

## 4. Materiais e Procedimento Experimental

### 4.1. Origem das Amostras

Para o desenvolvimento do trabalho, foram obtidas amostras da Região Carbonífera Sul Catarinense (Figura 7), especificamente das minas São Roque (localizadas no Município de Forquilha), Volta Redonda (localizada no Município de Siderópolis) e Esperança (localizada no município de Treviso) as duas primeiras pertencentes à Carbonífera Criciúma S.A. e a última pertencente à Carbonífera Metropolitana S.A.

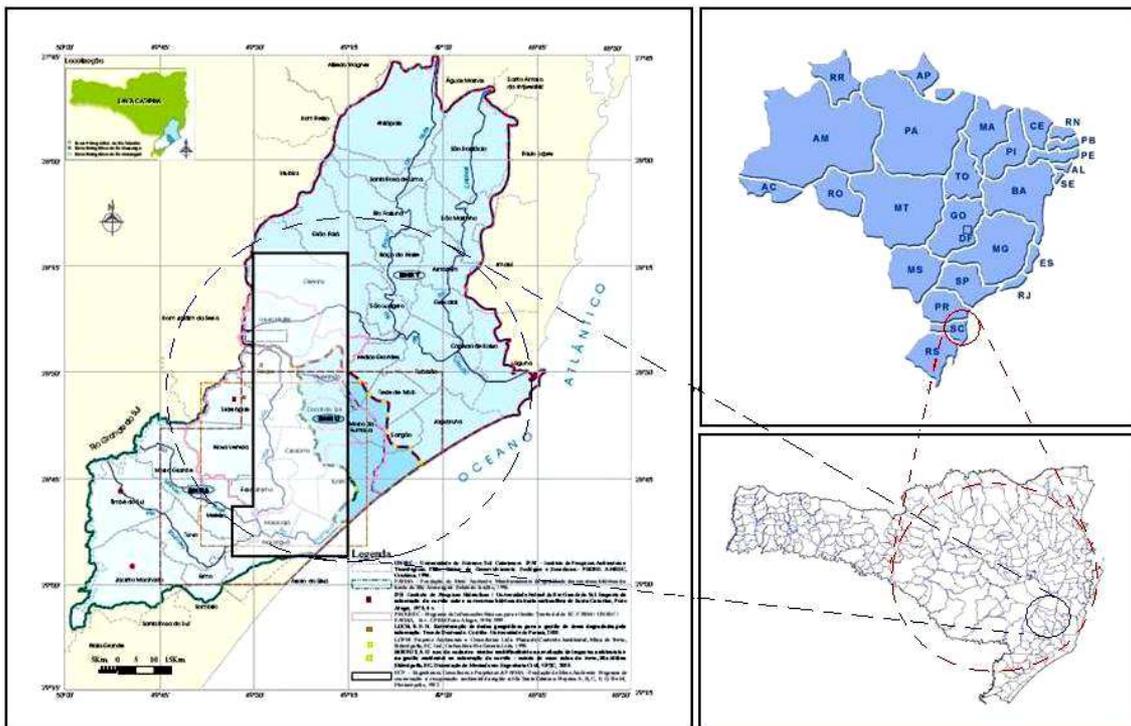


Figura 7. Localização da Região Carbonífera Sul Catarinense (CETEM, 2001) em destaque.

### Amostras

Trabalhou-se com um total de seis amostras, sendo três delas rejeitos provenientes da operação de beneficiamento do carvão ROM, procedentes do Lavador Esperança (Carbonífera Metropolitana). As outras três amostras consistiram de rejeitos procedentes dos antigos depósitos de rejeitos São Roque e Volta Redonda (Carbonífera Criciúma).

As seis amostras, após coletadas e devidamente embaladas em sacos plásticos, foram encaminhadas ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) pelos técnicos das carboníferas. A Tabela 4 apresenta a codificação e as descrições de cada amostra.

Tabela 4. Origem e descrição das amostras.

Código	Descrição	Quantidade
SRA	Depósito de rejeito São Roque – Carbonífera Criciúma	50 kg
SRB	Depósito de rejeito São Roque – Carbonífera Criciúma	48 kg
VR	Depósito de rejeito Volta Redonda – Carbonífera Criciúma	50 kg
R1	Rejeito Lavador Esperança – Carbonífera Metropolitana	61 kg
R2	Rejeito Lavador Esperança – Carbonífera Metropolitana	62 kg
R3	Rejeito Lavador Esperança – Carbonífera Metropolitana	58 kg

## 4.2 Preparação das amostras

Uma vez nos laboratórios do CETEM as amostras foram secas ao ar para retirar uma possível umidade residual. Esta secagem foi realizada em uma área protegida do vento de maneira a não se perder a fração fina das amostras. Após a secagem, realizou-se o quarteamo e homogeneização das amostras, utilizando o método de pilhas tipo cônica, como mostra a Figura 8.



Figura 8. Recepção das amostras: a) recepção b) secagem c) quarteamo.

De cada amostra retirou-se uma fração representativa, de cerca 25 kg, para a realização de todos os testes. O restante das amostras foi devidamente acondicionado em sacos plásticos, identificados e reservados para uma eventual necessidade de realização de testes adicionais.

As amostras foram britadas (britador de mandíbulas Denver Colo modelo Patdct 31903) a uma granulometria inferior a 25,4 mm ou 1 polegada (100% passante na peneira de 25,4 mm).

Posteriormente foi feito o quarteamento pelo método da formação de pilhas longitudinais de seção triangular, foram retiradas alíquotas para o preenchimento das colunas (cada coluna com aproximadamente 4 kg), análises granulométricas (aproximadamente 3,0 kg), análises químicas (aproximadamente 1 kg), e caracterizações mineralógicas (aproximadamente 1 kg). O material restante foi guardado. A Figura 9 mostra as etapas descritas, de preparação das amostras.



Figura 9. Preparação das amostras a) Peneiramento b) Britagem c) e d) formação de pilhas longitudinais.

A Figura 10 apresenta um fluxograma com o procedimento utilizado para a preparação das amostras.

#### 4.2.1 Análise Granulométrica

As análises granulométricas foram realizadas utilizando-se uma série de peneiras Tyler, segundo os procedimentos descritos na ABNT(NBR 7181).

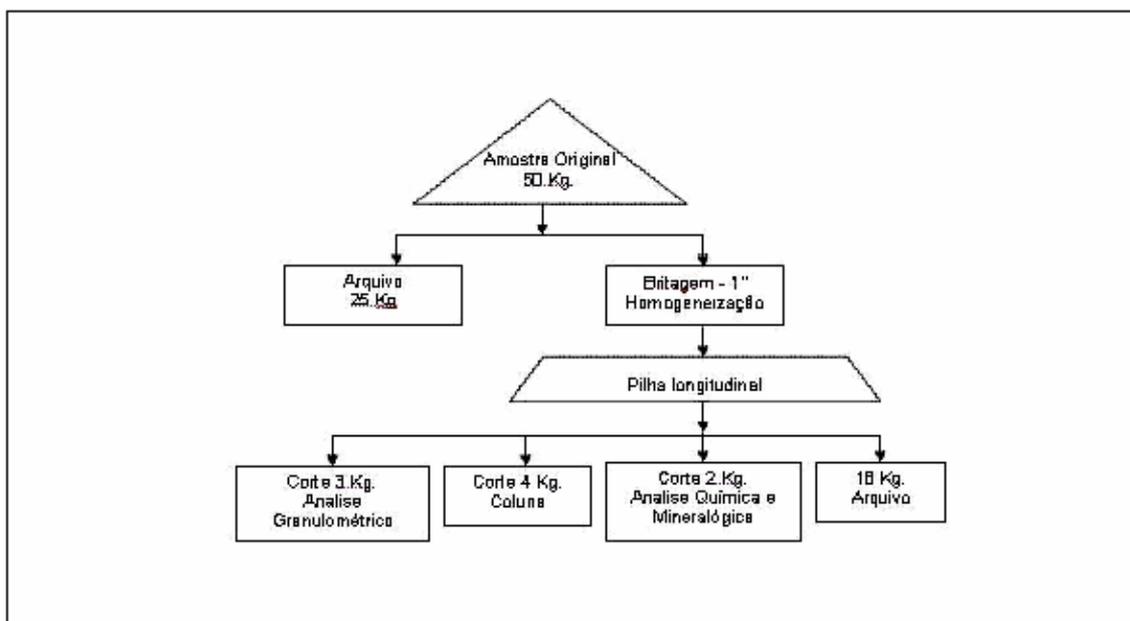


Figura 10. Fluxograma do procedimento de preparação das amostras.

### 4.3 Caracterização Química e Mineralógica

#### 4.3.1 Análises Químicas

##### 4.3.1.1. Determinação do pH da pasta

A determinação do pH da pasta foi realizado com o objetivo de identificar as condições de acidez ou alcalinidade das amostras.

Os testes foram realizados a partir de soluções preparadas com 10,0 g de cada amostra e 9,0 mL de água destilada. Os valores de pH foram determinados com medidor de pH digital marca Analion modelo AM 2000, com eletrodo de vidro combinado Ag/AgCl. A calibração dos equipamentos foi efetuada com soluções tamponadas de pH 4 e pH 7 marca Analion.

### **4.3.1.2. Determinação do Método Estático**

#### **4.3.1.2.1. Determinação do Teste Fizz**

O teste Fizz indica o volume e a concentração do reagente (HCl) utilizado na determinação do potencial de neutralização (PN) no método estático. Para a realização do teste, duas gotas de solução de ácido clorídrico 25% foram adicionadas a 0,5 g de amostra.

A adição do ácido clorídrico tem o objetivo de verificar a presença de carbonatos nas amostras, o qual pode ser reconhecido pelo borbulhamento ou pelo som efervescente no teste (fizz).

#### **4.3.1.2.2. Determinação do Balanço Ácido Base Modificado**

O Método Estático utilizado foi o do Balanço Ácido Base Modificado (BABM), amplamente utilizado, proposto por Sobek *et al.*, (1978). Seu procedimento experimental consiste basicamente de duas etapas:

A primeira é a determinação do potencial de neutralização (PN). Neste teste para cada 2 g de amostra foi adicionado o volume de ácido clorídrico obtido na classificação Fizz. A mistura foi agitada moderadamente por um período de 24 horas. Após as seis primeiras horas, o pH foi medido. De acordo com este método, caso o valor do pH seja superior a 2,0, o volume deve ser aumentado para um valor igual ao volume de ácido clorídrico obtido na classificação Fizz. Ao término deste período de 24 horas, o pH deve ser novamente medido. O valor de pH na faixa 1,5 a 2,0 indica que o volume de ácido clorídrico inicial seja adequado já que a reação dos componentes alcalinos das amostras com o ácido seria completa. Para valores de pH que ultrapassem o valor limite de 2,0 considera-se que o volume de ácido clorídrico seja insuficiente para completar a reação. Posteriormente, as amostras foram tituladas utilizando uma solução de NaOH 0,5N até um valor de pH = 8,3.

Em uma segunda etapa, para calcular o potencial de acidez (PA), para cada amostra analisada de aproximadamente 5,0 g foram determinados os teores de enxofre total ( $S_{\text{Total}}$ ) e enxofre sulfato ( $S_{\text{sulfato}}$ ). A diferença destes teores ( $S_{\text{Total}} - S_{\text{sulfato}}$ ) determina o valor do teor de enxofre pirítico ( $S_{\text{pirítico}}$ ). Este valor multiplicado por 31,25 indica o valor do potencial de acidez (PA).

Finalmente, a partir dos valores determinados para o PN e o PA calculou, por diferença, o potencial de neutralização apurado (PNA), expresso em toneladas equivalentes de  $\text{CaCO}_3$  por 1000 toneladas de material. Estes valores permitem estabelecer o potencial gerador de acidez das amostras.

#### **4.1.3.4. Composição Química**

A determinação da composição química das amostras sólidas foi realizada nos laboratórios da COAM/CETEM (Coordenação de Análises Mineraias do Centro de Tecnologia Mineral).

A sílica ( $\text{SiO}_2$ ) foi determinada por gravimetria, utilizando dois ácidos ( $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ ). O alumínio foi determinado utilizando o método titrimétrico complexométrico com sulfato de zinco e ácido Etilenodiaminotetracético (EDTA), como indicador o alaranjado de xilenol. O sulfato ( $\text{SO}_4^{-2}$ ) foi determinado pelo método gravimétrico com cloreto de bário.

Para a determinação das concentrações de  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cu}$  e  $\text{Pb}$  inicialmente foram digeridas com três ácidos ( $\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ ) posteriormente foi realizada a análise por meio de um equipamento de espectrometria de absorção atômica marca VARIAN, modelo 55 B. As análises para a determinação das quantidades de enxofre foram realizadas pelo com LECO.

### **4.3.2 Análise Mineralógica**

#### **4.3.2.1. Difração de Raios X**

A difração de Raios X permite identificar, de maneira qualitativa, a presença de minerais cristalizados nas amostras. As análises foram focadas na determinação dos seguintes constituintes mineralógicos: carbonatos, sulfetos, quartzo e argilo-minerais.

A caracterização mineralógica das amostras foi realizada em duas etapas, na primeira etapa, as amostras foram pulverizadas, até um tamanho de partícula menor do que 105  $\mu\text{m}$ , desagregadas por meio de um processo de agitação ultra-sônica e fracionadas por diferença de densidade em bromofórmio ( $d = 2,8 \text{ g cm}^{-3}$ ).

Os difratogramas foram obtidos com a utilização de um Difratorômetro de Raios X, marca Siemens, modelo D5000, com valor de radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,406 \text{ \AA}$ ), utilizando uma voltagem de 40 kV e corrente de 30mA. O ângulo de varredura adotado foi de  $2\theta$  variando-se de  $5^\circ$  a  $90^\circ$ , velocidade do goniômetro de  $0,02^\circ$ .

Na segunda etapa foram caracterizadas as frações granulométricas maiores e menores do que 270  $\mu\text{m}$ . Tal procedimento visou a melhor identificação da distribuição da pirita nas amostras. Os difratogramas foram obtidos com a utilização de um Difratorômetro de Raios X, marca Brucker- D4endeavor, com radiação  $\text{CoK}\alpha$  (35 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de  $0,02^\circ 2\theta$  por passo, com tempo de contagem de 1 segundo por passo e coletados de  $5$  a  $80^\circ 2\theta$ . As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados em software Bruker DiffracPlus.

#### **4.3.2.2. Microscopia eletrônica de varredura**

Mediante a utilização do MEV/EDS tornou-se possível a avaliação de alguns aspectos das amostras, principalmente com relação à composição química e

mineralógica. As análises foram realizadas com a utilização de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), marca LEO S440, equipado com um sistema de micro-análise por Espectrometria de Dispersão de Energia (EDS) e um Analisador de Imagens Imquant. A análise foi realizada no laboratório do CETEM. Todas as amostras foram metalizadas com prata, e suas caracterizações microtopográficas foram obtidas a partir de imagens digitalizadas, obtidas no MEV. O microscópio eletrônico foi operado com uma tensão de aceleração de 5,9 kV.

#### 4.4. Unidade Experimental – Montagem das colunas

A unidade experimental, onde foram realizados os testes, é composta basicamente por: a) um tanque de alimentação de água deionizada acoplado a um deionizador de água marca Aquapur modelo Permuton AQ0010, b) uma bomba peristáltica marca Masterflex Cole Parmer modelo 7553-70 de baixa vazão (16 mL/min) utilizada para a alimentação das colunas com água deionizada; c) Seis colunas de acrílico, com altura (h) de 50 cm e diâmetro ( $\phi$ ) de 10 cm. Estas colunas de acrílico foram desenhadas com duas entradas e duas saídas (Figura 11).



Figura 11. Coluna da unidade experimental, mostrando a entrada e saída da água e do ar.

Três das seis colunas foram preenchidas com rejeitos da Carbonífera Criciúma: São Roque A (SRA), São Roque B (SRB) e Volta Redonda (VR). As outras três colunas foram preenchidas com rejeitos da Carbonífera Metropolitana R1, R2 e R3. No fundo de cada coluna colocou-se uma camada com 5,0 cm de espessura de pequenas bolas de material sintético. A finalidade dessa camada foi evitar prováveis entupimentos devido à presença de material fino. Cada coluna foi carregada com 3,4 kg de rejeito, sendo que o maior tamanho de partícula não deve exceder a 1/4 do valor do diâmetro da coluna, como mencionado por Acid Drainage Technology Initiative (ADTI 2002). A conexão entre a bomba e as colunas foram realizadas com a utilização de tubulações de 1/4 “ de diâmetro para a entrada da água e do ar.

Após o preenchimento das colunas com os rejeitos, se fez circular a água deionizada através das amostras por um período de 24 horas. Posteriormente foi realizada a drenagem da coluna, coletando-se o efluente das colunas para análises químicas. Em seguida, as colunas foram alimentadas com oxigênio, por meio de uma linha de ar comprimido, com um fluxo de 16 mL/min. A Figura 12 mostra as conexões entre os acessórios, bomba e as seis colunas de acrílico.



Figura 12. Montagem das colunas.

## **4.5. Procedimento Experimental**

### **4.5.1. Estudo Experimental – Operação da coluna**

Foram utilizados como referência os procedimentos descritos em: “Kinetic Test Procedure for the Prediction of Coal Mine Drainage Quality”, propostos pela ADTI, 2002. Os procedimentos adotados para a operação da coluna foram:

#### **4.5.1.1. Lavagem Inicial**

- As colunas foram alimentadas com água deionizada no sentido “de baixo para cima” (Figura 13a) lentamente para que todo o ar fosse expulso da coluna.
- Bateu-se suavemente as colunas com o objetivo de evitar os vazios entre as partículas, e assim, eliminar as pequenas bolhas de ar que se formaram.
- O tempo de permanência da água deionizada dentro da coluna foi de 40 minutos. Após este período, a coluna foi drenada, o tempo total de drenagem da coluna foi de 2 horas; coletando-se a água para formar uma amostra composta com água das duas lavagem seguintes.
- As duas lavagens seguintes foram realizadas de acordo com os mesmos procedimentos, porém considerando a entrada da água deionizada nas colunas no sentido de “cima para baixo” (Figura 13b).
- A amostra composta de água na saída das colunas (da união das três lavagens; Figura 13c) foi homogeneizada com auxílio de um bastão de vidro. Posteriormente, foram realizadas as medidas dos parâmetros físico-químicos destas amostras (Figura 13d).

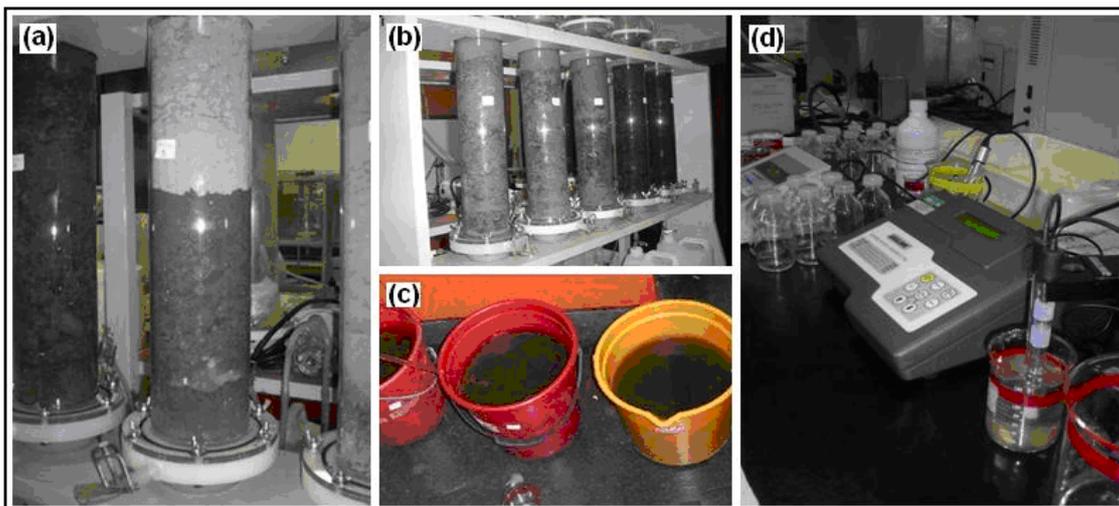


Figura 13. Lavagem inicial.

a) Ingresso da água deionizada no sentido de baixo para acima, b) entrada da água deionizada no sentido de cima para baixo c) amostra composta d) medição dos parâmetros físico-químicos.

#### 4.5.1.2. Ciclos úmidos / secos

Após a lavagem inicial foram realizados de maneira periódica os seguintes procedimentos:

- Início do ciclo úmido “Saturation Cycle”: após o preenchimento da coluna com água, foram fechadas as válvulas de entrada e de saída para a água. Durante o período de 24 horas, as colunas foram alimentadas com ar comprimido, com fluxo de aproximadamente 16 mL/min até conseguir uma pressão positiva (até notar um pequeno fluxo de ar na tubulação de saída do ar, na parte superior da coluna).
- A coluna foi drenada durante o período total de 2 horas. Coletando-se o efluente das colunas para análises físico-químicos e químicos.
- Posteriormente teve início o ciclo seco “Drying Cycle”, o qual se constitui em alimentar as colunas só com ar durante seis dias.
- No sétimo dia foram repetidos os procedimentos para o ciclo úmido (de acordo com procedimento anteriormente mencionado) e feita a análise dos

parâmetros físico-químicos (pH, potencial redox (Eh), condutividade e O<sub>2</sub> dissolvido) do efluente das colunas.

- Durante todo o período de estudo foram coletadas semanalmente amostras do efluente, na saída da coluna, para a determinação das principais variáveis (parâmetros físico-químicos e químicos) que indicaram o grau de oxidação da pirita e o potencial de geração de acidez.
- Quinzenalmente foram coletadas amostras líquidas da lixiviação drenada, as quais foram armazenadas para a realização das análises químicas correspondentes para a determinação de sulfato, alcalinidade, acidez e concentração de metais dissolvidos.
- O tempo de alternância do ciclo permaneceu constante, a cada sete dias, durante todo o desenvolvimento do presente estudo.

#### **4.5.2.**

#### **Análises químicas das soluções drenadas das colunas**

##### **4.5.2.1.**

##### **Análises Físico-Químicos semanais das soluções drenadas das colunas**

As medidas dos valores de pH e Eh (mV) foram realizadas com a utilização de um medidor de pH digital marca Analion modelo AM 2000, com eletrodo combinado de vidro Ag/AgCl. A calibração dos equipamentos foi efetuada com soluções tamponadas de pH 4 e pH 7.

As medidas de condutividade (uS/cm e ou mS/cm) foram obtidas com a utilização do equipamento marca MS Mistura modelo msm 150. As determinações de oxigênio dissolvido foram realizadas com o medidor digital de oxigênio marca Lutron modelo DO 5510. A calibração do equipamento de condutividade foi realizada com uma solução da calibração de 146,7 us/cm.

#### 4.5.2.2.

#### **Análises Químicas quinzenais das soluções drenadas das colunas**

A determinação da composição química das amostras foi realizada no laboratório da COAM/CETEM (Coordenação de Análises Mineraiis/Centro de Tecnologia Mineral).

Nas soluções drenadas das colunas quinzenalmente foi determinado o teor do sulfato ( $\text{SO}_4^{-2}$ ) utilizando o método gravimétrico com cloreto de bário.

As concentrações de Al, Zn, Mn e Pb foram determinados por meio de espectrometria de absorção atômica com equipamento marca VARIAN, modelo 55 B. A análise do alumínio foi feita com chama  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2\text{O}/\text{ar}$  com comprimento de onda de 309,3 nm, com corrente da lâmpada igual a 5 mA e fenda de 0,5 nm. Os demais elementos (Zn, Mn e Pb) foram feitos com chama  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{ar}$ , com comprimento de onda de 213,9 nm, 279,5 nm, e 217,0 nm respectivamente; com igual corrente da lâmpada e fenda mencionada anteriormente.

As análises de Acidez e Alcalinidade foram determinadas de acordo com Standard Methods 2310 e 2320 (Standard Methods, 1995)