12/2012	62,5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,0	
26 a 28/12/2012	70,0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,0	
01/01/2013	20,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
07 e 08/01/2013	90,0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,0	
13 e 14/02/2013	42,9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,0	
19/02/2013	1,8	-	-	-	-	-	-	-	-	
21 e 22/02/2013	23,1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,0	
04 e 05/03/2013	30,0	-	-	-	-	-	-	-	-	
13/03/2013	18,0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,0	

*ND: não detectado pelo método utilizado para análise.

Tabela 34 - Precipitação no período e concentração sulfato (mg kg^{-1} de amostra) do percolado em cada experimento

Período de Chuva	Precipitação (mm)	Sulfato da água percolada nas diferentes proporções RC:EAE-FP							
		10:0	10:2	10:4	10:6	10:8	10:10	10:15	0:10
24/07/2012	4,9	-	-	-	-	-	-	-	-
29 a 30/07/2012	26,0	38279,7	20124,2	2118,3	1175,3	-	128,4	-	253,4
01 a 02/08/2012	33,0	6249,9	5817,6	1874,1	2095,2	2089,6	376,2	234,3	201,0
13 a 14/08/2012	4,0	967,3	-	-	-	-	-	-	-
25 a 28/08/2012	45,0	65105,4	24739,3	6612,2	8092,3	6944,3	1074,9	782,5	194,3
30/08/2012	7,5	11856,6	6757,0	2276,3	2713,0	1909,6	281,4	264,5	70,0
10 a 11/09/2012	55,0	27923,0	16442,2	5769,0	7103,6	2941,6	953,2	879,7	158,9
16 a 18/09/2012	190,0	54256,0	56257,2	12264,1	12031,6	16324,3	758,8	629,1	331,2
01 a 04\10\2012	38,0	-	-	-	-	-	-	-	-
07 a 10\10\2012	47,5	14883,3	9968,2	11987,1	7318,3	6918,8	5237,2	780,4	155,7
16\10\2012	5,0	-	-	-	-	-	-	-	-
23\10\2012	28,0	13417,5	16016,1	2537,1	2139,9	1496,7	978,8	87,2	40,6
30\10\2012	15,0	4893,1	5458,9	545,3	136,3	542,2	191,2	10,2	39,8
12 a 15\11\2012	13,0	10164,8	1526,6	143,1	-	-	-	-	6,6
20\11\2012	1,8	-	-	-	-	-	-	-	-
12\12\2012	17,0	19990,1	16823,1	525,9	914,8	263,9	991,3	930,4	0,0
26\12\2012	62,5	68781,7	36368,1	2193,5	4462,5	1285,9	6343,0	545,3	0,0
26 a 28\12\2012	70,0	73407,8	28072,8	5552,8	3384,2	6434,9	5260,2	750,8	275,0
01/01/2013	20,0	16780,6	4848,0	1719,2	1380,0	1494,7	1317,9	999,6	42,0
07 e 08/01/2013	90,0	88021,2	25956,6	9199,8	5166,6	9255,7	3455,6	1662,9	0,0
13 e 14/02/2013	42,9	46807,5	33606,2	4703,3	2994,4	4757,2	2033,0	2498,0	0,0
19/02/2013	1,8	-	-	-	-	-	-	-	-
21 e 22/02/2013	23,1	31570,6	4500,1	1243,4	1932,5	1007,9	1326,2	1267,1	0,0
04 e 05/03/2013	30,0	-	-	-	-	-	-	-	-
13/03/2013	18,0	21462,8	6447,7	891,7	882,2	1919,9	1651,0	1012,1	183,1

Os resultados obtidos do lixiviado do experimento exposto ações do interperismo foram comparados com os limites de lançamento de efluentes previsto na CONAMA 430 (2011). Casos os resultados estivesse dentro dos padrões estabelecido, definiu-se como conforme. Caso estivessem fora do limite estabelecido, como não conforme (Tabela 35).

Para o RC, os resultados do pH da água drenada da alíquota com rejeito carvão, todos ficaram abaixo do mínimo estabelecido pela Resolução. Em relação aos metais, de forma geral, pode-se perceber que estão em sua maioria fora dos valores previstos pela CONAMA 430 (2011), inviabilizando o descarte do lixiviado nos cursos d'água.

Para a EAE-FP, o pH na maioria das determinações ficou acima dos limites estabelecidos pela resolução CONAMA 430 (2011). Os metais ficaram, em sua maioria, dentro dos limites de emissão, com exceção para manganês, alumínio e chumbo em algumas análises.

Com a adição de EAE-FP ao RC, observou-se uma elevação do pH e uma melhora na qualidade dos lixiviados, resultando em decréscimo da concentração de metais nos lixiviados. Quanto maior a quantidade de EAE-FP inserida, menor foi o número de não conformidades (com exceção da proporção de RC:EAE-FP 10:6, que teve um comportamento semelhante a proporção RC:EAE-FP 10:10). Os melhores resultados foram encontrados para a proporção RC:EAE-FP 10:15, onde na maioria dos parâmetros ficaram em conformidade com os padrões de lançamento de efluente em corpo receptores.

A presença da EAE-FP reduz a solubilidade de metais, principalmente do ferro, inibindo o mecanismo indireto de oxidação da pirita (SIMMONS et al, 2002). Além do potencial de neutralização presente na EAE-FP, outro fator que pode ter contribuído para este resultado poderia ser a diferença granulométrica e processo de expansão da EAE-FP. Segundo estudos realizados por Souza (1995 *apud* ABREU et al, 2012), a baixa lixiviação de metais estão relacionados à porcentagem de finos presentes na amostra, que contribui para a retenção mecânica e físico-química dos metais precipitados.

Tabela 35 – Resultados do pH e metais do experimento ao ar livre comparados com os Limites da CONAMA 430 (2011)

Parâmetros analisados	Limite CONAMA 430 (2011)	Resultados do pH e metais da água percolada nas diferentes proporções RC:EAE-FP comparado aos limites da CONAMA 430															
		10:0		10:2		10:4		10:6		10:8		10:10		10:15		0:10	
		Conf.	Não Conf.	Conf.	Não Conf.	Conf.	Não Conf.	Conf.	Não Conf.	Conf.	Não Conf.	Conf.	Não Conf.	Conf.	Não Conf.	Conf.	Não Conf.
pH	5 a 9	0	21	0	20	2	18	13	6	4	14	6	12	14	4	6	14
Fe	15 mg L ⁻¹	0	20	0	19	6	13	13	5	7	10	9	9	17	0	19	0
Mn	1,0 mg L ⁻¹	1	19	0	19	4	15	10	8	5	12	10	8	16	1	18	1
Zn	5,0 mg L ⁻¹	9	11	9	10	12	7	18	0	12	5	18	0	17	0	19	0
Cu	1,0 mg L ⁻¹	2	18	7	12	13	6	18	0	12	5	17	1	17	0	19	0
Pb	0,5 mg L ⁻¹	1	19	4	15	6	13	8	10	8	9	8	10	4	13	7	12
Ni	2,0 mg L ⁻¹	5	15	9	10	15	4	18	0	13	4	18	0	17	0	19	0
Cr ⁺³	1,0 mg L ⁻¹	20	0	19	0	19	0	18	0	17	0	18	0	17	0	19	0
Cr ⁺⁶	0,1 mg L ⁻¹	20	0	19	0	19	0	18	0	17	0	18	0	16	1	18	1
Al	0,2 mg L ⁻¹	0	20	0	19	1	18	1	17	0	17	1	17	3	14	1	18
Total	-	58	148	67	124	97	94	135	46	95	76	123	57	138	33	145	46

Conf.: valores conforme os previstos na CONAMA 430 (2011); **Não Conf.:** valores não conforme aos previsto na CONAMA 430 (2011)

4.5.1 Velocidade de infiltração de água no início e no final do experimento ao ao livre

A Tabela 36 apresenta os resultados das análises da velocidade de infiltração no início e término do experimento expondo os materiais às precipitações pluviométricas. No início do experimento a velocidade de infiltração de água foi maior que no final do experimento e isso está relacionado com a expansão da EAE-FP durante o experimento. Observou-se, durante o decorrer do experimento, que a EAE-FP expandiu e cimentou as partículas de RC, reduzindo consideravelmente a permeabilidade do sistema. Esse fato pode ser usado a favor da iniciativa do uso de EAE-FP em misturas com RC para o controle da DAM. Acredita-se que com o passar do tempo, quando a alcalinidade disponibilizada pela EAE-FP ficou reduzida, os impactos ambientais ficam minimizados pela menor permeabilidade do sistema.

Tabela 36 - Resultados da velocidade de infiltração (cm s^{-1}) no início e no final do experimento em cada unidade experimental

	Velocidade de infiltração (cm s^{-1}) nas diferentes proporções RC:EAE-FP							
	10:0	10:2	10:4	10:6	10:8	10:10	10:15	0:10
Início	$4,9 \cdot 10^{-1}$	$6,0 \cdot 10^{-1}$	$8,1 \cdot 10^{-1}$	$6,3 \cdot 10^{-1}$	$5,2 \cdot 10^{-1}$	$6,7 \cdot 10^{-1}$	$6,7 \cdot 10^{-1}$	$2,3 \cdot 10^{-1}$
Final	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$

4.5.2 Ensaio de ecotoxicidade do lixiviado do experimento ao ar livre

Estudos de toxicidade em microcrustáceos, peixes e algas foram realizadas com a água de percolação recolhida no período de chuva de 26 a 28 de dezembro de 2012.

Na Tabela 37 são mostrados os resultados do teste de ecotoxicidade com o microcrustáceo *Daphnia similis*. Os resultados são expressos em termos da concentração efetiva média (CE_{50}), que representa a concentração da água que pode ocasionar a imobilidade de 50% da população de organismos expostos ao meio durante 48 horas. Também é apresentado o valor do fator de toxicidade (FT), que representa quantas vezes o corpo receptor precisaria diluir o efluente para que este deixe de ser tóxico para o organismo.

Para o lixiviado do experimento com apenas rejeito de carvão o valor do CE_{50} foi de 0,35% e do FT foi de 400, podendo ser considerado como extremamente tóxica. Isso se deve ao baixo pH

(pH < 3,5) e a elevada concentração de sulfato e metais. Pesquisa realizada por Geremias (2008) com drenagem ácida coletada no subsolo de uma mina de carvão situada na região carbonífera de Criciúma (SC), com ensaios de toxicidade aguda em *Daphnia magna*, obteve um fator de toxicidade de 96, menor que o encontrado neste trabalho. Segundo o autor a toxicidade seria decorrente dos baixos valores de pH e das concentrações elevadas de metais, principalmente de ferro, manganês, alumínio e zinco presentes na amostra.

Tabela 37 – Resultados dos testes de toxicidade aguda para microcrustáceo da espécie *Daphnia similis* na água lixiviada no 5º mês do experimento (Período de chuva: 26 a 28/12/12 e precipitação: 70 mm)

Amostra	Parâmetro						
RC:EAE-FP 10:0	Concentração (%)	0,0	0,06	0,13	0,25	0,50	1,0
	Mortalidade	0	0	0	0	20	20
	FT – <i>D. similis</i>				400		
	CE ₅₀ – 48 h (%)				0,35		
RC:EAE-FP 10:6	Concentração (%)	0,0	6,25	12,5	25,0	50,0	100,0
	Mortalidade	0	0	0	0	7	15
	FT – <i>D. similis</i>				4		
	CE ₅₀ – 48 h (%)				64,68		
RC:EAE-FP 10:10	Concentração (%)	0,0	6,25	12,5	25,0	50,0	100,0
	Mortalidade	0	0	0	12	16	19
	FT – <i>D. similis</i>				8		
	CE ₅₀ – 48 h (%)				26,44		
RC:EAE-FP 10:15	Concentração (%)	0,0	6,25	12,5	25,0	50,0	100,0
	Mortalidade	0	0	0	0	0	10
	FT – <i>D. similis</i>				2		
	CE ₅₀ – 48 h (%)				100,0		
RC:EAE-FP 0:10	Concentração (%)	0,0	6,25	12,5	25,0	50,0	100,0
	Mortalidade	0	0	2	2	8	20
	FD – <i>D. similis</i>				16		
	CE ₅₀ – 48 h (%)				46,65		

Classificação conforme OECD (2004): EC₅₀ < 25% - extremamente tóxica; EC₅₀ 25% a 50% - altamente tóxica; EC₅₀ 50% a 65% - medianamente tóxica e EC₅₀ > 65% pouco tóxica.

Os resultados para o rejeito de carvão estão acima do limite máximo previsto pela Portaria 17 da FATMA (2002), que estabelece um fator de toxicidade menor que 8. Desta forma, conforme preconizado pela portaria, faz-se necessária a remediação prévia destas drenagens antes de serem lançadas ao meio ambiente, como forma de evitar os possíveis danos provocados pelos contaminantes ao meio ambiente.

Constatou-se que, após a adição de EAE-FP ao RC, há uma redução da toxicidade. Destacam-se os resultados obtidos para a dosagem de RC:EAE-FP de 10:6, que apresentou um CE₅₀ de 64,68% e um FT de 4, situando-o no limite entre medianamente e pouco tóxico. Outro resultado que merece a atenção é a relação RC:EAE-FP 10:15, que obteve um FT de 2 e CE₅₀ de 100%, enquadrando o como pouco tóxico. Portanto, pode-se verificar que misturas adequadas de RC:EAE-FP mostraram-se efetivas na remoção da toxicidade aguda sobre o microcrustáceo *Daphnia similis*, possivelmente em decorrência da neutralização do pH e menor concentração de metais e sulfatos em solução.

Para o lixiviado do experimento com apenas EAE-PF, o CE₅₀ foi de 46,65% e o FT de 16, classificação que enquadra o efluente como altamente tóxico.

Os ensaios com peixes como organismos-teste visam em geral compreender como o efeito tóxico afeta organismos de maior grau de complexidade, como os vertebrados. Permite também verificar como a poluição pode afetar ciclos mais complexos de bioconcentração e bioacumulação ao longo do ecossistemas aquáticos. Os resultados dos testes de toxidade aguda para peixes da espécie *Pimephales promelas* na água lixiviada dos experimentos estão apresentados na Tabela 38.

Observa-se que após 48 e 96 horas, ocorreu a morte de 100% dos peixes na amostra do lixiviado do rejeito de carvão. Esse fato também ocorreu na proporção RC:EAE-FP de 10:10. Nas proporções de RC:EAE-FP de 10:6 e 10:15, mortalidade diminuiu. A última situação foi a que apresentou melhor resultado, com apenas 12,5% de espécies mortas após o teste.

Tabela 38 – Resultados dos testes de toxidade aguda para peixes da espécie *Pimephales promelas* na água lixiviada no 5º mês do experimento (Período de chuva: 26 a 28/12/12 e precipitação: 70 mm)

Identificação	Efeitos observados				Mortalidade (%)	Toxicidade
	48 horas		96 horas			
	Mortos	Vivos	Mortos	Vivos		
Controle	0	8	0	8	0	-
RC:EAE-FP 10:0	8	0	8	0	100	Presente
RC:EAE-FP 10:6	7	1	7	1	87,5	Presente
RC:EAE-FP 10:10	8	0	8	0	100	Presente
RC:EAE-FP 10:15	1	7	1	7	12,5	Presente
RC:EAE-FP 0:10	8	0	8	0	100	Presente

A toxicidade em algas foi utilizada a espécie *Pseudokirchneriella subcapitata*. Observa-se na Tabela 39 que o menor crescimento de algas ocorreu nos lixiviados provenientes do RC e da mistura de RC:EAE-FP 10:10. A situação em que houve o maior crescimento de algas foi na mistura RC:EAE-FP em 10:15.

Tabela 39 – Resultados dos testes de toxicidade aguda para algas da espécie *Pseudokirchneriella subcapitata*, após 96 horas, na água lixiviada no 5º mês do experimento (Período de chuva: 26 a 28/12/12 e precipitação: 70 mm)

Identificação	Densidade de algas (10^6 células mL^{-1})					Crescimento	Crescimento (%)	Toxicidade
	1	2	3	4	Média			
Controle	16,7	18,1	14,1	14,9	16,0	1596,6	100	-
RC:EAE-FP 10:0	0,5	0,5	0,5	0,6	0,5	54,8	3,4	Presente
RC:EAE-FP 10:6	1,6	1,6	1,3	1,7	1,5	155,6	9,7	Presente
RC:EAE-FP 10:10	0,3	0,5	0,2	0,5	0,4	37,8	2,4	Presente
RC:EAE-FP 10:15	11,5	13,2	10,3	14,1	12,2	1224,8	76,7	Presente
RC:EAE-FP 0:10	2,9	3,2	3,0	2,6	2,9	291,7	18,3	Presente

Pode-se observar que os efeitos toxicológicos dos efluentes foram similares nos 3 níveis tróficos estudados.

4.6 CONSIDERAÇÕES SOBRE A VIABILIDADE TÉCNICA E ECONÔMICA

A viabilidade técnica do uso da escória de aciaria elétrica no controle da DAM foi comprovada nesta pesquisa nos resultados dos ensaios de laboratório e ao ar livre. Salienta-se que a EAE-FP possui características adequadas para utilização como aditivo alcalino na prevenção da DAM. Para as amostras empregadas nesta pesquisa, a situação ideal, e considerando uma margem de segurança, seria a utilização da proporção de RC:EAE-FP de 10:15.

A escória de aciaria elétrica do forno panela é um resíduo da fabricação do aço que, no caso da usina siderúrgica que forneceu o material, é destinada a aterro industrial. A produção mensal de EAE-FP, nas duas usinas siderúrgicas do Estado do Rio Grande do Sul, é de 1500 toneladas por mês, muito inferior a produção mensal de rejeitos de carvão em Santa Catarina, que é de

aproximadamente 340.000 toneladas por mês. Em uma das usinas siderúrgicas, a escória está sendo estocada no próprio pátio da Empresa a cerca de 7 anos, com um estoque aproximado de 77.000 toneladas.

Levando em consideração os custos para a destinação em aterro industrial desta escória, pode-se afirmar que:

✓ o custo mensal para disposição em aterro industrial é de R\$ 45,00 a tonelada. Levando em conta a produção mensal (R\$ 45,00 x 1500), o custo mensal será de R\$ 67.500,00 por mês para disposição em aterro, sem considerar o transporte;

✓ o custo do transporte para disposição em aterro é de R\$ 20,00 a tonelada (R\$ 20,00 x 1500 toneladas), logo o custo mensal com transporte será de R\$ 30.000,00 por mês em transporte para disposição em aterro industrial;

✓ considerando a produção de 1500 toneladas/mês, o custo total mensal da empresa com aterro e transporte seria de R\$ 97.500,00 por mês para destinação em aterro industrial de toda a escória de aciaria elétrica do forno panela geradas em seu processo produtivo;

✓ em relação ao passivo ambiental de 77000 toneladas, o custo total para enviar a aterro industrial toda a escória estocada no pátio da usina siderúrgica será de R\$ 5.005.000,00, incluído custo do aterro e transporte.

Para o reaproveitamento da escória de aciaria elétrica do forno panela para prevenção da drenagem ácida de minas, foco desta pesquisa, deve-se levar em conta que a escória precisará ser levada até os depósitos de rejeito de carvão ou até o local onde foi extraído o carvão (mina subterrânea). A distância entre as usinas siderúrgicas e as mineradoras é de aproximadamente 300 km e o custo de transporte da escória será de R\$ 65,00 a tonelada.

Levando em conta a quantidade mensal gerada nas usinas de escória, 1500 toneladas/mês, haverá um gasto mensal de R\$ 97.500,00 com transporte da escória do Rio Grande do Sul a Santa Catarina. Percebe-se que o valor que será gasto com o transporte para o reaproveitamento da escória será o mesmo que para a destinação a aterro industrial.

Logo, em termos econômicos, sob o ponto de vista da usina siderúrgica, a proposta só se apresentará vantajosa se o setor de mineração de carvão arcar, pelo menos parcialmente, com os custos de transporte do material.

5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados desta pesquisa pode-se concluir que:

✓ o rejeito de carvão (RC) é composto pelos seguintes compostos cristalinos: quartzo, pirita, caulinita, calcita, ilita e mica hidratada. O teor de enxofre total e enxofre pirítico foram determinados como 10,6% e 9,4%, respectivamente (o que correspondem a um teor de pirita de 17,5%). Os ensaios estáticos de contabilização de ácidos e bases indicaram que o valor do NNP é de $-324,4 \text{ kg CaCO}_3 \text{ t}^{-1}$ pelo método ABA tradicional e de $-287,8 \text{ kg CaCO}_3 \text{ t}^{-1}$ pelo método ABA modificado, caracterizando o resíduo como altamente gerador de acidez;

✓ a escória de aciaria elétrica do forno panela (EAE-FP) é constituído por gehlenita, marwinita, óxido de cálcio, óxido de magnésio, magnetita e wustita. Os ensaios estáticos de contabilização de ácidos e bases indicaram que o valor do NNP é de $352,1 \text{ kg CaCO}_3 \text{ t}^{-1}$ pelo método ABA tradicional e de $358,2 \text{ kg CaCO}_3 \text{ t}^{-1}$ pelo método ABA modificado, caracterizando o resíduo como alcalino (aproximadamente 35% da alcalinidade que seria fornecida por CaCO_3 puro);

✓ com base nos resultados dos métodos estáticos de contabilização de ácidos e bases, a neutralização teórica dos materiais ocorreria em proporção mássicas de aproximadamente de RC:EAE-FP de 10:9,2 pelo método ABA tradicional e de 10:8 pelo método ABA modificado. Neste trabalho, essa proporção foi considerada como aproximadamente 10:10, tanto em massa como em volume, uma vez que a massa específica aparente dos materiais é bastante semelhante: $1,25 \text{ t m}^{-3}$ para o RC e $1,32 \text{ t m}^{-3}$ para a EAE-FP. A relação de mistura entre RC e EAE-FP que proporcionou maior empacotamento e menor volume de espaços vazios foi de RC:EAE-FP 10:6;

✓ o ensaio cinético em célula úmida comprovou que o rejeito de carvão é altamente gerador de acidez. As amostras de água lixiviada, durante o decorrer das 80 semanas, sempre apresentaram um baixo valor de pH, uma alta acidez e um alto potencial redox, demonstrando que a pirita estava sendo oxidada. O lixiviado também apresentava altas concentrações de metais (Fe, Al e Mn) e de sulfato. O ensaio cinético na célula contendo somente EAE-FP mostraram que a água de lixiviação apresentava um elevado pH e uma alta alcalinidade. Esse comportamento foi mais pronunciado no início do experimento, decaindo no decorrer do tempo. A liberação de metais e sulfato nos lixiviados foi muito baixa. Quando

se empregou de misturas de RC e EAE-FP, nas proporções de 10:10 e 10:15, a água de lixiviação mostrou-se neutra. O potencial foi reduzido, mostrando uma redução do processo de oxidação da pirita. Os níveis de acidez e alcalinidade foram baixos ou nulos. A extração de metais também foi inibida e os níveis de liberação de sulfato reduzidos em 2 ordens de grandeza;

✓ os resultados de exposição dos materiais às condições de interperismo foram semelhantes aos obtidos nas células úmidas. O rejeito de carvão, quando submetido à água da chuva, produz um lixiviado com baixo valor de pH, alta acidez e elevado potencial redox, mostrando que a pirita se oxida pela ação da água e do ar. O lixiviado também apresenta altos teores de metais (Fe, Al, Mn, Zn) e sulfato. A escória de aciaria elétrica do forno panela, sob ação da precipitação pluviométrica, comprovou seu comportamento alcalino e a elevada estabilidade química em relação à liberação de metais (a presença de metais dissolvidos na água de lixiviação foi muito baixa). Nas misturas de RC com EAE-FP, observou-se que um aumento da quantidade de EAE-FP adicionada ao rejeito de carvão promove uma elevação do pH e um acréscimo no tempo de emissão de águas na faixa neutra com baixa emissão de metais e sulfatos. Contudo, na relação RC:EAE-FP de 10:6 os resultados foram um pouco melhores do que nas relação RC:EAE-FP 10:8 e 10:10. Isso pode ser decorrente ao menor volume de espaços vazios e ao maior recobrimento superficial das partículas de rejeito por material alcalino;

✓ o emprego de aditivos alcalinos melhorou muito as propriedades ecotoxicológicas da água de percolação. O valor do FT para a *Daphnia similis* foi de 400 para o RC puro. Na proporção de RC:EAE-FP de 10:15, o valor do FT passou para 2. A diminuição da toxicidade também se confirmou para peixes e algas;

✓ nas proporções de RC: EAE-FP de 10:6 e 10:10, o sistema se manteve neutro por um período de 4 a 5 meses. Na proporção de RC:EAE-FP 10:15, a inibição de águas ácidas ocorreu por um tempo mínimo de 8 meses;

✓ após meses de exposição, observou-se a expansão da escória, diminuído drasticamente os espaços vazios e a permeabilidade do sistema. A baixa permeabilidade do sistema é favorável ao controle da DAM e os depósitos podem ser concebidos de forma a facilitar o escoamento superficial da água; evitando o contato com parte interna do depósito e a acidificação;

✓ o presente trabalho permite concluir que é possível reduzir a geração da DAM e a contaminação dos cursos de águas superficiais e subterrâneos pela mistura de escória de aciaria elétrica do forno panela ao rejeito de carvão. Os resultados demonstraram a eficácia do método na qualidade da água de percolação tanto em termos de pH, concentrações de metais, sulfatos e toxicidade do efluente. O método de contabilização de ácidos e bases mostra-se adequado para definir a proporção de mistura dos materiais. Essas misturas podem ser empregadas no controle da DAM tanto em depósitos de rejeitos em superfícies como no retorno dos rejeitos de carvão para o subsolo. Contudo, a viabilidade econômica do processo está bastante vinculada à distância de transporte da escória até os depósitos de rejeitos de carvão.

6 POSSIBILIDADES DE ESTUDOS FUTUROS

As sugestões para trabalhos futuros são:

- ✓ realização de experimento de prevenção da geração da DAM pelo método de aditivos alcalinos em escala real a céu aberto e em subsolo (*backfill*), com o monitoramento da água de lixiviação em lisímetros;
- ✓ estudos das propriedades estruturais de misturas de rejeito de carvão e escória, antes e após o processo de expansão;
- ✓ avaliação de outros materiais que podem ser aplicados como aditivos alcalinos, como calcários, rochas carbonatadas e resíduos da construção civil;
- ✓ avaliar a possibilidade beneficiamento gravimétrico de rejeitos para a separação e aproveitamento da pirita. Certamente, a fração remanescente terá um potencial de geração de acidez substancialmente menor, necessitando uma menor quantidade de material alcalino para promover a neutralização do sistema.

REFERÊNCIAS

ABREU, A. T.; FARIA, E. M.; GUIMARÃES, J. A. C.; LEITE, A. L.; LEN, J. C. Avaliação em laboratório do uso de sistemas de coberturas alcalinas para prevenção da drenagem ácida de mina. **Revista Brasileira Ciência Solo**, Viçosa, v. 36, n.3, p. 787-801, Maio/Junho, 2012.

ADAM, K.; KOUTIS, A.; GAZETA, B.; KONTOPOULOS, A. **Evaluation of static tests used to predict the potential for acid drainage generation at sulfide mine sites.** Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, 1997.

ALTUN, Í. A.; YILMAZ, Í. Study on steel furnace slags with high MgO as additive in Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 8, p. 1247-1249, ago. 2002.

AMBIENTE BRASIL. **Carvão.** Disponível em: <<http://ambientes.ambientebrasil.com.br/energia/carvao.html>>. Acessado em: 25 jan. 2011.

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

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL - ASTM. **ASTM D 388:** standard classification of coals by rank. USA, 1992.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL - ASTM. **ASTM D 5373:** test method for carbon and hydrogen in the analysis sample of coal and coke. USA, 2002.

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 MATERIALS – ASTM. **ASTM D 4792:** potencial de expansão de agregados em reações de hidratação. USA, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **ASTM C 1260:** standard test method for potencial alkali reactivity of aggregates (Mortar-Bar Method). USA, 1994.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **ASTM D 698:** test method for laboratory compaction characteristics of soils using standard effort (12400 ft-lbf/ft³ (600 kN-m/m³)). USA, 1991.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA - ANEEL. **Atlas de energia elétrica do Brasil.** 3. ed., Brasília: ANEEL, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR NM 45:** agregados determinação da massa unitária e do volume de vazios. Rio de Janeiro, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR NM 53:** agregado graúdo: determinação de massa específica, massa específica aparente e absorção de água. Rio de Janeiro, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 5019**: produtos e ligas de cobre - terminologia. Rio de Janeiro, 1982.

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

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

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

ASSOCIAÇÃO DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 8299**: carvão mineral: determinação do carbono fixo. Rio de Janeiro, 1983d.

ASSOCIAÇÃO DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR NM 248**: agregados: determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 12648**: ecotoxicologia aquática - toxicidade crônica: método de ensaio com algas (*Chlorophyceae*). 2. ed., Rio de Janeiro, 2005a.

ASSOCIAÇÃO DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 13373**: ecotoxicologia aquática - toxicidade crônica: método de ensaio com *Ceriodaphnia spp* (*Crustacea, Cladocera*). 2^a. ed., Rio de Janeiro, 2005b.

ASSOCIAÇÃO DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 12713**: ecotoxicologia aquática - toxicidade aguda: método de ensaio com *Daphnia spp* (*Crustacea, Cladocera*). Rio de Janeiro, 2004a.

ASSOCIAÇÃO DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 15088**: ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda: método de ensaio com peixes, 2. ed., Rio de Janeiro, 2004b.

ASSOCIAÇÃO DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 10007**: amostragem de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004c.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 11582**: cimento Portland: determinação da expansibilidade de Le Chatelier. Rio de Janeiro, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 7215**: cimento Portland: determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1996.

BAIRD C. **Química Ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BANDEIRA, A. P.; MENDES, C. A. B. Simulação de um modelo econômico para redução de cargas de poluentes, decorrentes da atividade de mineração em bacias hidrográficas. **REGA**, Porto Alegre, v. 6, n. 2, p. 5-18, jul./dez. 2009.

BATAGIN, A. F.; ESPER. M. W. **Contribuição ao conhecimento das propriedades do cimento Portland de alto-forno**. São Paulo: ABCP, 1988.

BENZA AZOUA, M.; BUSSIEÉRE, B.; DAGENAIS, M.; ARCHAMBAULT, M. Kinetic

tests comparison and interpretation for prediction of the Joutel tailings acid generation potential. **Environmental Geology**, v.46, n. 8, p.1086-1101, 2004.

BENZA AZOUA, M.; BUSSIÈRE, B., DEMERS, I.; AUBERTIN, M., FRIED, E.; BLIER, A. Integrated mine tailings management by combining environmental desulphurization and cemented paste backfill. **Mineral Engineering**, Special edition Processing & Disposal of Mineral Industry Waste. Canadá, v. 21, n. 4, p. 330-340, 2008.

BICALHO, K. V.; OLIVEIRA, F. U.; RAPOSO, C. O.; CASTELLO, R. R.; SILVA, M. G. Avaliação de três métodos de determinação da expansão de escórias de aciaria brasileiras para pavimentação. In: CONGRESSO NACIONAL DE GEOTECNIA, 10., 2006, Lisboa. **Anais...** Lisboa: SPG, UNL, v. 3, p. 777-786, 2006.

BLOWES D. W.; PTACEK J.; LAMBOR J. L.; WEISNER C.G. The Geochemistry of Acid Mine Drainage. In: HOLLAND H.D., TUREKIAN K.K. (Ed.). **Treatise on Geochemistry**. Amsterdam: Elsevier B.V., 2003, v.9, p. 149-204.

BORMA, L. S.; EHRlich, M.; BARBOSA, M. C. Acidification and Release of Heavy Metals in Dredged Sediments. **Canadian Geotechnical Journal**, v. 40, p. 1154-1163, 2003.

BRADHAM, W. S.; CARUCCIO, F. T. A Comparative Study of Tailings Analysis Using Acid/Base Accounting, Cells, Columns and Soxhlets. In: MINING AND RECLAMATION CONFERENCE AND EXHIBITION, 1990, Charleston. **Anais...** Charleston: West Virginia University Publication Services, 1990, v. 1, p.19-26.

BRANCO, V. T. F. C. **Caracterização de Misturas Asfálticas com o Uso de Escória de Aciaria como Agregado**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro. Engenharia Civil. Rio de Janeiro. 2004.

BREGER, I. Geochemistry of coal. **Encontro de geologia**, v. 53, n.7, p. 823-841, 1958.

BRESSANI, L. A. **Contato Pessoal**. Laboratório de Geotecnologia (LAGEOTEC), Departamento Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, set. 2012.

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.). INTERNACIONAL CONFERENCIAL ON COAL SCIENCE, 8, 1995, Spain. **Anais...** Amsterdam:Elsevier, 1995. p.151-153.

CAMPANER, V. P.; SILVA, W. L. Processos físico-químicos em drenagem ácida de minas em mineração de carvão no sul do Brasil. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, p. 146-152, 2009.

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 Engenharia**, Ouro Preto, v. 56, n. 3, p. 201-206, 2003.

CARUCCIO, F. T.; BRADHAM, W.; GEIDEL, G. Overburden analyses; some important factors. In: SURFACE MINE DRAINAGE TASK FORCE SYMPOSIUM, 1993, Morgantown. **Anais...** Morgantown: Department of Geological Sciences. University of South Carolina, 1993.

CARUCCIO, F. T.; GEIDEL, G. An evaluation of mine waste - overburden analytical techniques. In: NATIONAL SYMPOSIUM ON MINING, HYDROLOGY, SEDIMENTOLOGY, AND RECLAMATION, 1986, Lexington. **Anais...** Lexington: University of Kentucky, 1986, p. 55-62.

CARUCCIO, F. T.; GEIDEL, G. **Acid mine drainage, DTHE laboratory and fields settings, Knoxville.** American society for surface mining and Reclamations, 1996.

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

CASAS, A. M.; CRECELIUS, E. A. Relationship between acid volatile sulfide and the toxicity of zinc lead and copper in marine sediments. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 13, p. 529-536, 1994.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB. **Norma técnica L5.019:** água: teste de toxicidade aguda em peixes. Método de ensaio. São Paulo, 1990.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB. **Norma técnica L5.018:** água: teste de toxicidade aguda com *Daphnia similis Claus*, (*Cladocera*, *Crustacea*). Método de ensaio. São Paulo, 1994a.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB. **Norma técnica L5.022:** água: avaliação de toxicidade crônica, utilizando *Ceriodaphnia dubia Richard* (*Cladocera*, *crustacea*). Método de ensaio. São Paulo, 1994b.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB. **Norma técnica L5.020:** água: teste de toxicidade com *Chlorella vulgaris*. Método de ensaio. São Paulo, 1991a.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB. **Norma técnica L5.021:** água do mar: teste de toxicidade aguda com *Artemia*. Método de ensaio. São Paulo, 1991b.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB. **Norma técnica L5.227:** teste de toxicidade com a bactéria luminescente *Vibrio fischeri*. Método de ensaio. São Paulo, 2003.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB. **Norma técnica L5.228:** teste de toxicidade aguda utilizando *Spirillum volutans*. Método de ensaio. São Paulo, 1988.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA - CNI. **A indústria do aço no Brasil.** Instituto Aço Brasil, Brasília: CNI, 2012. (Cadernos setoriais Rio+20) n. 2. Conferência das Nações Unidas sobre Desenvolvimento sustentável. Disponível em: <http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/sustentabilidade/downloads/relatorio_sustentabilidade_2012v2.pdf>. Acessado em: 6 out. 2012.

CORRÊA, Z. C. S.; WOLF, M. O Poder refletor com parâmetro de carbonificação dos carvões Gonduânicos do Brasil. **Pesquisas**, UFRGS, Porto Alegre, v. 13, p. 35-42, 1980.

COSTA, C. R.; OLIVI, P.; BOTTA, C. M. R.; ESPINDOLA, E. L. G. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n.7, p. 1820-1830, 2008.

DAL MOLIN, D. C. C.; MASUERO, A. B.; VILELA, A. Estabilização e viabilidade técnica da utilização de escórias de aciaria elétrica. **Revista da Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 4, n. 2, p. 57-82, 2004.

DAVIDSON, C.; THOMAS, R. P.; McVEY, S. E.; PERALA, R.; LITTLEJOHN, D.; URE, A. M. Evaluation of a Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Heavy Metals in Sediments. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 291, p. 277-286, 1994.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL - DNPM. Informativo Mineral 2012. In: ARAÚJO, L. P. O. **Carvão mineral**. Brasília:DNPM, 2012. v. 32, p.45-46.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE ESTRADAS DE RODAGEM – DNER. **EM 260**: escórias de alto forno para pavimentos rodoviários. Brasília,1994.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE ESTRADAS DE RODAGEM – DNER. **EM 262**: escórias de aciaria para pavimentos rodoviários. Brasília,1994.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE ESTRADAS DE RODAGEM – DNER. **EM 228**: compactação de solos em equipamentos miniatura. Brasília,1989a.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE ESTRADAS DE RODAGEM – DNER. **M 192**: determinação do índice de suporte mini-CBR e da expansão de solos compactados com equipamento miniatura. Brasília,1989b.

DEPARTAMENTO DE ESTRADAS DE RODAGEM DE MINAS GERAIS – DMA. **1/DER**: método de ensaio para avaliação do potencial de expansão da escória de aciaria. Adaptação do PTM-130, Minas Gerais, 1992.

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: 2 out. 2012.

DOMENICO, P. A.; SCHWARTZ, F. W. **Physical and chemical hydrogeology**. Wiley & Sons. New York.1990.

DOYE, I.; DUCHESNE, J. Neutralization of acid mine drainage with alkaline industrial residues: laboratory investigations using batch-leaching tests. **Journal of Applied Geochemistry**, v.18, n.8, p.1197-1213, ago. 2003.

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

ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION - IEA. **International Energy**. 2012. Disponível em: <<http://www.iea.org/>>. Acessado em: 2 mar. 2012.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. **EPA 530R94036**: technical document. Acid mine drainage prediction, Washington D.C, December 1994. Technical Document.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. **EPA 821-R02013**: short-term methods for estimating the chronic toxicity of effluents and receiving waters to freshwater organisms. Method 1003.0: *Green alga, Selenastrum capricornutum*, growth test. 4 ed., USA, 2002.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. **EPA 821R09-002**: method 1627: kinetic method for the prediction of mine drainage quality. USA, 2009, p. 1-40. Technical Document.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. **EPA 822-2-99-001**: national recommended water quality criterion correction. Washington, D.C, 1999.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. **EPA SW-846**: microwave Assisted Acid digestion of siliceous and organically based matrices. Method 3052, 1996. CD ROM.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. **EPA-600-R-95-068**.: edition of the drinking water standards and health advisories tables. U.S. Environmental Protection Agency. Washington, D.C, 2009.

EVANGELOU V.P. **Pyrite oxidation and its control**: solution chemistry, surface chemistry, acid mine drainage (AMD), molecular oxidation mechanisms, microbial role, kinetics, control, ameliorates and limitations, microencapsulation. Editorial Press CRC, New York, 1995.

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 pro2, p.141-199, 1995.

FARFAN, J. R. J. Z.; BARBOSA FILHO, O.; de SOUZA, V. P. **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**. v. 56, n. 3, p. 359-68, Sept. 2004.

FERGUSON, K. D.; ERICKSON, P. M. Will it generate AMD? An overview of methods to predict acid mine drainage. In: ACID MINE SEMINAR/WORKSHOP, 1987, Halifax. **Proceeding...** Halifax, mar. 1987, p. 215-244.

FILHO, E.; BATISTA, G.; TARGA, M.; SOARES, P. O uso futuro das áreas de mineração de areia no subtrecho compreendido entre Jacareí e Pindamonhangaba, SP e sua inserção na dinâmica local e regional. In: SEMINÁRIO DE RECURSOS HÍDRICOS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO PARAÍBA DO SUL: O EUCALIPTO E O CICLO HIDROLÓGICO, 2007, Taubaté. **Anais...** Taubaté: IPABHi, 2007, p. 139-146.

FILHO, V. O. ; KREBS, A. S. J.; GIFFONI, L. E. White column, Serra do Rio do Rastro, SC: classic geologic section of the gondwana continent in Brazil. Geological and Palaeontological

Sites of Brazil [online]. 2006. Disponível em: <<http://sigep.cprm.gov.br/sitio024/sitio024english.pdf>>. Acessado em: 20 out. 2012.

FIRPO, B. A.; SCHNEIDER, I. A. H.; MENEZES, J. C. S. S. Fabricated Soil Using Coal Mine Waste. In: ANNUAL INTERNATIONAL MINE WATER ASSOCIATION CONFERENCE - RELIABLE MINE WATER TECHNOLOGY, 2013, Golden - Colorado. Reliable Mine Water Technology. **Proceeding...** Denver: Publication Printers, 2013. v. 2. p. 977-983.

FÖRSTNER, U., WITTMAN, G.T.W. **Metal pollution in the aquatic environment.** Springer-Verlag, Berlin, 1979.

FUNDAÇÃO DO MEIO AMBIENTE DE SANTA CATARINA - FATMA. Limites máximos de toxicidade aguda para efluentes de diferentes origens. **Portaria n. 017** de 18 de abril de 2002.

GALATTO, S.L.; LOPES, R.P.; BACK, A.J.; BIF, D.Z.; SANTO, E.L. Emprego de coberturas secas no controle da drenagem ácida de mina: estudos em campo. **Engenharia Sanitária e Ambiental** [online], v.12, n.2, p. 229-236, 2007.

GARCIA, C.; BALLESTER, A.; GONZÁLEZ, A.F.; BLÁZQUEZ, M.L. Factors affecting the transformation of a scale-up column tests. **Journal of Hazardous Materials.** v.118, p. 35-43, 2005.

GARRELS, R. M., THOMPSON, M. E., Oxidation of pyrite by iron sulfate solutions. **American Journal of Science**, v. 258, p. 57-67, 1960.

GAZEA, B.; ADAM, K.; KOTOPOULOS, A. A review of passive systems for the treatment of acid mine drainage. **Mineral Engineering**, v. 9, n. 1, p. 9- 23, 1996.

GEREMIAS, R. **Utilização de rejeito de mineração de carvão como adsorvente para redução da acidez e remoção de íons de metais em drenagem ácida de mina de carvão.** 2008. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química, do Departamento de Química, Santa Catarina, 2008.

GEYER, R. M. T. **Estudo sobre a potencialidade de uso das escórias de aciaria como adição ao concreto.** 2001. Tese (Doutorado) - Universidade federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais, Porto Alegre, 2001.

GUIA do acionista. **Processo Produtivo.** Disponível em: <<http://ri.gerdau.com/static/ptb/guia-modelagem.asp>>. Acessado em: 25 nov. 2013.

GOMES, A. P.; ERREIRA, J. A. F.; ALBUQUERQUE, L. F.; SÜFFERT, T. Carvão fóssil. **Estudos Avançados**, São Paulo, v.12, p.89-106, maio/ago.1998.

GÖTHER, 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.

GREENBERG A.E.; CLESCERI L.S.; EATON A.D. (Ed). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 18 ed. Washington. Ed. American Public Health Association.1992.

GRUPO TÉCNICO DE ASSESSORAMENTO - GTA. **Primeiro Relatório de Monitoramento dos Indicadores Ambientais**. Criciúma, versão 3, 2007.

HEINECK K.S.; CONSOLI N.C.; BICA A.V.D.; FLORES J.A.A. Utilização de cinzas de carvão visando sua aplicação como material geotécnico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOTECNIA AMBIENTAL, 5., 2003, Porto Alegre. **REGEO'2003**. Porto Alegre, 2003.

HEM J.D. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. 3 ed., **Geological Survey Water-Supply Paper 2254**, Alexandria VA: U.S. Government Printing Office, 1985.

HOLZ, M. The eo-permian coal seams of the Paraná basin in southernmost Brazil: An analysis of the depositional conditions using sequence stratigraphic concepts. **Int. Journal of Coal Geology**, v. 36, n. 1-2, p. 141-163, 1998.

HOLZ, M.; KALKREUTH, W. Aplicação da estratigrafia de sequências de investigação sobre o carvão: um exemplo do início do permiano formação Rio Bonito do sul Gondwana brasileiro. In: CONVENÇÃO ANUAL, 2000, New Orleans. **Anais...** New Orleans: AAPG, 2000, p. 6-12. CD-ROM.

HORNBERGER R.J; BRADDY B.C. Kinetic (Leaching) tests for the prediction of mine drainage quality. Disponível em:
<www.dep.state.pa.us/dep/deputate/minres/districts/cmdp/chap07.html>. Acessado em: out. de 2013.

HUTCHINSON, I. P. G.; ELLISON, R. D. E. Mine waste management: a resource for mining industry professionals, regulators and consulting engineers. In: **Lewis Publishers**, 2 ed. 1992.

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

INSTITUTO AÇO BRASIL - IAB. **O aço**. 2013a. Disponível em: < www.ibs.org.br>. Acesso em: 8 ago. 2013.

INSTITUTO AÇO BRASIL - IAB. **Relatório de Sustentabilidade**. 2013b. Disponível em: < www.ibs.org.br>. Acesso em: 18 outubro 2013.

INTERNATIONAL COMMITTEE FOR COAL AND ORGANIC PETROLOGY – ICCP. **International handbook of coal petrography**. 2 ed. Paris: Centre National de La Recherche Scientifique. Supplement, 1971.

INTERNATIONAL NETWORK FOR ACID PREVENTION - INAP. **Treatment of sulphate in mine effluents. International network for acid prevention**. 2003. Disponível em:<http://www.inap.com.au/public_downloads/Research_Projects/Treatment_of_Sulphate_in_Mine_Effluents_-_Lorax_Report.pdf>. Acessado em: 12 jul. 2013.

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

JABLONSKI, 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.

JACOMINO, V. M. F.; CASTRO, L. F. A.; RIBEIRO, E. D. L.; LEÃO, M. M. D.; SOUZA, C. M.; GOMES, A. M.; ALMEIDA, M. L. B.; LOPES, L. E. F. **Controle ambiental das indústrias de produção de ferrogusa em altos-fornos a carvão vegetal**. Belo Horizonte: Projeto Minas Ambiente, 2002.

JAPANESE INDUSTRIAL STANDARDS – JIS. **A 5015**: escória siderúrgica para construção de estradas, 1992.

JESUS, C. A. G. Aço. **Informativo Mineral 2012**. Brasília: DNPM, v. 32, p.25-26, 2012.

KALKREUTH, W.; HOLZ, M.; MEXIAS, A.; BALBINOT, M.; LEVANDOWSKI, J.; WILLETT, J.; FINKELMAN, R.; BURGER, H. Depositional setting, petrology and chemistry of Permian coals from the Paraná Basin: 2. South Santa Catarina Coalfield, Brazil. **International Journal of Coal Geology**, 84, p. 213-236, 2010.

KANDHAL, P.S.; HOFFMAN, G.L. Evaluation of steel slag fine aggregate in hot-mix asphalt mistures. **Transportation Research Record**, Washington, D.C. n. 1583, p. 28-36, 1998.

KANIA, T. **Laboratory methods for acid-base accounting**. cap.6. 1998. Disponível em: <<http://www.dep.state.pa.us/dep/deputate/minres/districts/cmdp/chap06.html>>. Acessado em: 5 maio 2012.

KLEINMANN, R.; CRERAR, D. A. *Thiobacillus ferroxidans* and the formation of acidity in simulated coal mine environments. **Journal of Geomicrobiology**. v.1, p. 373-388, 1979.

KONTOPOULOS K., ADAM K., MONHEMIUS M., KOKKONIS D., CAMBRIDGE M. **Prediction, Preventive and Remedial Action against Acid Mine Drainage (PRAMID)**. PRAMID, Synthesis Report, CEE - Projet BE 6132, May 1996.

KONTOPOULOS, A. Acid Mine Drainage Control. In: CASTRO, S.H.; VERGARA, F.; SÁNCHEZ, M.A (Eds.). **Effluent treatment in the mining industry**. University of Concepcìon, 1998, p. 57-118.

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

LAPAKKO, K.A.; LAWRENCE, R. W. Modification of the net acid production (NAP) test. In: ANNUAL BRITISH COLUMBIA MINE RECLAMATION SYMPOSIUM, 17., 1993, Port Hardy. **Proceedings...** Port Hardy: Technical and Research Committee on Reclamation, 1993, p. 145 – 159.

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.

LAWRENCE, R. W.; WANG, Y., Determination of Neutralization Potential in the Prediction of Acid Rock Drainage. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ACID ROCK DRAINAGE. 4., Vancouver, BC. **Proceeding...** Vancouver: Ottawa, MEND Natural Resources Canada, 1997, p.449-464.

LEITE, C. M. C.; CARDOSO, L. P.; MELLO, J. W. V. Use of steel slag to neutralize acid mine drainage (AMD) in sulfidic material from a uranium mine. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 37, p. 804-811, 2013.

LILGE, D.S.; HAHN, M.B.; SILVA, G.S.R.; GOMES, K.M.S.; GOMES, C.J.B.; SCHNEIDER, I.A.H. ensaios estáticos e cinéticos na previsão da drenagem ácida de minas na mineração de carvão do sul do estado de Santa Catarina, SC - Brasil. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 21., 2005, Natal. **Anais...** Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 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.

LUTHER G. W. I. Pyrite oxidation and reduction: Molecular orbital theory considerations. **Geochim Cosmochim Acta**, v. 51, n. 12, p. 3193-3199, 1987.

LUXÁN, M. P.; SOTOLONGO, R.; DORREGO, F.; HERRERO, E. Characteristics of slag produced in the fusion of scrap steel by electric arc furnace. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 517-519, 2000.

MACHADO, A. T. **Estudo comparativo dos métodos de ensaio para avaliação da expansibilidade das escórias de aciaria**. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2000

MACHADO, L. A.; BIENERT, L. M.; TUBINO, R. M. C.; SCHENEIDER, I. A. H. Estabelecimento de traço entre rejeito de carvão e escória de aciaria elétrica para prevenção da drenagem ácida de minas. **Tecnol. Metal. Mater. Miner.**, São Paulo, v. 6, n. 1, p. 24-30, jul./set. 2009.

MACHADO, L. A.; SCHENEIDER, I. A. H. Controle da geração de drenagem ácida de minas na mineração de carvão com cinzas de termoelétrica. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIAS PARA O MEIO AMBIENTE, 3., 2012, Bento Gonçalves. **Anais...** Bento Gonçalves: PROAMB, 2012. CD ROM.

MACKOWSKY, M. Th. Minerals and trace elements occurring in coal. In: SATCH, E. MACKOWSKY, M-Th.; TEICHMULLER, M.; TAYLOR, G. H.; CHANDRA, D.; TEICHMULLER, R. (Eds.) **Coal petrology**. 3. ed., Berlin-Stuttgart: Gebruder Borntraeger. p. 153-171, 1982.

MAIA, A. D. **Avaliação da geração de drenagem ácida em um solo fabricado em laboratório contendo sulfeto de ferro e matéria orgânica**. Tese (Doutorado), 2004. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Programas de Pós-Graduação de Engenharia. Rio de Janeiro, 2004.

MASUERO, A. B.; DAL MOLIN, D. C. C.; VILELA A. C. F. Emprego da escória de aciaria elétrica como adição a concretos. In: SEMINÁRIO NACIONAL SOBRE

REUSO/RECICLAGEM DE RESÍDUOS SÓLIDOS INDÚSTRIAIS. São Paulo, 2000. **Anais...** São Paulo, 2000, p. 1-19.

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

MCKIBBEN M.A.; BARNES A.L. Oxidation of pyrite in low temperature acidic solutions: rate laws and surface textures. **Geochim Cosmochim Acta**, v. 50, n.7, p.1509-1520, 1986.

MELLO, J.W.V.; ABRAHÃO, W.A.P. Geoquímica da drenagem ácida. In: DIAS, L.E.; MELLO, J.W.V. (Org). **Recuperação de áreas degradadas**. 1 ed. Viçosa, MG: Editora Folha de Viçosa, v.1, p. 45-57, 1998.

MEND PROGRAM. **Environment Canada, acid rock drainage prediction manual**. MEND. Relatório de Projeto 1.16.1b CANMET, Ottawa, 1991.

MEND PROGRAM. **Prediction manual for drainage chemistry from sulphidic geologic materials**. MEND. Relatório de Projeto 1.20.1, Ottawa, 2009.

MENDONÇA, R. M. G.; SOARES, P. S. M.; HUYSSSTEEN, V. E. Algumas considerações sobre os mecanismos de geração de drenagem ácida de rochas e medidas mitigadoras. In: Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology. 6., 2002, Rio de Janeiro. **Proceedings...** Rio de Janeiro, 2002, v. 3, p. 382-386.

MENEZES, C. T. B.; SANTOS, E. L.; LEAL FILHO, L. S. Desenvolvimento de método alternativo para o tratamento de drenagens ácidas de mina (DAM). In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 19., Recife, 2002. **Anais...**, Recife, v. 2. 2002. p. 226-232.

MENEZES, J. C. S. S. **Produção de coagulantes férricos na mineração de carvão**. Tese (Doutorado). Universidade federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais, Porto Alegre, RS, 2009.

MILLER, S.; ROBERTSON, A.; DONAHUE, T. Advances in Acid Drainage Prediction using the Net Acid Generation (NAG) Test. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ACID ROCK DRAINAGE, 4., 1997, Vancouver. **Proceeding...**, Vancouver, 1997, p. 533-549.

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

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA – BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução CONAMA nº 430**. Brasília, 2011.

MONSHI, A.; ASGARANI M. K. Producing Portland cement from iron and steel slags and limestone. **Cement and Concrete Research**. v. 29, p. 1373-77, 1999.

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

MOORE, W. J. **Inorganic contaminants of surface water: research and monitoring priorities**. New York: Springer-Verlag. 1991.

MORAES, N. C.; SILVA, J. M.; LIMA, H. M. Uso de entulho de construção civil como sistema de cobertura para abatimento de drenagem ácida de mina em uma mina abandonada de pirita. **REM: R. Esc. Minas**, Ouro Preto, v. 64, n.2, p. 213-218, abr./Jun. 2011.

MOREIRA, A. C. M.; COSTA, D. S. Estudo do aproveitamento da escoria de alto-forno das siderúrgicas de Marabá-PA para fabricação de material cerâmico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17., Foz do Iguaçu, 2006. **Anais...** Foz do Iguaçu, 2006.

MORIN, K. A.; HUTT, N. M. Prediction of minesite-drainage chemistry through closure using operational monitoring data. **Journal of Geochemical Exploration**. v. 73., p. 123-130, 2001.

MOTZ, H.; GEISELER, J. Products of steel slags: an opportunity to save natural resources. **Waste Management**, Pergamon, v. 21, p. 285-293, 2001.

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.

O'SHAY, T.; HOSSNER, L.R.; DIXON, J.B. A modified hydrogen peroxide oxidation method for determination of potential acidity in pyritic overburden. **Environmental Quality**, v. 19, n. 4, p. 778-783, 1990.

OLIVEIRA, D. M.; SOBRAL, L. G. S.; SÉRVULO, E. F. C. Influência do *biossurfactante ramnolipidio* na biolixiviação de minério primário de cobre. In: Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. 13., 2009, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre, 2009, p. 519-524.

ORGANIZATION FOR ECONOMIC COOPERATION AND DEVELOPMENT - OECD. Guidelines for testing chemicals. **Método 202: Daphnia sp.**, acute immobilization test. Guideline 202. 2004.

ORGANIZATION FOR ECONOMIC COOPERATION AND DEVELOPMENT - OECD. Guidelines for Testing Chemicals. **Método 203: fish**, acute toxicity test. 1992.

OSÓRIO, E.; VILELA, ANTÔNIO C. F.; SAMPAIO, C. H. **Estudo Prospectivo do Setor Siderúrgico: centro de gestão e estudos estratégicos**. Brasília, 2008. Disponível em: <http://www.ufrgs.br/rede_carvao/21%20Nota%20tecnica_Carvao%20Mineral%20e%20Coque_03.pdf>. Acessado em: 16 de jan.2013.

OSÓRIO, E. **Utilização de carvões da jazida de Chico-Lomã para a produção de coque**. 1997. Tese (Doutorado). Universidade federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais, Porto Alegre, 1997.

PAIVA, P. R. P.; LEMOS, F. A.; SILVA, F. T.; DUTRA, A. J. B. Lixiviação alcalina de poeiras de fornos elétricos a arco. In: SEMINÁRIO DE METAIS NÃO FERROSOS DA ABM.10., 2002, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABM, 2002, v 1, p. 373-383.

- PAL, S. C.; MUKHERJEE, A.; PATHAK, S. R. Investigation of hydraulic activity of ground granulated blast furnace slag in concrete. **Cement and Concrete Research**. v. 33, p. 1481-1486, 2003.
- 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, 2000. p. 33-53.
- PATRICK Jr.; PARDUE, J. H. Redox and pH Conditions Affecting Solubility and Mobility of Copper in Wetlands. Bioavailability and Toxicity of copper Workshop, **Proceedings...** Gainesville, Flórida, Sept. 1992, p. 49-71.
- PEREIRA, A.M.M.; SOARES, A.M.V. M; GONÇALVES, F. E RIBEIRO, R. Water - Colum, sediment and in situ chronic bioassays with cladocerans. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.47, p. 27-38. 2000.
- PIRES, M.; QUEROL, X. Characterization of Candiota (South Brazil) coal and combustion by-products. **Journal of Coal Geology**, v. 60, n. 1, p. 57-72, 2004.
- PIRES, M.; TEIXEIRA, E. C. **Geochemical distribuição of trace elements in Leão**, Brazil. Fuel, v. 71, 1992, p. 1093-1096.
- POLESE, M. O.; CARREIRO, G. L.; SILVA, M. G.; SILVA; M. R. Caracterização microestrutural de escória de aciaria. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v.11, n. 4, p. 442-452, 2006.
- POSSA, M. V.; SANTOS, M. D. C. Tratamento de drenagem ácida de mina por processo de neutralização controlada. CETEM/MCT, Rio de Janeiro. CT 2003-074-00 Contribuição técnica elaborada para o **Seminário Brasil-Canadá de Recuperação Ambiental de Áreas Mineradas**, v. 1, 233-52, Florianópolis, SC, Brasil. 2003.
- POTGIETER - VERMAAK, S. S.; POTGIETER, J. H.; MONAMA, P.; VAN GRIEKEN, R. Comparison of limestone, dolomite and fly as pre-treatment agents for acid mine drainage. **Minerals Engineering**, v. 19, p. 454-462, 2006.
- PRADO, R. M.; FERNANDES, F. M.; NATALE, W. **Uso agrícola da escória de siderurgia no Brasil**: estudo na cultura da cana-de-açúcar. Jaboticabal: Funep, 2001.
- PUGH, C. E.; HOSSNER, L. R.; DIXON, J. B. Oxidation rate of iron sulfides as affected by surface area, morphology, oxygen concentration, and autotrophic bacteria. **Soil Science**, Baltimore, v.137, n.5, p.309-314, 1984.
- RAND, G.M. **Fundamentals of Aquatic Toxicology**: effects, environmental fate and risk assessment. 2. ed. Washington, DC: Taylor e Francis. 1995.
- REGOURD, M. Caracteristiques et activation des produits d'addiction. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE QUÍMICA DO CIMENTO, 8., Rio de Janeiro, 1986. **Anais...** Rio de Janeiro, 1986. v. 1, p.199-229.
- RHODE, G. M.; ZWONOK, O.; CHIES, F.; SILVA, N. I. W. **Cinzas de carvão fóssil no Brasil**: aspectos técnicos e ambientais. Porto Alegre: CIENTEC, v. 1, 2006.

RITCEY, G. M. Weathering and migration processes. In: Elsevier Science Ltd (ed.). **Tailings management: problems and solutions in the mining industry**. 1 ed., Amsterdam: Elsevier, 1989.

RUBIO, J., TESSELE, F. Processos para o tratamento de efluentes na mineração. In: LUZ, A.B. et al. (Ed.). **Tratamento de minérios**. 3 ed. Rio de Janeiro: CETEM, 2002. p. 639-700.

RUBIO, J.; TESSELE, F.; PORCILE, P. A.; MARINKOVIC, E. Flotación como processo de remoción de contaminantes: avances e aplicaciones en la flotación por aire disuelto. **Minerales**, Santiago do Chile, 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**, Amsterdam, v. 52, p. 5-23, 1995.

SHI, C. Characteristics and cementitious properties of ladle slag fines from steel production. **Cement and Concrete Research**. v. 32, p. 459-462, 2002.

SILVA, Z. C. C. Caracterização Petrológicas de frações de beneficiamento do carvão de Recreio, jazida de Leão-Butia, Rio Grande do Sul. In: II Encontro de pesquisadores em carvão no Rio Grande do Sul, 2., 1990, Porto Alegre. **Anais....**, Porto Alegre, 1990, p. 23-24.

SILVEIRA, N. O.; SILVA, M. V. A. M.; AGRIZZI, E. J.; LANA, M. F.; SILVA, E. A.; MENDONÇA, R. L. Acerita: escória de aciaria LD com redução de expansão. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, v.1, n. 1, p. 1-5, jul. 2004.

SILVEIRA, A. N.; SILVA, R. D. R.; RUBIO, J. Treatment of acid mine drainage (AMD) in South Brazil: comparative active processes and water reuse. **International Journal of Mineral Processing**. p. 103–109, 2009.

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.

SIMMS, P.H.; YANFUL, E. K. Some insights into the performance of an experimental soil cover near London, Ontario. **Can. Geotech.**, v. 36, p. 846 -860, 1999.

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

SKOUSEN, J.; POLITAN, K.; HILTON, T.; MEEK, A. Acid mine drainage treatment systems: **Chemicals and costs**, Green Lands, v. 20, p.31-37, 1990.

SKOUSEN, J.; ROSE, A.; GEIDEL, G.; FOREMAN, J.; HELLIER, W.A. **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.; RENTON, J.; BROWN, H.; EVANS, P.; LEAVITT, B.; BRADY, K.; COHEN, L.; ZIEMKIEWICZ, P. Neutralization Potential of Overburden Samples containing Siderite. **Environmental Quality**, v. 26, n. 3, 1997, p. 673 - 681.

SMOLCZYK, H. G. Structure of slags and hydration of slags cement. In: INTERNATIONAL CONGRESS CHEMISTRY OF CEMENT.7.,1980, Paris. **Proceedings...** Paris: Septima, 1980, v. 1, p.1-17.

SOARES, E. R.; MELLO, J. W. V.; SCHAEFER, E. G. R.; COSTA, L. M. 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.; SCHULLER, W.A.; FREEMAN, J.R.; SMITH, R.M. Field and Laboratory Methods Applicable to Overburden and Minesoils, **EPA 600/2-78-054**, Natl. Tech. Inf. Serv., Springfield, Virginia.1978.

STEWART, B.R.; JACKSON, M.L.; DANIELS, W.L. Utilization of fly ash as an amendment for coal refuses. In: POWELL RIVER PROJECT SYMPOSIUM WISE-VA, 1993, Wise. **Proceedings...**Wise: Virginia Polytechnic Institute, 1993, p.816-820.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic chemistry**: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. 2.ed. New York, John Wiley & Sons, 1981, p. 8-119.

SUMMERS, L.; BONELLI, J. **Guía ambiental para el manejo de drenaje ácido de minas**. República del Perú, Ministerio de Energía y Minas, Dirección General de Asuntos Ambientales, 1997.

SWAINE, D. J.; GOODARZI, F. In: **Environmental aspects of trace elements in coal**. Springer, 1995, v. 2, p.5-23.

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

TRINDADE, R. B. E.; SOARES, P. S. M. **Tecnologia de sistemas passivos para o tratamento de drenagem ácida de minas**. Rio de Janeiro: CETEM /MCT. Série Tecnologia Mineral, n. 30. 2004.

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

UBALDO, M. O.; BORGHETTI SOARES, A.; SOUZA, V.P.; BARBOSA, M. C. Effectiveness evaluation of a dry cover system for abatement of acid mine drainage from waste pyritic coal waste. In: INTERNATIONAL CONFERENCE OF CLEAN TECHNOLOGIES FOR THE WORLD MINING INDUSTRY, 8., 2008, Santiago. **Anais...** Santiago, 2008, p.13-16.

VASCONCELOS, F. M.; SANTOS, L.R.G.; SOUSA, H.A. Global acid rock drainage (GARD) Guide: uma proposta de consolidação das metodologias de investigação e gestão da drenagem ácida de mina. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MINA A CÉU ABERTO, 5., 2008, Belo Horizonte. **Anais...** Belo Horizonte, 2008, p.1-6.

VENUAT, M. Fabricação e aplicação de cimento de escória. In: COLÓQUIO SOBRE CIMENTO PORTLAND DE ALTO-FORNO. 1976, São Paulo. **Anais...**São Paulo: IBRACON,1976, v. 35, 100 p.

VILLENEUVE M.; BUSSIÈRE B.; BENZAAZOUA M.; AUBERTIN M.; MONROY M. The influence of kinetic test type on the geochemical response of low acid generating

potential tailings. In: BALKEMA, A. A. **Tailings and Mine Waste '03**. Vail, CO: Sweets & Zeitlinger, 2003, p. 269-279.

VOGEL, A. **Análise química quantitativa**. 6 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

WHITE I.W.; LAPAKKO, K.A.; COX, R.L. Static-test methods most commonly used to predict acid mine drainage: practical guidelines for used and interpretation. In: PLUMLEE, G. S.; LOGSDON, M. (Ed.). **The environmental geochemistry of mineral deposits, Part A: theory and background**. Society of Economic Geologists. Reviews in Economic Geology, 1999, v.7, p. 325-338.

WORLD COAL INSTITUTE - WCI. **The coal resource: a comprehensive overview of coal**. Disponível em: <<http://www.worldcoal.org/coal/what-is-coal/>> Acessado em: 3 abr. 2012.

YONG, R.; MOHAMED, A.M.O.; WARKENTIN, B.P. **Principles of contaminant transport in soils**. Amsterdã: Elsevier Science Publishers B.V. (ed.), 1992.

ZAGATTO, P.A.; BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia aquática: princípios e aplicações**. São Carlos: Editora Rima, 2006.

ZINGANO, A.; GOMES, C.; KOPPE, J.; COSTA, J. **Study of the behavior for backfilling material in room-and-pillar coal mining**. 2012. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON GROUND CONTROL IN MINING, 29. Agosto de 2012 Disponível em: <<http://icgcm.conferenceacademy.com/papers/allpapers.aspx?Subdomain=icgcm>> Acessado em: 8 set. 2012.