# 5. Apresentação e Análise dos Resultados

# 5.1. Caracterização das Amostras sólidas

### 5.1.1. Análise Granulométrica

Os resultados da análise granulométrica das amostras das colunas são apresentados de acordo com parâmetros para o cálculo da composição granulométrica segundo a NBR 6502/1995 (Tabela 5).

As Tabelas 6 a 11 apresentam a distribuição granulométrica e as Figuras 14 a 19 mostram as curvas de distribuição granulométrica das amostras analisadas.

Fração	Diâmetro
Argila	d < 0,002 mm
Silte	0,002 <d 0,06="" <="" mm<="" td=""></d>
Areia fina	0,06 < d < 0,2 mm
Areia média	0,2 < d < 0,6 mm
Areia grossa	0,6 < d < 2 mm
Pedregulho fino	2 < d < 6 mm
Pedregulho médio	6 < d < 20 mm
Pedregulho grosso	20 < d < 60 mm

Tabela 5. Parâmetros para o cálculo da composição granulométrica.

Fonte: NBR 6502,1995

Fra Granule Abe	Fração Granulométrica Abertura		Peso (%)	Peso Acumulado (%)	Peso Passante (%)
Pol.(" )	mm			• •	
3⁄4	19,050	274,70	9,24	9,24	90,76
1⁄2	12,700	484,80	16,31	25,54	74,46
3/8	9,520	170,50	5,73	31,28	68,72
Tyler					
6	3,360	971,40	32,67	63,95	36,05
10	1,680	467,30	15,72	79,67	20,33
20	0,840	291,10	9,79	89,46	10,54
35	0,42	151,40	5,09	94,55	5,45
65	0,21	95,90	3,23	97,77	2,23
150	0,105	47,70	1,60	99,38	0,62
-150	0,105	18,50	0,62	100,00	-
Total:		2973,30		-	-

Tabela 6. Análise granulométrica da amostra SRA.

Figura 14. Curva de distribuição granulométrica da amostra SRA.



	Composição G	ranulomét	trica ( %	) (Esca	la ABN	Τ)	
Araila			Areia			Pedregull	ho
Aigila	Sille	Fina	Média	Grossa	Fino	Médio	Grosso
0,00	0,00	5,45	5,09	25,51	32,67	31,28	0,00

Fra Granule	Fração Granulométrica		Peso (%)	Peso Acumulado (%)	Peso Passante (%)
Abe	ertura			(70)	(70)
Pol.(" )	mm				
3⁄4	19,050	167,80	5,63	5,63	94,37
1⁄2	12,700	402,00	13,49	19,12	80,88
3/8	9,520	205,80	6,91	26,03	73,97
Tyler					
6	3,360	1004,30	33,71	59,74	40,26
10	1,680	364,40	12,23	71,97	28,03
20	0,840	277,80	9,32	81,29	18,71
35	0,42	221,10	7,42	88,71	11,29
65	0,21	175,90	5,90	94,61	5,39
150	0,105	127,20	4,27	98,88	1,12
-150	0,105	33,30	1,12	100,00	-
Total:		2979,60		-	-

Tabela 7. Análise granulométrica da amostra SRB.

Figura 15. Curva de distribuição granulométrica da amostra SRB.



Composição Granulométrica (%) (Escala ABNT)							
Araila	Silto	Areia			Pedregulho		
Aigiia	Argila Sille		Média	Grossa	Fino	Médio	Grosso
0,00 0,00 11,29 7,42 21,55 33,71 26,03 0							0,00

Tabela 8. Análise granulométrica da amostra VR.

Fra Granule	Fração Granulométrica		Peso (%)	Peso Acumulado	Peso Passante
Abe	rtura		. ,	(%)	(%)
Pol.(" )	mm				
3⁄4	19,050	331,60	11,03	11,03	88,97
1⁄2	12,700	468,50	15,59	26,62	73,38
3/8	9,520	215,70	7,18	33,80	66,20
Tyler					
6	3,360	885,90	29,48	63,28	36,72
10	1,680	403,80	13,44	76,71	23,29
20	0,840	234,70	7,81	84,52	15,48
35	0,42	158,40	5,27	89,79	10,21
65	0,21	150,90	5,02	94,82	5,18
150	0,105	64,40	2,14	96,96	3,04
-150	0,105	91,40	3,04	100,00	-
Total:		3005,30		-	-

Figura 16. Curva de distribuição granulométrica da amostra VR.



Composição Granulométrica (%) (Escala ABNT)							
Araila	Araila Silto		Areia			Pedregu	Iho
Aigila	Sille	Fina	Média	Grossa	Fino	Medio	Grosso
0,00 0,00 10,21 5,27 21,25 29,48 33,80 0							0,00

Tabela 9. Análise granulométrica da amostra R1.

Fra Granule	Fração Granulométrica		Peso (%)	Peso Acumulado	Peso Passante
Abe	ertura			(70)	(70)
Pol.(" )	mm				
3⁄4	19,050	769,70	38,67	38,67	61,33
1⁄2	12,700	649,70	32,64	71,32	28,68
3/8	9,520	104,10	5,23	76,55	23,45
Tyler					
6	3,360	346,10	17,39	93,94	6,06
10	1,680	70,50	3,54	97,48	2,52
20	0,840	28,20	1,42	98,90	1,10
35	0,42	12,10	0,61	99,51	0,49
65	0,21	4,80	0,24	99,75	0,25
150	0,105	2,20	0,11	99,86	0,14
-150	0,105	2,80	0,14	100,00	-
Total:		1990,20		-	-

Figura 17. Curva de distribuição granulométrica da amostra R1.



Composição Granulométrica (%) (Escala ABNT)							
Araila	Araila Silto					Pedregull	าอ
Aigila	Argila Silte		Média	Grossa	Fino	Medio	Grosso
0,00 0,00 0,49 0,61 4,96 17,39 76,55						0,00	

Fra Granule	Fração Granulométrica		Peso (%)	Peso Acumulado	Peso Passante
Abe	ertura		( )	(%)	(%)
Pol.(" )	mm				
3⁄4	19,050	343,50	16,93	16,93	83,07
1/2	12,700	578,90	28,52	45,45	54,55
3/8	9,520	152,00	7,49	52,94	47,06
Tyler					
6	3,360	673,10	33,17	86,10	13,90
10	1,680	141,10	6,95	93,06	6,94
20	0,840	66,20	3,26	96,32	3,68
35	0,42	39,50	1,95	98,27	1,73
65	0,21	20,70	1,02	99,29	0,71
150	0,105	7,40	0,36	99,65	0,35
-150	0,105	7,10	0,35	100,00	-
Total:		2029,50		-	-

Tabela 10. Análise granulométrica da amostra R2.

Figura 18. Curva de distribuição granulométrica da amostra R2.



Composição Granulométrica (%) (Escala ABNT)							
Araila	Araila Silte		Areia		Pe	edregulh	10
Aigiia	jia Sile		Média	Grossa	Fino	Medio	Grosso
0,00 0,00 1,73 1,95 10,21 33,17 52,94							0,00

Fra Granule	Fração Granulométrica		Peso (%)	Peso Acumulado	Peso Passante
Abe	ertura		( )	(%)	(%)
Pol.(" )	mm				
3⁄4	19,050	160,90	8,05	8,05	91,95
1⁄2	12,700	231,20	11,57	19,61	80,39
3/8	9,520	112,80	5,64	25,26	74,74
Tyler					
6	3,360	748,90	37,46	62,72	37,28
10	1,680	380,80	19,05	81,77	18,23
20	0,840	209,50	10,48	92,25	7,75
35	0,42	104,60	5,23	97,48	2,52
65	0,21	36,80	1,84	99,32	0,68
150	0,105	9,10	0,46	99,77	0,23
-150	0,105	4,50	0,23	100,00	-
Total:		1999,10		-	-

Tabela 11. Análise granulométrica da amostra R3.

Figura 19. Curva de distribuição granulométrica da amostra R3



Composição Granulométrica (%) (Escala ABNT)										
Argila	Silto	Areia			Pedregulho					
Argila	Sille	Média	Grossa	Fino	Medio	Grosso				
0,00 0,00 2,52 5,23 29,53 37,46 25,26 0,0										

Os resultados das análises granulométricas efetuadas na faixa de tamanho de partícula de 0,1 a 19 mm revelaram que o material tende a concentrar-se nas frações de maior tamanho (pedregulho fino e médio).

O tamanho da partícula maior é de aproximadamente quatro vezes menor que o diâmetro interno (100 mm) da coluna de acrílico (ADTI, 2002).

### 5.1.2. Caracterização Mineralógica

### 5.1.2.1 Difração de Raios X

Na figura 20 são apresentados os difratogramas de raios X da fração total (antes da separação granulométrica) das seis amostras estudadas, os difratogramas indicam que as amostras são constituídas por quartzo, caulinita, illita, rutilo e uma pequena concentração de pirita e calcopirita. Observa-se que as amostras apresentam uma composição mineralógica muito semelhante.



Figura 20. Difratogramas de raios X das amostras total (antes da classificação granulométrica). V = 40 kV, I = 40 mA,  $\lambda K\alpha_{Cu}$  = 1,5418Å.

Adicionalmente, constatara-se a presença de calcita  $(CaCO_3)$  e dolomita  $(CaMg(CO_3)_2)$  nas analises das amostras R1, R2 e R3 pertencentes à Carbonífera Metropolitana.

Nas figuras 21 e 22, são apresentados os difratogramas de raios X das amostras São Roque A e Metropolitana R1 maior 270 µm, já nas figuras 23 e 24, as amostras São Roque A e Metropolitana R1 menor 270µm. Os resultados indicam que a pirita concentra se principalmente na fração maior 270µm. A caulinita e illita ocorre em maior quantidade na fração menor 270µm.







Figura 22. Difratograma de raios X da amostra R1 maior 270  $\mu$ m. V = 35 kV, I = 40 mA, K $\alpha_{Co}$ .







Figura 24. Difratograma de raios X da amostra R1 menor 270  $\mu$ m. V = 35 kV, I = 40 mA, K $\alpha_{Co}$ .

### 5.1.2.2 MEV/EDS

Em todas as amostras analisadas observou-se a presença da pirita, corroborando os dados obtidos na difração de raios X e na lupa binocular. Os grãos de pirita encontram-se liberados e sem alteração superficial.

Nas figuras 25, 27, 29, 31 e 33 são apresentadas as fotomicrografias das amostras SRA, SRB, VR provenientes da Carbonífera Criciúma e das amostras R1 e R2 da Carbonífera Metropolitana nas figuras 26, 28, 29, 30, 32 e 34 os respectivos gráficos de EDS.



Figura 25. Fotomicrografia da amostra SRA (BSE). Grãos de pirita (grão claro), quartzo (SiO<sub>2</sub>) e carvão.



Figura 26. Análise elementar por EDS da amostra SRA.



Figura 27. Fotomicrografia da amostra SRB (BSE). Grãos de pirita (grão claro), quartzo e carvão.



Figura 28. Análise elementar por EDS da amostra SRB.



Figura 29. Fotomicrografia da amostra VR. Grãos de pirita (grão claro)



Figura 30. Análise elementar por EDS do grão de pirita amostra VR.



Figura 31. Fotomicrografia da amostra R1 (BSE). Grãos de carvão, quartzo e pirita (grão claro).



Figura 32. Análises elementar por EDS dos grãos de pirita (1) e quartzo (2) da amostra R1.



Figura 33. Fotomicrografia da amostra R2 (BSE). Grãos de pirita (grão claro) e quartzo e carvão.



Figura 34. Análise elementar por EDS do ponto 2 da amostra R2, indicando a presença da caulinita.

### 5.1.3. Composição química das amostras sólidas

Os resultados revelaram ao SiO<sub>2</sub> e ao Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como os principais constituintes das amostras (estes teores confirmam a presença da caulinita e quartzo), seguidos de CaO e MgO (estes teores confirmam a presença da calcita e dolomita nas amostras R1, R2 e R3). As amostras para as duas carboníferas apresentaram teores semelhantes de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Além disso, foi detectada a presença de Zn, Cu e Pb (Tabela 12).

Espécies	SRA	SRB	VR	R1 R2		R3
(%)						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,00	20,40	19,20	16,40	20,20	20,00
SiO <sub>2</sub>	47,20	48,20	47,90	36,90	46,20	42,40
CaO	0,18	0,17	0,21	3,70	1,80	0,83
MgO	0,31	0,33	0,39	1,60	0,98	0,72
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,60	3,80	3,40	11,10	4,80	3,60
S <sub>Total</sub>	4,10	2,60	1,70	7,70	3,40	2,50
S <sub>sulfato</sub>	0,78	0,71	0,65	0,22	0,12	0,13
S <sub>píritico</sub>	3,32	1,89	1,05	7,48	3,28	2,37
ppm						
Mn	115	106	109	1700	1000	648
Zn	82,10	93,00	83,90	88,70	329	183
Cu	25,50	21,20	30,10	40,50	46,80	39,30
Pb	389	393	308	308	347	292

Tabela 12. Composição química das amostras sólidas das colunas.

Os valores de enxofre total, enxofre pirítico e enxofre sulfato estão apresentados na Figura 35. Os valores de enxofre orgânico são muito baixos. Observa-se que a amostra R1 tem elevado teor de enxofre total e píritico, seguido em ordem decrescente das amostras SRA, R2, SRB, R3 e VR.

Os teores de enxofre sulfato das amostras do rejeito provenientes da Carbonífera Criciúma (SRA, SRB e VR) apresentam valores superiores aos obtidos para os rejeitos (R1, R2 e R3) da Carbonífera Metropolitana. Em parte, isto pode ser explicado provavelmente pela origem dos rejeitos. As amostras provenientes da Carbonífera Criciúma são procedentes dos antigos depósitos de rejeitos submetidos ao intemperismo. Os rejeitos da Carbonífera Metropolitana são amostras mais recentes, provenientes da operação de beneficiamento do carvão.



Figura 35. Distribuição comparativa dos valores de enxofre (total, sulfato e píritico).

### 5.1.4. Método Estático: Balanço Ácido-Base Modificado

Os resultados do pH da pasta e o Teste Fizz. Estes resultados são apresentados na Tabela 13.

Os valores de pH da pasta das amostras da SRA, SRB e VR foram de 2,2, 2,3 e 2,3 respectivamente, e das amostras da R1, R2 e R3 foram de 6,8, 7,5 e 7,5 respectivamente. Estes valores de pH indicam que as amostras da Carbonífera Criciúma (SRA, SRB e VR) apresentam tendência para a geração de ácido.

As amostras da Carbonífera Metropolitana (R1, R2 e R3) apresentam pH da pasta praticamente neutro, o qual indica a ausência de tendência para a geração de ácido.

O Teste Fizz, por meio da classificação do som efervescente produzido, apresentou resultados de "Nenhum" para as amostras SRA, SRB e VR. Esta ausência de som indica a baixa presença de minerais consumidores de ácido (tipo calcário). Para o caso das amostras R1, R2 e R3, a constatação de um som "Moderado" indica a existência de alguma quantidade presente de minerais consumidores de ácido.

Amostra	pH da Pasta	Teste Fizz
SRA	2,21	Nenhum
SRB	2,38	Nenhum
VR	2,39	Nenhum
R1	6,82	Moderado
R2	7,55	Moderado
R3	7,50	Moderado

Tabela 13. Resultados do pH da pasta das amostras e da classificação Fizz das amostras.

O Método Estático consiste em um procedimento padrão para determinar o potencial gerador de ácido das amostras. Este método consiste na determinação do balanço ou contabilização ácido-base dos minerais potencialmente geradores de acidez e dos minerais potencialmente consumidores de acidez de uma amostra. A diferença entre a capacidade de produção de ácido (PA) e o potencial de neutralização (PN), fornece o valor do potencial de neutralização apurado (PNA), sendo o valor expresso em kg CaCO<sub>3</sub>/ 1000 t de rocha. A Tabela 14 apresenta os resultados obtidos do PN, PA e PNA mediante os valores de enxofre total e enxofre píritico.

			AMC	STRAS		AMOSTRAS							
(%)	SRA	SRB	VR	R1	R2	R3							
6	4 10	2.60	1 70	7 70	2 40	2.50							
S Total	4,10	2,60	1,70	7,70	3,40	2,50							
S <sub>Sufato</sub>	0,78	0,71	0,65	0,22	0,12	0,13							
S <sub>Píritico</sub>	3,32	1,89	1,05	7,48	3,28	2,37							
(tCaCO3/1000 t)													
РА	103,75	59,06	32,81	233,75	102,50	74,06							
PN	16,77	17,00	16,20	451,20	452,50	451,20							
PNA	-86,98	-42,06	-16,61	217,45	350,00	377,14							
PN/PA	0,16	0,29	0,49	1,93	4,41	6,09							

Tabela 14. Resultados do Método Estático (Balanço Ácido Base Modificado) para as amostras

De acordo com Sobeck *et al* (1978), os valores de PNA podem ser interpretados da seguinte maneira:

- PNA ≥ +20 kg CaCO<sub>3</sub>/t, indica que o material apresenta um pequeno risco de gerar ácido.
- PNA ≤ -20 kg CaCO<sub>3</sub>/t, classifica o material como gerador de ácido.
- Os valores compreendidos entre -20 < PNA < +20 kg CaCO<sub>3</sub>/t apresentam maior sensibilidade nos aspectos classificatórios. Desta forma devem ser designados dentro do campo das incertezas.

Outra forma de interpretar os resultados obtidos é mediante a razão PN/PA (razão do potencial de neutralização). Esta razão fornece uma indicação das quantidades relativas dos constituintes produtores versus consumidores de acidez (Lawerence e Wang 1996). O material é considerado com pequeno risco de gerar ácido quando apresenta PN/PA >2,5. Se o material apresentar valores 2,5> PN/PA > 1 é denominado incerto, e finalmente, os valores que apresentam PN/PA<1 revelam que o material é gerador de ácido (Adam, *et al.* 1997).

De acordo com a classificação mencionada anteriormente e com os valores mostrados na Tabela 14, as amostras da Carbonífera Criciúma denominadas SRA e

SRB apresentam valores de PNA de  $- 86,9 \text{ tCaCO}_3/1000t$  e  $- 42,0 \text{ tCaCO}_3/1000t$ , respectivamente. Estes valores de PNA indicam que as amostras são potencialmente geradoras de acidez. A amostra VR apresenta valor de PNA de  $-16,61 \text{ tCaCO}_3/1000t$ , a qual a classifica na zona de incerteza.

Os valores de PNA para as amostras da Carbonífera Metropolitana R1, R2 e R3 apresentam valores de PNA de 217,4 tCaCO<sub>3</sub>/1000t, 350 tCaCO<sub>3</sub>/1000t e 377 tCaCO<sub>3</sub>/1000t, respectivamente. Estes valores indicam que as amostras apresentam um pequeno risco de gerar ácido. Isto pode estar relacionado à elevada quantidade de material alcalino presente nas amostras (a Tabela 12 mostra os valores elevados de CaO e MgO).

Em quanto à classificação, segundo o critério do PN/PA, das amostras R2 e R3 tem-se que estas apresentam um pequeno risco de gerar ácido, no caso da amostra R1 não se pode definir uma classificação devido a que seus resultados se encontram numa faixa incerta segundo o critério de classificação. Todas as amostras da Carbonífera Criciúma (SRA SRB e VR) revelam que apresentam potencial de geração de ácido.

A partir dos resultados obtidos com o método estático, utilizou-se o método cinético com o objetivo de confirmar os dados obtidos pelo primeiro método. Estes serão encontrados a partir da análise do comportamento dos diferentes parâmetros monitorados ao longo do tempo no método cinético.

## 5.2 Método Cinético: Colunas de Lixiviação

### 5.2.1 Validação dos resultados do Método Estático

Para validar os resultados do método estático e determinar a qualidade da drenagem (metais dissolvidos) nos diferentes tipos de amostras foi avaliado o comportamento dos diferentes parâmetros analisados que indicam a variação de geração de acidez em função do tempo. Além disso, foi feita a comparação do comportamento de lixiviação nos diferentes tipos de rejeitos das carboníferas.

# 5.2.1.1 Variabilidade dos valores dos parâmetros físico- químicos

Os seguintes parâmetros físico-químicos foram determinados nos efluentes das colunas: pH, Eh potencial de oxidação - redução (mV), condutividade (mS/cm), alcalinidade total (mg/L de CaCO<sub>3</sub>), acidez (mg/L de CaCO<sub>3</sub>) e SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> (g/L).

Os resultados das análises das amostragens semanais e quinzenais do efluente das colunas são apresentados nas Tabelas A.1 a A.12. (Apêndice A). Com estes valores se construíram gráficos mostrando o comportamento dos parâmetros analisados em função do tempo (semanas ou número de ciclos) que estão apresentados nas Figuras 36 a 47.

A medida dos valores de Eh e pH são indicativos da geração de drenagem ácida para um determinado corpo mineral. Estas medidas são apresentadas nas Figuras 36 a 38 para as amostras provenientes da Carbonífera Criciúma.



Figura 36. Variação do pH e do potencial Redox na solução drenada para a coluna SRA.



Figura 37. Variação do pH e do potencial Redox na solução drenada para a coluna SRB.



Figura 38. Variação do pH e do potencial Redox na solução drenada para a coluna VR.

Nas Figuras 36 a 38 observa-se que as soluções drenadas provenientes das colunas com amostras da Carbonífera Criciúma denominadas SRA, SRB e VR apresentaram valores de pH < 3 e Eh > 650 mV durante todo o período do ensaio. Valores de Eh > 500 mV indicam a oxidação do Fe<sup>3+</sup> e valores de pH < 3,5 indicam uma oxidação significativa provavelmente à presença da bactéria Thiobacillus Ferrooxidans (Mend Programa, 1991). Estes resultados indicam a ocorrência da DAM.

Esta afirmação está de acordo com a ausência de alcalinidade, com os comportamentos da condutividade, (1,45 - 3,71 mS/cm), acidez (487,5 - 2975 mg/L) CaCO<sub>3</sub>) e sulfato (0,3 - 2,9 g/L). Estes valores são considerados elevados comparados aos valores obtidos para as amostras da Carbonífera Metropolitana. As Figuras 39 a 41 apresentam as tendências dos parâmetros mencionados.



Figura 39. Variação da condutividade nas soluções drenadas para as colunas SRA, SRB e VR.



Figura 40. Variação da acidez nas soluções drenadas para as colunas SRA, SRB e VR.



Figura 41. Variação do sulfato nas soluções drenadas para as colunas SRA, SRB e VR.

Os valores de Eh e pH das amostras provenientes da Carbonífera Metropolitana podem ser observados nas Figuras 42 a 44.



Figura 42. Variação do pH e do potencial Redox na solução drenada da coluna R1.



Figura 43. Variação do pH e do potencial Redox na solução drenada da coluna R2.



Figura 44. Variação do pH e do potencial Redox na solução drenada da coluna R3.

Nas figuras 43 e 42 se apresentam os comportamentos do pH e Eh para as amostras R1 e R2 estas amostras tem praticamente valores neutros de pH. Isto pode estar relacionado ao fato de que a química do processo durante este período de tempo pode ter sido influenciada pela predominância do potencial de neutralização sobre o potencial de geração de ácido em função da presença dos materiais alcalinos nas amostras (Calcita e ou dolomita), ocasionando a neutralização. Posteriormente, o pH atinge valores inferiores a 4, com o conseqüente aumento dos valores de Eh de 250 a cerca de 700 mV ( última semana). De acordo com o Mend Program (1991), valores de Eh superiores a 450 mV indicam um ambiente oxidante, influenciado pela bactéria oxidante do ferro.

Este comportamento sugere que mesmo com um pH inicial neutro e valores baixos de condutividade (0,32 a 0,90 mS/cm), sulfato (0,22 a 2,1 g/L) e acidez (menores do que 64 mg/L CaCO<sub>3</sub>), comparados aos valores das amostras da Carbonífera Criciúma, podem gerar DAM. Este fato foi confirmado pelo incremento dos valores de acidez nas últimas semanas (a partir da semana 13), a qual é um indicador de geração de DAM (Summers e Bonelli, 1997). As tendências dos parâmetros mencionados são apresentadas nas Figuras 45 a 47.

As amostras R1, R2 e R3 apresentam um potencial de neutralização similar (451,2 tCaCO<sub>3</sub>/1000t ). Porém, o comportamento do Eh e do pH da amostra R3 (Figura 44) ainda não apresenta um comportamento semelhante ao de R1 e R2. Isto pode ser explicado pelo fato da amostra R3 apresentar um potencial menor de acidez (74,06 tCaCO<sub>3</sub>/1000t) do que as amostras R1 (233,75 tCaCO<sub>3</sub>/1000t) e R2 (102,5 tCaCO<sub>3</sub>/1000t). Portanto, o material alcalino (potencial de neutralização) presente é maior do que o potencial de geração de acido, dominando ainda a química da coluna.



Figura 45. Variação da condutividade nas soluções drenadas das colunas R1, R2 e R3.



Figura 46. Variação da acidez nas soluções drenadas das colunas R1, R2 e R3.



Figura 47. Variação do sulfato nas soluções drenadas das colunas R1, R2 e R3.

Analisando os resultados do Método Estático para as amostras SRA e SRB, as quais apresentam valores de PNA negativos (classificados como geradores de acidez) e o comportamento dos parâmetros físico-químicos, pode-se confirmar os resultados da avaliação pelo método estático. A amostra VR apresentou um valor de PNA classificado como incerto. Porém, analisando o comportamento de seus parâmetros físico-químicos pode-se afirmar a existência de uma maior probabilidade de gerar DAM.

Em relação ao material da Carbonífera Metropolitana, as três amostras R1, R2 e R3 apresentaram valores de PNA de 217,45; 350 e 377,14 tCaCO<sub>3</sub>/1000t, respectivamente, os quais indicam a existência de um pequeno risco de gerar ácido. No entanto os resultados do método estático resultaram incongruentes com relação aos resultados obtidos para o comportamento dos parâmetros físico-químicos em função do tempo (método cinético). Esta incongruência pode ser explicada pelo fato de que o método estático é uma análise de curto prazo que não leva em consideração as taxas de geração de acidez e sua neutralização, a diferencia do método cinético que si considera ditas taxas.

# 5.2.2. Qualidade da água de drenagem das colunas

Para determinar a qualidade da água de drenagem das colunas, foram estabelecidos ciclos de contatos sólidos/líquido, propiciando a ocorrência das reações de solubilização dos metais. Dentre as espécies químicas solubilizadas nas colunas, foi realizado um acompanhamento analítico para os seguintes elementos: Zn, Al, Mn e Pb (em mg/L).

Conhecer a qualidade de drenagem das colunas (a tendência) é uma ferramenta útil para mostrar as autoridades ambientais que os parâmetros de futuras descargas (efluentes) de pilhas e bacias de rejeitos, se encontram de acordo com os padrões de qualidade de água (valores limite adotados como requisito normativo).

Para o presente estudo foi utilizado o Padrão de Qualidade de Água (PQA) mencionado na Resolução 357 da CONAMA (março 2005). De acordo com esta resolução, as concentrações aceitáveis para águas superficiais Classe I (águas que podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano após tratamento simplificado) e para Classe II (águas que podem ser destinadas ao abastecimento após tratamento convencional). Também são apresentados os valores do PQA para lançamento dos efluentes na Tabela 15.

ParâmetroConcentração (PQA) Classe I e IIConcentração (PQA) para lançamento de efluentesZn0,18 mg/L5,0 mg/LAl (*)0,1 mg/L-Mn0,1 mg/L1,0 mg/L (*)Pb0,01 mg/L0,5 mg/L $SO_4^{-2}$ 250 mg/L-			-
Classe I e II lançamento de efluentes   Zn 0,18 mg/L 5,0 mg/L   Al (*) 0,1 mg/L -   Mn 0,1 mg/L 1,0 mg/L (*)   Pb 0,01 mg/L 0,5 mg/L   SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> 250 mg/L -	Parâmetro	Concentração (PQA)	Concentração (PQA) para
Zn   0,18 mg/L   5,0 mg/L     Al (*)   0,1 mg/L   -     Mn   0,1 mg/L   1,0 mg/L (*)     Pb   0,01 mg/L   0,5 mg/L     SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> 250 mg/L   -		Classe I e II	lançamento de efluentes
Al (*) 0,1 mg/L -   Mn 0,1 mg/L 1,0 mg/L (*)   Pb 0,01 mg/L 0,5 mg/L $SO_4^{-2}$ 250 mg/L -	Zn	0,18 mg/L	5,0 mg/L
Mn   0,1 mg/L   1,0 mg/L (*)     Pb   0,01 mg/L   0,5 mg/L $SO_4^{-2}$ 250 mg/L   -	Al (*)	0,1 mg/L	-
Pb   0,01 mg/L   0,5 mg/L $SO_4^{-2}$ 250 mg/L   -	Mn	0,1 mg/L	1,0 mg/L (*)
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> 250 mg/L -	Pb	0,01 mg/L	0,5 mg/L
	$SO_4^{-2}$	250 mg/L	-

Tahola	15	Parâmotros da	qualidada da	e unè i
Tapela	10.	Parametros da		i adua.

(\*) dissolvido

As análises dos metais dissolvidos indicaram a velocidade de esgotamento de metais da amostra por comparação com seu conteúdo original. As tendências do comportamento dos metais lixiviáveis (Zn, Al, Mn e Pb) das amostras da coluna SRA, SRB e VR da Carbonífera Criciúma são apresentadas nas Figuras 48 ao 51.



Figura 48. Variação da concentração do Zn nas soluções drenadas das colunas SRA, SRB e VR.



Figura 49. Variação da concentração do Al nas soluções drenadas das colunas SRA, SRB e VR



Figura 50. Variação da concentração do Mn nas soluções drenadas das colunas SRA, SRB e VR



Figura 51, Variação da concentração do Pb nas soluções drenadas das colunas SRA, SRB e VR

.

#### Qualidade de drenagem da coluna SRA

Durante todo o período de duração do teste de lixiviação das colunas (21 semanas), foram feitas análises de Pb no efluente da coluna SRA. Dos resultados obtidos para estas análises, cinco amostras apresentaram valores de concentração superiores ao Padrão de Qualidade de Água (PQA) para Pb - 0,01 mg/L (Figura 51). As demais amostras apresentaram valores de <0,1 mg/L e <0,2mg/L (limite de detecção do equipamento). Neste caso, não se pode concluir que estas amostras estejam de acordo com a resolução 357 da CONAMA, já que o valor PQA é menor do que limite de detecção do equipamento utilizado na análise.

Em relação aos valores de concentração de Zn e Al, todas as determinações apresentaram valores superiores ao PQA de 0,18 mg/L e 0,1 mg/L, respectivamente (Figura 48 e Figura 49). Os valores de Mn apresentaram valores superiores ao PQA de 0,1 mg/L somente para as sete análises iniciais (Figura 50).

### Qualidade de drenagem da coluna SRB

Dos valores obtidos para as análises de Pb no efluente da coluna SRB, três amostras apresentaram valores superiores ao PQA para Pb - 0,01 mg/L (Figura 51). As demais amostras apresentaram valores de <0,1 mg/L e <0,2 mg/L (limite de detecção do equipamento). Em relação a este elemento não se pode afirmar que seus valores encontram-se acima do PQA referido pela resolução 357 da CONAMA, já que o PQA é menor do que limite de detecção do equipamento.

Em relação à concentração de Zn, os valores obtidos se apresentaram superiores ao PQA (0,18 mg/L) (Figura 48) para as amostras coletadas no período do teste compreendido entre a 1ª e a 13ª semana. As demais amostras apresentaram valores abaixo do PQA. Para as medidas de concentração de Al no efluente, todas as amostras apresentaram valores superiores ao PQA (0,1 mg/L) (Figura 49). Para as medidas de concentração de Mn, todas as amostras apresentaram valores superiores ao PQA (0,1 mg/L) (Figura 50). Todas as análises das concentrações de Zn apresentaram valores superiores ao PQA de Zn (0,18 mg/L) (Figura 48), com exceção das amostras das semanas 17, 19 e 21. Neste caso, foram obtidos valores em mg/L de 0,14; 0,13 e 0,18, respectivamente os quais não excedem ao PQA. Em relação as determinações de Al no efluente, todas as amostras apresentaram valores superiores ao PQA (0,1 mg/L) (Figura 49). Para as análises de concentração de Mn, as amostras coletadas no período compreendido entre a 1<sup>a</sup> e a 9<sup>a</sup> semana apresentaram valores superiores ao PQA (0,1 mg/L) (Figura 50), As demais amostras apresentaram valores abaixo do PQA.

As análises de Pb do efluente da coluna VR, revelaram que duas amostras apresentaram valores superiores ao PQA (0,01 mg/L), (Figura 51). As demais amostras apresentaram valores de <0,1 mg/L e <0,2 mg/L (limite de detecção do equipamento). Neste caso, o valor estabelecido pelo PQA é inferior ao limite de detecção do equipamento utilizado para as análises, portanto, não se pode afirmar que estes valores encontram-se acima do PQA referido pela resolução 357 da CONAMA.

Em resumo, a qualidade da água da drenagem das colunas das amostras SRA, SRB e VR, provenientes da Carbonífera Criciúma, durante todo período dos testes apresentaram valores superiores ao PQA determinados na Resolução357 da CONAMA para Clase I e II dos elementos Zn, Al e Mn (nas primeiras semanas). No casso do Pb, os valores obtidos apresentaram valores superiores ao PQA ou apresentaram valores <0,1 mg/L (limite de detecção do equipamento). Em relação a este elemento, não se pode afirmar que seus valores encontram-se acima do PQA, devido ao fato que o PQA é menor do que limite de detecção do equipamento.

Em geral, as tendências para as amostras da Carbonífera Criciúma apresentaram elevadas concentrações de metais no inicio dos testes, provavelmente devido a lavagem dos produtos de oxidação armazenados; porém, com o decorrer tempo a tendência destes valores é decrescente, sendo que para alguns metais a tendência resulto quase invariável.

# Qualidade de drenagem da coluna R1, R2 e R3

As tendências do comportamento dos metais analisados (Zn, Al, Mn e Pb) da amostras das colunas R1, R2 e R3 da Carbonífera Metropolitana se apresentam nas Figuras 52 a 55.



Figura 52. Variação da concentração do Zn nas soluções drenadas das colunas R1, R2 e R3.



Figura 53. Variação da concentração do Al nas soluções drenadas das colunas R1, R2 e R3.



Figura 54. Variação da concentração do Mn nas soluções drenadas das colunas R1, R2 e R3.



Figura 55. Variação da concentração do Pb nas soluções drenadas das colunas R1, R2 e R3.

Durante as 23 semanas de duração do teste da lixiviação das colunas, foram realizadas análises de Pb no efluente das colunas R1, R2 e R3. Dos resultados obtidos, todas as amostras apresentaram valores de <0,1 mg/L e <0,2 mg/L (limite de detecção do equipamento). Neste caso, não se pode concluir que estas amostras estejam de acordo com PQA para este elemento (Pb - 0,01 mg/L) da resolução 357 da CONAMA (Figura 55), já que o valor PQA é menor do que limite de detecção do equipamento.

Os valores de concentração de Zn das amostras R1, R2 e R3, coletadas no período compreendido entre a 1<sup>a</sup> e a 9<sup>a</sup> semana apresentaram valores de <0,2 mg/L portanto, não se pode afirmar que seus valores estejam abaixo do PQA de Zn (0,18 mg/L). Para as amostras coletadas nas semanas seguintes utilizou–se uma metodologia com um menor limite de detecção; os resultados obtidos para amostra R1 a partir da 13<sup>a</sup> semana apresentaram valores superiores ao PQA, com exceção dos valores das duas últimas semanas (0,14 mg/L e 0,18 mg/L, respectivamente). Para as amostras R2 e R3 os valores da concentração de Zn não apresentaram valores superiores ao PQA. (Figura 52).

As medidas de concentração do Al na amostra R1 coletada durante as duas primeiras semanas apresentaram valores de 1,4 mg/L e 3 mg/L, respectivamente; a amostra R2 coletada durante o mesmo período apresentaram valores de 2,9 mg/L e 4,8 mg/L respectivamente. Similarmente para R3 se tem os valores de 2,4 mg/L e 5 mg/L, respectivamente. Todos estes valores são superiores ao PQA no (Al – 0,1 mg/L). As medidas de concentração de Al das amostras coletadas nas semanas seguintes apresentaram o valor de <0,5 e logo <1,0 mg/L porém não se pode concluir que se encontrem acima do PQA referido pela resolução 357 da CONAMA, devido a que o valor PQA (Figura 53) é menor do que o valor registrado pelo laboratório.

Os valores de concentração de Mn para as amostras R1, R2 e R3 apresentaram valores superiores ao PQA de 0,1 mg/L (Figura 54). É importante mencionar que a partir da 13<sup>a</sup> semana de lixiviação, os valores das concentrações de Mn apresentaram um valor três vezes maior. Isto pode estar relacionado à redução do pH a 5 (pH inicial igual a 7) e o incremento do valor de Eh em torno de 450 mV (Eh inicial igual a 380 mV), o que indica o inicio da geração da DAM e a lixiviação dos metais mais solúveis, como o Mn para essa faixa de pH.

Em resumo, a qualidade da água de drenagem das colunas das amostras R1, R2 e R3 provenientes da Carbonífera Metropolitana durante todo o período dos testes apresentaram valores superiores ao PQA da Resolução 357 da CONAMA, para Classe I e II somente para o Mn. Os valores das concentrações de Pb, Al (após as duas primeiras semanas) e Zn (durante as nove primeiras semanas) apresentam valores não conclusivos devido a que os valores apresentados são os limites de detecção do equipamento e esse valor encontram-se acima do PQA.

As amostras da Carbonífera Metropolitana não apresentaram elevadas concentrações de metais na fase inicial dos testes (a exceção do Al). Para as concentrações de Mn apresentaram valores relativamente altos quando comparados com os valores de Mn das amostras da Carbonífera Criciúma.

Em relação ao Sulfato, todas as medidas das seis amostras apresentaram valores superiores ao PQA (0,25 g/L). (Figura 41 e 47). Os valores de Al total foram analisados tendo como referência o valor do PQA de Al dissolvido de 0,1 mg/L (Resolução No 357 CONAMA).

Quando se utilizam os padrões de lançamento de efluentes (Resolução 357 da CONAMA) para caracterizar a qualidade de drenagem das colunas, em relação ao Zn e Pb estes não excedem o padrão de lançamento de efluentes (5,0 mg/L e 0,5 mg/L respectivamente) nas amostras da carbonífera Criciúma e Metropolitana. Em quanto aos valores de Mn só as amostras da Carbonífera Metropolitana excedem o padrão de lançamento de efluentes para o Mn (1,0 mg/L). Os valores de Mn total foram analisados tendo-se como referencia o valor do padrão de lançamento de Mn dissolvido de 1,0 mg/L. Os padrões de lançamento de efluentes não se apresentam padrões para o sulfato e Al.

### 5.3 Cinética da Oxidação da Pirita

A quantidade de pirita convertida ao longo do tempo foi determinada considerado o sulfato medido no efluente das colunas e a estequiometria da reação de oxidação da pirita. Sabe-se que espécies intermédias ( $S_2O_3^{2-}$ ) podem ser produzidas durante a reação, mas estas apresentam curtos períodos de vida Goldhaber, (1983); Moses (1987). A conversão fracional da pirita foi estimada a partir dos resultados experimentais obtidos em cada semana.

## 5.3.1 Cálculo da conversão fracional da pirita de forma experimental

A conversão fracional da pirita é a relação entre a massa convertida e a inicial. A massa inicial da pirita pode ser determinada a partir dos resultados das análises químicas de enxofre píritico. (equações B1, B.3 e B.4 ; Apêndice B).

A massa de pirita oxidada pode se ser encontrada a partir da massa de  $SO_4^{-2}$  gerada em cada semana, o qual pode ser obtido a partir do balanço de massas para o  $SO_4^{-2}$  na coluna (Apêndice B) e com a relação estequiométrica entre a pirita (FeS<sub>2</sub>) e o sulfato ( $SO_4^{-2}$ ) (reação B.6, Apêndice B). As massas de  $SO_4^{-2}$  foram calculadas a partir dos volumes de entrada de água deionizada, de saída do efluente das colunas e da concentração de  $SO_4^{-2}$  do efluente das colunas.

As conversões fracionais da pirita foram calculadas para 21 semanas do teste e são mostradas na Tabela 16.

Tempo	Fração de conversão da pirita								
Semanas	SRA	SRB	VR	R1	R2	R3			
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000			
1	0,0068	0,0089	0,0194	0,0012	0,0021	0,0042			
2	0,0175	0,0249	0,0460	0,0024	0,0038	0,0077			
3	0,0304	0,0429	0,0768	0,0035	0,0053	0,0102			
4	0,0372	0,0522	0,0976	0,0045	0,0075	0,0157			
5	0,0384	0,0539	0,1102	0,0053	0,0102	0,0240			
6	0,0437	0,0612	0,1270	0,0067	0,0136	0,0287			
7	0,0523	0,0732	0,1466	0,0087	0,0176	0,0301			
8	0,0572	0,0853	0,1574	0,0121	0,0228	0,0342			
9	0,0588	0,0988	0,1605	0,0169	0,0292	0,0407			
10	0,0645	0,1127	0,1699	0,0198	0,0330	0,0461			
11	0,0735	0,1268	0,1844	0,0211	0,0352	0,0502			
12	0,0814	0,1397	0,1974	0,0224	0,0373	0,0547			
13	0,0886	0,1504	0,2101	0,0236	0,0395	0,0600			
14	0,0966	0,1604	0,2246	0,0252	0,0419	0,0667			
15	0,1053	0,1722	0,2397	0,0269	0,0446	0,0751			
16	0,1127	0,1838	0,2539	0,0286	0,0474	0,0855			
17	0,1193	0,1907	0,2662	0,0306	0,0497	0,0976			
18	0,1280	0,2049	0,2860	0,0343	0,0533	0,1146			
19	0,1382	0,2284	0,3137	0,0394	0,0585	0,1346			
20	0,1448	0,2374	0,3275	0,0419	0,0615	0,1516			
21	0,1492	0,2408	0,3359	0,0426	0,0633	0,1653			

Tabela 16. Conversões fracionais da pirita.

### 5.3.2 Cálculo da conversão fracional da pirita utilizando o Modelo do Núcleo não Reagido

De forma a validar o Modelo do Núcleo Não Reagido utilizando, as conversões teóricas (modelo) foram calculadas, levando em consideração as possíveis etapas controladoras do processo, e comparadas com as conversões fracionais da pirita obtidas experimentalmente. Segundo o modelo, as possíveis etapas controladoras (a mais lenta) do processo são: transferência de massa através da camada limite e camada cinza (sólido reagido convertido no material inerte chamado cinza), e a reação química propriamente dita.

O valor de  $\tau$ , tempo para a conversão total, foi determinado fazendo a regressão linear das equações 16; 18 e 20 com os resultados experimentais da SRA e estão apresentados nas Figuras 56 ao 58.



Figura 56. Determinação do parâmetro  $\tau$  para quando a etapa controladora for a transferência de massa através da camada limite para os resultados da SRA.



Figura 57. Determinação do parâmetro  $\tau$  para quando a etapa controladora for a transferência de massa através da camada de cinza para SRA.



Figura 58. Determinação do parâmetro  $\tau$  para quando a etapa controladora for a reação química entre o oxigênio e o sólido na superfície de reação para SRA.

Etapas	SRA	Ajuste	SRB	Ajuste	VR	Ajuste
	Dias (anos)	(R <sup>2</sup> )	Dias (anos)	(R <sup>2</sup> )	Dias (anos)	(R <sup>2</sup> )
Limite	1000 (2,7)	0,9928	588 (1,6)	0,9959	500 (1,4)	0,9866
Cinza	25000 (68,5)	0,8305	10000 (27,4)	0,8293	5000 (13,7)	0,8694
Químico	3333 (9,1)	0,9916	1666 (4,6)	0,99410	1250 (3,4)	0,9884

Tabela 17. Resumo dos valores de  $\tau$  apresentados em dias (anos)

Etapas	R1	Ajuste	R2	Ajuste	R3	Ajuste
	Dias (anos)	(R <sup>2</sup> )	Dias (anos)	(R <sup>2</sup> )	Dias (anos)	(R <sup>2</sup> )
Limite	3333 (9,1)	0,9809	2000 (5,5)	0,9906	1000 (2,7)	0,9172
Cinza	333333 (913,2)	0,9803	142857 (391,4)	0,8500	33333 (91,3)	0,5779
Químico	10000 (27,4)	0,8630	5000 (13,7)	0,9908	2500 (6,8)	0,9079

As conversões fracionais da pirita para as diferentes amostras, apresentadas na Tabela 18 e 19, foram determinadas teoricamente utilizando as equações 16; 18 e 20, com os valores de  $\tau$  calculados para as seis colunas.

Tempo		Xb (SRA)			Xb (SRB)		Xb (VR)		
Semana	Limite	Químico	Cinza	Limite	Químico	Cinza	Limite	Químico	Cinza
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
1	0,0070	0,0063	0,0287	0,0119	0,0125	0,0452	0,0140	0,0167	0,0637
2	0,0140	0,0125	0,0406	0,0238	0,0250	0,0638	0,0280	0,0332	0,0894
3	0,0210	0,0188	0,0496	0,0357	0,0373	0,0779	0,0420	0,0496	0,1092
4	0,0280	0,0250	0,0572	0,0476	0,0496	0,0897	0,0560	0,0657	0,1258
5	0,0350	0,0312	0,0638	0,0595	0,0617	0,0997	0,0700	0,0817	0,1402
6	0,0420	0,0373	0,0697	0,0714	0,0737	0,1090	0,0840	0,0975	0,1531
7	0,0490	0,0435	0,0753	0,0833	0,0856	0,1176	0,0980	0,1131	0,1647
8	0,0560	0,0496	0,0804	0,0952	0,0975	0,1256	0,1120	0,1285	0,1753
9	0,0630	0,0556	0,0851	0,1071	0,1092	0,1329	0,1260	0,1437	0,1859
10	0,0700	0,0617	0,0897	0,1190	0,1208	0,1398	0,1400	0,1588	0,1953
11	0,0770	0,0677	0,0940	0,1309	0,1323	0,1468	0,1540	0,1737	0,2044
12	0,0840	0,0737	0,0981	0,1428	0,1437	0,1527	0,1680	0,1884	0,2131
13	0,0910	0,0797	0,1020	0,1547	0,1550	0,1585	0,1820	0,2029	0,2213
14	0,0980	0,0856	0,1058	0,1666	0,1662	0,1646	0,1960	0,2172	0,2284
15	0,1050	0,0916	0,1094	0,1785	0,1773	0,1702	0,2100	0,2314	0,2360
16	0,1120	0,0975	0,1125	0,1904	0,1884	0,1755	0,2240	0,2454	0,2434
17	0,1190	0,1033	0,1162	0,2023	0,1993	0,1807	0,2380	0,2593	0,2505
18	0,1260	0,1092	0,1195	0,2142	0,2101	0,1858	0,2520	0,2729	0,2574
19	0,1330	0,1150	0,1227	0,2261	0,2208	0,1900	0,2660	0,2864	0,2640
20	0,1400	0,1208	0,1255	0,2380	0,2314	0,1946	0,2800	0,2998	0,2705
21	0,1470	0,1266	0,1289	0,2499	0,2419	0,1993	0,2940	0,3129	0,2768

Tabela 18. Conversões fracionais da pirita para o controle pela camada limite, camada cinza e reação química para as amostras da Carbonífera Criciúma.

Tabela 19. Conversões fracionais da pirita para controle pela camada limite, camada cinza e reação química para as amostras da Carbonífera Metropolitana.

Tempo		Xb (R1)			Xb (R2)		Xb (R3)		
Semana	Limite	Químico	Cinza	Limite	Químico	Cinza	Limite	Químico	Cinza
1	0,0021	0,0021	0,0079	0,0035	0,0042	0,0120	0,0070	0,0084	0,0249
2	0,0042	0,0042	0,0112	0,0070	0,0084	0,0170	0,0140	0,0167	0,0352
3	0,0063	0,0063	0,0137	0,0105	0,0125	0,0210	0,0210	0,0250	0,0429
4	0,0084	0,0084	0,0158	0,0140	0,0167	0,0240	0,0280	0,0332	0,0496
5	0,0105	0,0105	0,0176	0,0175	0,0209	0,0271	0,0350	0,0414	0,0554
6	0,0126	0,0125	0,0193	0,0210	0,0250	0,0299	0,0420	0,0496	0,0606
7	0,0147	0,0146	0,0208	0,0245	0,0291	0,0320	0,0490	0,0577	0,0656
8	0,0168	0,0167	0,0222	0,0280	0,0332	0,0340	0,0560	0,0657	0,0696
9	0,0189	0,0188	0,0236	0,0315	0,0373	0,0360	0,0630	0,0737	0,0737
10	0,0210	0,0209	0,0249	0,0350	0,0414	0,0380	0,0700	0,0817	0,0778
11	0,0231	0,0229	0,0261	0,0385	0,0455	0,0400	0,0770	0,0896	0,0815
12	0,0252	0,0250	0,0273	0,0420	0,0496	0,0419	0,0840	0,0975	0,0854
13	0,0273	0,0271	0,0284	0,0455	0,0536	0,0435	0,0910	0,1053	0,0886
14	0,0294	0,0291	0,0295	0,0490	0,0577	0,0450	0,0980	0,1131	0,0915
15	0,0315	0,0312	0,0305	0,0525	0,0617	0,0467	0,1050	0,1208	0,0949
16	0,0336	0,0332	0,0314	0,0560	0,0657	0,0481	0,1120	0,1285	0,0979
17	0,0357	0,0353	0,0323	0,0595	0,0697	0,0493	0,1190	0,1361	0,0996
18	0,0378	0,0373	0,0333	0,0630	0,0737	0,0509	0,1260	0,1437	0,1035
19	0,0399	0,0394	0,0342	0,0665	0,0777	0,0521	0,1330	0,1513	0,1066
20	0,0420	0,0414	0,0351	0,0700	0,0817	0,0535	0,1400	0,1588	0,1092
21	0,0441	0,0435	0,0359	0,0735	0,0856	0,0550	0,1470	0,1662	0,1117

### 5.3.3. Comparação/Validação dos resultados da cinética

As Figuras 59 a 65 apresentam as comparações dos dados experimentais das conversões fracionais da pirita com os resultados calculados usando o modelo, considerando as três diferentes etapas controladoras da cinética da pirita.



Figura 59. Comparação dos dados experimentais de SRA com as três etapas controladoras da cinética global da reação.

Observa-se na Figura 59 que os resultados experimentais para a amostra SRA se ajustam melhor para quando a etapa controladora é a transferência de massa através da camada limite durante o decorrer do teste. Então o tempo para conversão completa da pirita a sulfato,  $\tau$ , é estimado em de 2,7 anos nas condições estabelecidas. Nas semanas iniciais o controle por reação química também apresenta um bom ajuste, mas ao longo do tempo o modelo subestima a conversão, neste caso o valor de  $\tau$  seria de 4,6 anos.



Figura 60. Comparação dos dados experimentais de SRB com as três etapas controladoras da cinética global da reação.

A Figura 60 mostra que durante todo o período dos testes a etapa controladora da velocidade global de reação é a difusão do oxigênio através da camada limite, para amostra de SRB. O valor de  $\tau$  calculado para esta etapa é de 1,6 anos, similar ao encontrado para amostra (SRA é 2,7 anos); devido a que as duas amostras pertencem ao mesmo depósito de rejeitos, a diferença nos resultados pode ser devido a que o conteúdo de enxofre piritico nas amostra SRA seria maior que no SRB (Tabela 12). Observa-se também nesta figura que a etapa controladora por reação química propriamente dita apresenta um bom ajuste como os resultados experimentais e neste caso o valor de  $\tau$  seria de 9,1 anos.



Figura 61. Comparação dos dados experimentais de VR com as três etapas controladoras da cinética global da reação.

Por meio da análise da Figura 61 observa-se que os dados experimentais da amostra VR até centésima semana se ajustam melhor para quando etapa controladora é transferência de massa através da camada cinza. Após este tempo o controle químico passa a apresentar um melhor ajuste. A etapa controladora final será o controle químico e o valor  $\tau$  calculado será de 3,4 anos.

A taxa de oxidação da pirita diminui (pontos experimentais) provavelmente devido a formação de produtos de oxidação que provavelmente cobrem a superfície da pirita (camada cinza), reduzindo a taxa de reação.

Nas amostras da Carbonífera Metropolitana (R1, R2 e R3) não apresentam uma tendência definida quando comparamos os dados experimentais com as etapas controladoras da cinética global da reação. Os resultados estão apresentados nas Figuras 62 a 64.



Figura 62. Comparação dos dados experimentais de R1 com as três etapas controladoras da cinética global da reação.



Figura 63. Comparação dos dados experimentais de R2 com as três etapas controladoras da cinética.



Figura 64. Comparação dos dados experimentais de R3 com as três etapas controladoras da cinética.

Pode ser observado nestas figuras que a relação da pirita e do sulfato não acontece de maneira semelhante às amostras da Criciúma. Isto pode estar relacionado provavelmente à presença de sulfatos produtos da oxidação de outros sulfetos que são mais susceptíveis a oxidação.

Conforme mencionado anteriormente no item 5.1.3 foi detectado a presença do Zn, Pb e Cu (Tabela 12) e também a presença do Cu nas Figura 22 e 24. Provavelmente a presença de estes elementos seja na forma de sulfetos (esfalerita, ZnS; galena, PbS; e calcopirita CuFeS<sub>2</sub>). Segundo Lizama e Suzuki (1990), apud Souza V., 1995. A pirita é o sulfeto que tem maior resistência a oxidação, de acordo com seu alto valor de potencial de eletrodo ( $\mathcal{E}$ p), de 550 a 660 mV (corresponde às suas resistências à oxidação), em comparação com os valores da galena (300 mv), Esfalerita (350 mV) e Calcopirita (400 mV).

Provavelmente a oxidação da pirita terá inicio após a oxidação dos sulfetos que sejam mais susceptíveis a oxidação.