

PUCRS

ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS
MESTRADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

CAROLINE ISABEL BAUM

**EXTRAÇÃO DE METAIS EM REJEITO DE MINERAÇÃO DE CARVÃO FÓSSIL ATRAVÉS DE
LIXIVIAÇÃO ÁCIDA ASSISTIDA POR ULTRASSOM**

Porto Alegre

2018

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**EXTRAÇÃO DE METAIS EM REJEITO DE MINERAÇÃO DE CARVÃO
FÓSSIL ATRAVÉS DE LIXIVIAÇÃO ÁCIDA ASSISTIDA POR
ULTRASSOM**

CAROLINE ISABEL BAUM

ENGENHEIRA QUÍMICA

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

Agosto, 2018



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**EXTRAÇÃO DE METAIS EM REJEITO DE MINERAÇÃO DE CARVÃO
FÓSSIL ATRAVÉS DE LIXIVIAÇÃO ÁCIDA ASSISTIDA POR
ULTRASSOM**

CAROLINE ISABEL BAUM

ENGENHEIRA QUÍMICA

ORIENTADOR: PROF. DR. ROGÉRIO VESCIA LOUREGA

COORIENTADOR: DR. LUIZ FREDERICO RODRIGUES

Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre
Agosto, 2018**

Ficha Catalográfica

B347e Baum, Caroline Isabel

Extração de metais em rejeito de mineração de carvão fóssil através de lixiviação ácida assistida por ultrassom / Caroline Isabel Baum . – 2018.

87 p.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientador: Prof. Dr. Rogério Vescia Lourega.

Co-orientador: Prof. Dr. Luiz Frederico Rodrigues.

1. Lixiviação ácida. 2. Recuperação de metais. 3. Rejeito de carvão fóssil. 4. Ultrassom. I. Lourega, Rogério Vescia. II. Rodrigues, Luiz Frederico. III. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da PUCRS
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Bibliotecária responsável: Salete Maria Sartori CRB-10/1363



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

EXTRAÇÃO DE METAIS EM REJEITO DE MINERAÇÃO DE CARVÃO FÓSSIL ATRAVÉS DE LIXIVIAÇÃO ÁCIDA ASSISTIDA POR ULTRASSOM

CANDIDATA: CAROLINE ISABEL BAUM

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

Rogério Lourega

DR. ROGÉRIO VESCIA LOUREGA - ORIENTADOR

Luíz Frederico Rodrigues

DR. LUIZ FREDERICO RODRIGUES - CO-ORIENTADOR

BANCA EXAMINADORA

Ednei Gilberto Primel

**DR. EDNEI GILBERTO PRIMEL - PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
TECNOLÓGICA E AMBIENTAL - PPGQTA - FURG**

Jeane Estela Ayres de Lima

DRA. JEANE ESTELA AYRES DE LIMA - PGETEMA - PUCRS

“A imaginação é mais importante que a ciência, porque a ciência é limitada, ao passo que a imaginação abrange o mundo inteiro”. (Albert Einstein)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família e aos amigos e colegas do IPR que de certa forma participaram, ajudaram e apoiaram esta importante trajetória.

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores João Marcelo Medina Ketzer, Rogério Vescia Lourega e Luiz Frederico Rodrigues pela orientação, suporte e ensinamentos passados.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos.

À Copelmi Mineração Ltda. pela disposição das amostras de rejeito de carvão fóssil.

Ao IPR pela disponibilidade da estrutura do instituto, laboratórios e recursos para a realização do trabalho.

À técnica Leticia Isabela Moser que com paciência e dedicação deu o auxílio necessário para a realização das análises de ICP-OES.

Aos demais técnicos, colegas e amigos do IPR que me apoiaram nos momentos difíceis e acreditaram que seria possível.

A minha família pelo suporte financeiro e apoio emocional sempre que necessário.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	7
AGRADECIMENTOS.....	8
SUMÁRIO	9
LISTA DE FIGURAS	11
LISTA DE TABELAS.....	13
LISTA DE SÍMBOLOS.....	15
RESUMO.....	16
ABSTRACT.....	17
1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	21
2.1. Objetivos Específicos	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
3.1. Indústria Carvoeira.....	22
3.1.1. Rejeitos	25
3.2. Reaproveitamento de Resíduos Industriais.....	27
3.3. Técnicas para Recuperação de Metais em Resíduos.....	28
3.3.1. Lixiviação ácida.....	29
3.3.2. Ultrassom.....	31
4. MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1. Amostras.....	36
4.1.1. Preparação das amostras	37
4.2. Caracterização das Amostras	38
4.2.1. Amostras de rejeito de carvão fóssil	38
4.3. Procedimento Experimental	39
4.3.1. Instrumentos	39
4.3.2. Lixiviação ácida assistida por ultrassom	40
4.3.3. Eficiência de Lixiviação	53
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	54
5.1. Abertura e Caracterização das Amostras	54
5.2. Experimentos.....	56

5.3. Eficiência de Lixiviação	73
6. CONCLUSÕES	76
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	79
8. TRATAMENTO DOS RESÍDUOS GERADOS	80
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Percentual de consumo de carvão fóssil para energia elétrica em relação à produção total.....	23
Figura 3.2. Diagrama esquemático de um jigue Baum (Feil, 2007).....	25
Figura 3.3. Pirâmide ilustrativa da hierarquia de prioridades na gestão de resíduos urbanos (Oliveira Neto, Souza, Petter, 2014).....	27
Figura 3.4. Aplicações do ultrassom de acordo com a potência e a frequência aplicadas (Adaptado de Legay et al., 2011).	31
Figura 3.5. Gráfico do crescimento e implosão das bolhas de cavitação em solução aquosa (Adaptado de Wu et al., 2013).....	32
Figura 4.1. Fluxograma do processo de beneficiamento do carvão da empresa Copelmi Mineração Ltda.	36
Figura 4.2. Amostras dos rejeitos do beneficiamento de carvão: (a) Minério (ganga); (b) Resíduos Finos	37
Figura 4.3. Representação esquemática do sistema utilizado nos experimentos para lixiviação ácida assistida por ultrassom.....	40
Figura 4.4. Fluxograma dos experimentos realizados.....	41
Figura 4.5. Fluxograma dos Testes 1 U e 2 U do Experimento 1 realizados com a aplicação de ultrassom.....	43
Figura 4.6. Fluxograma dos Testes 1 AM e 2 AM do Experimento 1 realizados com agitação magnética.	44
Figura 4.8. Fluxograma dos Testes 3 AM, 4 AM, 5 AM, 6 AM e 7 AM do Experimento 2 realizados com agitação magnética.	46
Figura 4.9. Fluxograma dos Testes 8 U e 9 U do Experimento 3.....	48
Figura 4.10. Fluxograma do Teste 10 U do Experimento 3.....	48
Figura 4.11. Fluxograma do Teste 11 U do Experimento 3.....	49
Figura 4.12. Fluxograma do Teste 12 U do Experimento 3.....	49

Figura 4.13. Fluxograma do Teste 13 U e 14 U do Experimento 4.	50
Figura 4.14. Fluxograma do Teste 15 U e 16 U do Experimento 5.	51
Figura 4.15. Fluxograma do Teste 17 U e 18 U do Experimento 5.	52
Figura 4.16. Fluxograma do Teste 19 U e 20 U do Experimento 5.	52
Figura 4.17. Fluxograma do Teste 21 U e 22 U do Experimento 5.	53
Figura 5.1. (a) Amostra com fundente antes da fusão; (b) amostras dentro da mufla; (c) amostras fundidas.	54
Figura 5.2. Gráficos das eficiências de lixiviação do Fe e Al nos dois testes realizados no Experimento 1 com ultrassom e com agitação magnética.	59
Figura 5.3. Gráficos do aumento percentual das eficiências de lixiviação do Teste 3U em relação ao Teste 3A U.	63
Figura 5.4. Gráfico das eficiências de lixiviação de Al, Fe, Cr e Ni em função do pH, dos Testes 3 a 8 realizados no Experimento 2.	64
Figura 5.5. Gráficos da eficiência de lixiviação de Al, Fe, Cr e Ni do Experimento 3 para os Testes 8 e 9.	67
Figura 5.6. Gráficos da eficiência de lixiviação de Al, Fe, Cr e Ni do Experimento 4 em comparação aos Testes 8 e 9, do Experimento 3.	69
Figura 5.7. Gráficos da eficiência de lixiviação de Al, Fe, Cr e Ni nos Testes 16, 18, 20 e 22, do Experimento 5.	71
Figura 5.8. Gráficos das melhores eficiências de lixiviação de Al, Fe, Cr e Ni dos testes realizados.	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Relação dos testes realizados no Experimento 1, volume da parte B adicionado e pH.	43
Tabela 4.2. Relação entre os testes realizados no Experimento 2, com o volume de H ₂ SO ₄ _98% adicionado, a concentração percentual de H ₂ SO ₄ para 50mL de água ultrapura e o pH obtido.	44
Tabela 4.3. Relação dos testes realizados no Experimento 3, reagentes e pH.	47
Tabela 4.4. Relação dos testes realizados no Experimento 4, nome das amostras, reagentes utilizados e pH.	50
Tabela 4.5. Planejamento experimental para avaliação de diferentes configurações experimentais de aplicação de ultrassom em lixiviação ácida.	51
Tabela 5.1. Concentração de metais nas amostras via ICP-OES expressa em miligrama de metal por grama de amostra calcinada (mg/g).....	55
Tabela 5.2. Concentração de metais nas fases líquidas das amostras do Experimento 1 via ICP-OES expressa em miligrama de metal por litro de amostra (mg/L).....	57
Tabela 5.3. Concentração de metais nas fases sólidas das amostras do Experimento 1 via ICP-OES expressa em miligrama de metal por grama de amostra calcinada (mg/g).....	57
Tabela 5.4. Eficiência de lixiviação dos metais da fase sólida para a fase líquida dos testes do Experimento 1, em percentual (%).	57
Tabela 5.5. Concentração de metais nas fases líquidas das amostras do Experimento 2 via ICP-OES expressa em miligrama de metal por litro de amostra (mg/L).....	60
Tabela 5.6. Concentração de metais nas fases sólidas das amostras do Experimento 2 via ICP-OES expressa em miligrama de metal por grama de amostra calcinada (mg/g).....	60
Tabela 5.7. Eficiência de lixiviação dos metais da fase sólida para a fase líquida dos testes do Experimento 2, em percentual (%).	61
Tabela 5.8. Concentração de metais nas fases líquidas das amostras do Experimento 3 via ICP-OES expressa em miligrama de metal por litro de amostra (mg/L).....	65

Tabela 5.9. Concentração de metais nas fases sólidas das amostras do Experimento 3 via ICP-OES expressa em miligrama de metal por grama de amostra calcinada (mg/g).....	65
Tabela 5.10. Eficiência de lixiviação dos metais da fase sólida para a fase líquida dos testes do Experimento 3, em percentual (%)......	66
Tabela 5.11. Concentração de metais nas fases líquidas das amostras do Experimento 4 via ICP-OES expressa em miligrama de metal por litro de amostra (mg/L)......	68
Tabela 5.12. Concentração de metais nas fases sólidas das amostras do Experimento 4 via ICP-OES expressa em miligrama de metal por grama de amostra calcinada (mg/g).....	68
Tabela 5.13. Eficiência de lixiviação do Experimento 4 dos metais da fase sólida para a fase líquida em percentual (%)......	68
Tabela 5.14. Concentração de metais nas fases líquidas das amostras do Experimento 5 via ICP-OES expressa em miligrama de metal por litro de amostra (mg/L)......	70
Tabela 5.15. Concentração de metais nas fases sólidas das amostras do Experimento 5 via ICP-OES expressa em miligrama de metal por grama de amostra calcinada (mg/g).....	70
Tabela 5.16. Eficiência de lixiviação do Experimento 5 dos metais da fase sólida para a fase líquida em percentual (%)......	70
Tabela 5.17. Aumento das eficiências de lixiviação dos experimentos em relação a tempo de contato, de 30min para 60 min, e mesma faixa de temperatura.	72
Tabela 5.18. Aumento das eficiências de lixiviação em relação aos experimentos com banho de gelo (25-35°C) e sem banho de gelo (75-85°C), e mesmo tempo de contato.....	72
Tabela 5.19. Melhores eficiências de lixiviação dos experimentos dos metais da fase sólida para a fase líquida em percentual (%).	73
Tabela 5.20. Tabela comparativa de estudos relacionado a utilização de ultrassom para extração de metais.	75

LISTA DE SÍMBOLOS

$C_{Me,l}$	Concentração do metal na fase líquida expressa em grama por litro (g/L)
E	Eficiência de lixiviação expressa em percentual (%)
M_A	Massa de amostra inicial expressa em grama (g)
$M_{C+A(0)}$	Massa do cadinho com amostra inicial expressa em grama (g)
$M_{C+A(f)}$	Massa do cadinho com amostra após calcinação expressa em grama (g)
M_s	Massa da fase sólida expressa em grama (g)
V_l	Volume da fase líquida expressa em litro (L)
$W_{Me,s}$	Concentração do metal na fase sólida expressa em grama por quilograma (g/kg)
IPR	Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais

RESUMO

BAUM, Caroline Isabel. **Extração de Metais em Rejeito de Mineração de Carvão Fóssil Através de Lixiviação Ácida Assistida por Ultrassom**. Porto Alegre. 2018. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O beneficiamento do carvão fóssil é um processo que gera grande volume de rejeitos com cerca de 50% do carvão bruto extraído, no Brasil, descartado. Sendo assim, ressalta-se a importância do desenvolvimento de técnicas de reaproveitamento destes resíduos, agregando valor e reduzindo o volume final e o impacto ambiental no descarte. Este trabalho tem como objetivo a avaliação de um método de extração de metais em rejeito do beneficiamento de carvão fóssil empregando lixiviação ácida e ultrassom. Os rejeitos foram analisados por ICP-OES (Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado) para a determinação de Al, Fe, Zn, Cr e Ni. Posteriormente, foram avaliados os efeitos da utilização de H₂O₂, H₂SO₄ e HCl juntamente com HNO₃ como solução extratora, além das variáveis experimentais, pH, potência do ultrassom, temperatura e tempo de contato, a fim de se alcançar a melhor eficiência de lixiviação no processo. As maiores eficiências obtidas de forma conjunta, para a maioria dos metais foram com tempo de contato de 60 minutos, temperatura média de 80°C, amplitude de 20% e utilizando solução extratora formada de 3% HNO₃ e 2% de HCl, alcançando valores de aproximadamente 15%, 4%, 7% e 1% de lixiviação para Al, Fe, Cr e Ni. Zn apresentou eficiências de até 100%, entretanto, foi o metal que menos sofreu influência com relação aos parâmetros analisados.

Palavras-Chaves: Lixiviação ácida, recuperação de metais, rejeito de carvão fóssil, ultrassom.

ABSTRACT

BAUM, Caroline Isabel. **Metal Extraction in Coal Mining Tailings through Ultrasonic Assisted Acid Leaching**. Porto Alegre. 2018. Master Thesis. Pós-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The beneficiation of fossil coal is a process that generates a large volume of tailings with about 50% of the crude coal extracted in Brazil, discarded. Therefore, it is important to develop techniques to reuse these wastes, adding value and reducing the final volume and environmental impact in the disposal. This work aims the study of a method of extracting metals in tailings from fossil fuel processing using acid leaching and ultrasound. The rejects were analyzed by ICP-OES (Optical Emission Spectrometry with Inductively Coupled Plasma) for the determination of Al, Fe, Zn, Cr and Ni. Subsequently, the effects of the use of H₂O₂, H₂SO₄ and HCl with HNO₃ as the extraction solution were evaluated, in addition to the experimental variables, pH, ultrasound power, temperature and contact time, in order to achieve the best process leaching efficiency. The highest efficiencies obtained for the majority of the metals were with contact time of 60 minutes, average temperature of 80°C, amplitude of 20% and using extractive solution formed of 3% HNO₃ and 2% of HCl, reaching values of approximately 15%, 4%, 7% and 1% leaching to Al, Fe, Cr and Ni. Zn presented efficiencies of up to 100%, however it was the metal that less suffered influence with respect to the parameters analyzed.

Key-words: Acid leaching, metal recovery, coal tailings, ultrasound.

1. INTRODUÇÃO

Durante séculos o carvão fóssil foi a mais abundante fonte de energia. Era utilizado para fornecer aquecimento e cozimento, além de alimentar a máquina a vapor, usada para a produção de aço. Com a introdução do petróleo, o carvão fóssil foi gradualmente sendo substituído na utilização como combustível, mantendo-se principalmente para geração de energia em usinas de carvão e em aquecimento e produção industrial (Xu et al., 2017).

Apesar das recentes exigências mundiais de redução do impacto ambiental com a utilização de fontes renováveis para produção energética, os combustíveis fósseis continuam sendo a principal fonte para atender a demanda global de energia. O carvão fóssil, em 2015, ainda era a principal fonte primária para geração de energia, superando o gás natural, seu principal concorrente. Existem cerca de 894 bilhões de toneladas de carvão fóssil em reservas globais, o que significa que há carvão suficiente para durar cerca de 110 anos, enquanto as reservas de petróleo e gás atenderiam por volta de 53 anos, com base nos níveis atuais de produção e consumo. As reservas brasileiras de carvão constituem 32 bilhões de toneladas e estão localizadas na região sul do país (Silva et al., 2018).

O carvão brasileiro possui baixo poder energético devido à grande quantidade de matéria mineral associada, como óxidos, silicatos, carbonatos e sulfetos (Amaral Filho et al., 2013). Após a extração, o carvão bruto passa por um processo de beneficiamento, que gera grande volume de rejeitos. Segundo dados do SIECESC, no ano de 2016, aproximadamente 47% do carvão bruto extraído no Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, foi contabilizado como produto não vendável, ou seja, rejeitos.

Entre os anos de 1940 e 2000 houve grande ocorrência de exploração de carvão fóssil sem regulamentação na região sul de Santa Catarina. Rejeitos da mineração foram depositados as margens de rios sem o mínimo controle, levando a destruição da vegetação e a elevados níveis de metais pesados liberados nas águas. Em alguns rios o pH chegou a 3,0. Carvões com alto teor de enxofre, como os encontrados na região sul do Brasil, possuem altas concentrações de enxofre pirítico que geram a Drenagem Ácida de Mina (DAM). A DAM é um problema em longo prazo devido a elevada penetração em solos e águas subterrâneas, carregando metais pesados e gerando a contaminação de grandes áreas. Estima-se que 6500 hectares de área foram contaminados na região da Bacia Carbonífera do Sul de Santa Catarina, englobando bacias hidrográficas do Rio Araranguá, do Rio Urussanga e do Rio Tubarão (Rocha-Nicoleite, Overbeck e Müller, 2017).

O Ministério Público Federal, em 2000, condenou solidariamente as empresas carboníferas de Santa Catarina e a União como responsáveis pela recuperação da degradação. Um Grupo Técnico de Assessoramento foi criado a fim de avaliar as áreas recuperadas. São coletados dados de águas superficiais, incluindo a drenagem ácida de mina e águas subterrâneas nas regiões das bacias hidrográficas afetadas. Este monitoramento é realizado desde 2006. Com o intuito de melhorar a qualidade de monitoramento Belletinni (2019) realizou a avaliação de alguns poços da região do aquífero Rio Bonito, constatando contaminação por carvão através da presença de sulfato e de elevada condutividade elétrica em alguns poços.

As atividades humanas e as mudanças nos estilos de vida e nos padrões de consumo resultaram em um aumento nas taxas de geração de resíduos sólidos. Os efeitos adversos da má gestão destes resíduos no meio ambiente e na saúde pública têm promovido o desenvolvimento de tecnologias para reutilização e reciclagem. Entre várias tecnologias de disposição, a incineração é a opção mais comum para recuperar energia e minimizar o volume de resíduos sólidos. No entanto, é uma opção de menor eficiência de conversão e maior custo em comparação com a reciclagem e recuperação de recursos (Li, Han e Lu, 2018).

Tendo em vista a grande quantidade de rejeito que é gerado com a exploração e beneficiamento de carvão fóssil na região sul do Brasil. O volume atual já gerado de

rejeitos, dispostos em áreas adequadas, ou não, que demandam esforços de controle, monitoramento ou restauração ambiental, em caso de áreas já degradadas. E o excepcional volume de carvão ainda não explorado em jazidas no mundo, um estudo da reutilização ou reaproveitamento do potencial destes resíduos se torna bastante relevante do ponto de vista ambiental, tal qual a extração de metais, como Fe e Al, presentes em grande concentração nos rejeitos de carvão fóssil.

2. OBJETIVOS

O estudo tem por objetivo definir um método de extração de metais do rejeito de beneficiamento de carvão fóssil através lixiviação ácida assistida por ultrassom.

2.1. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos para cada etapa do trabalho são:

- Determinação da concentração dos metais presentes nas amostras via ICP-OES para definição daqueles que serão avaliados durante os experimentos;
- Avaliação dos efeitos das variáveis experimentais, solução extratora, pH, potência do ultrassom, temperatura e tempo de contato, a fim de se alcançar a melhor eficiência de lixiviação de Al, Fe, Cr, Ni e Zn;
- Definição da metodologia de melhor eficiência para extração de Al, Fe, Cr, Ni e Zn utilizando lixiviação ácida e ultrassom.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Indústria Carvoeira

O carvão é um combustível fóssil originado através do acúmulo de matéria orgânica de vegetais em bacias sedimentares que ao longo do tempo foram sendo soterradas. A pressão e temperatura geradas por este soterramento, aliadas à ação de microrganismos anaeróbios e com os fluidos presentes nas bacias sedimentares, causam a expulsão de hidrogênio e oxigênio contidos na matéria orgânica (processo de carbonificação), solidificando-a e elevando a concentração de carbono, principal componente do carvão. Quanto mais elevadas forem a pressão e temperatura alcançadas na camada de matéria vegetal, e quanto maior for o tempo de duração do processo e menor o teor de matéria mineral, maior será o poder calorífico do carvão gerado (Meshram et al., 2015).

O potencial calorífico do carvão é determinado pela concentração e estruturação do carbono, que varia de acordo com o estágio de carbonificação, ou “rank”. O primeiro estágio do processo de carbonificação é a turfa, de baixo poder calorífico, e teor de carbono em torno de 45%. O próximo estágio é o linhito, com concentração de carbono que varia de 60% a 75%. O carvão betuminoso, ou hulha, é o mais utilizado como combustível, o teor de carbono varia de 75% a 85%, e o mais puro dos carvões, o antracito, apresenta um conteúdo carbonífero superior a 90%, porém, a organização incipiente dos átomos de carbono neste estágio diminui seu poder calorífico (ANEEL, 2002).

O carvão fóssil, apesar de ser não renovável e muito criticado ambientalmente, é o minério de combustível fóssil que possui maior reserva natural do planeta (um trilhão de toneladas) e também, em escala mundial, o mais utilizado na produção de energia elétrica (ANEEL, 2005). Segundo a Agência Internacional de Energia (IEA, 2016), baseada em dados coletados em 2014, 41% da produção de energia elétrica do mundo é baseada em carvão mineral, 22% em fontes renováveis, 22% em gás natural e aproximadamente 7,5% em petróleo. Com relação ao suprimento total de

energia no mundo, o carvão fica em segundo lugar, com 29%, atrás apenas do petróleo (31%).

A utilização do carvão fóssil na geração de energia ainda é a sua principal aplicação. A China, por exemplo, utiliza 52% de todo o carvão fóssil produzido na geração de energia e a Índia 66%. Países como Estados Unidos e Austrália possuem participação ainda mais alta, de mais de 90%, e alguns países, como Portugal, consomem 100% do carvão na produção de energia elétrica. No caso do Brasil este percentual é reduzido, 35%, devido principalmente a grande disponibilidade hídrica que torna as hidrelétricas a principal fonte de energia utilizada. Na Figura 3.1, a seguir, está apresentada uma visão global do consumo de carvão fóssil como fonte de energia elétrica em relação à produção total em cada país (IEA, 2016).

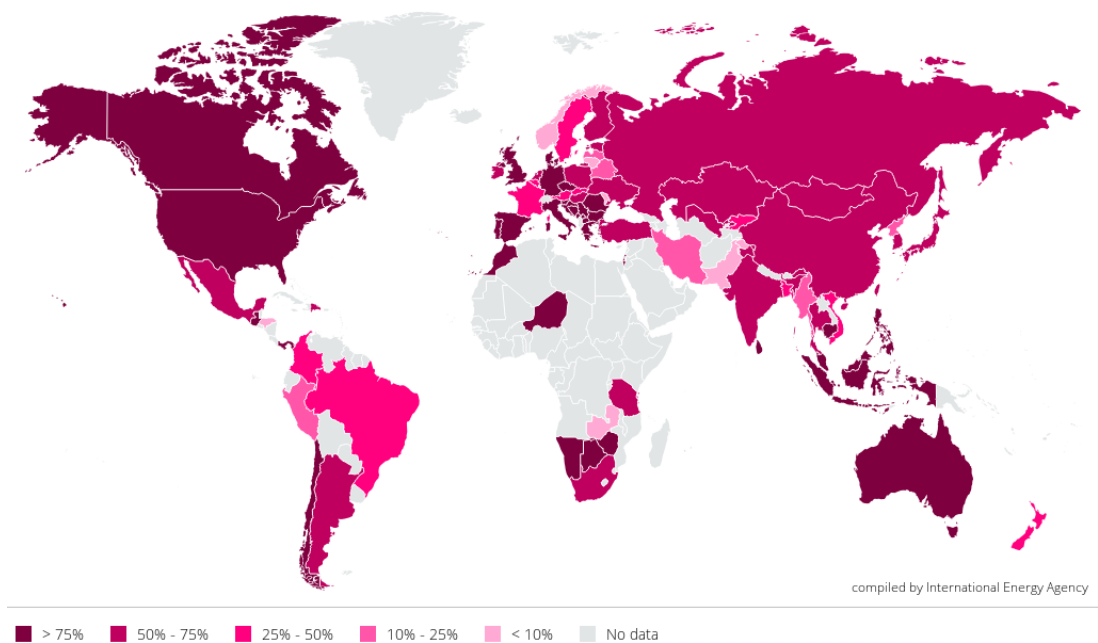


Figura 3.1. Percentual de consumo de carvão fóssil para energia elétrica em relação à produção total.

A China, em 2014, produziu quase 2 bilhões de toneladas de carvão, atingindo 48% de toda a produção mundial. Os Estados Unidos é o segundo maior, com 12%, seguido pela Austrália, Indonésia e Índia. Estes cinco países apenas representam 80% da produção global de carvão. A China também é quem tem a maior demanda de consumo mundial, 51% em 2014. No Brasil, a exploração e produção de carvão fóssil é bem menos praticada, além do fato das reservas estarem concentradas

principalmente na região sul, e a quantidade de matéria mineral ser elevada, exigindo processos de beneficiamento para a obtenção do carvão energético (IEA, 2016).

As maiores reservas brasileiras estão localizadas no Rio Grande do Sul (89,25%) e Santa Catarina (10,41%) e as menores no Paraná (0,32%) e em São Paulo (0,02%). Somente a Jazida de Candiota/RS, possui 38% de todo o carvão nacional. Esta é a principal jazida carbonífera brasileira, não só devido ao volume da reserva, mas também pela facilidade da lavra, em larga escala e de elevada rentabilidade (ANEEL, 2008). O baixo poder energético do carvão brasileiro é devido à associação com minerais indesejáveis, como óxidos, silicatos, carbonatos e sulfetos, que irão compor a cinza do carvão, principalmente na forma de pirita (Amaral Filho et al., 2013). A utilização de carvão nessas condições ocasiona redução na eficiência energética e aumento do impacto ambiental, já elevado, deste tipo de tecnologia. Sendo assim, o carvão bruto (ROM), passa por um processo de preparação, como beneficiamento ou lavagem.

O tipo de tratamento aplicado depende das propriedades do carvão e do uso pretendido. O processo de beneficiamento para a obtenção do carvão energético inicia com a cominuição, que objetiva reduzir as dimensões da rocha até um tamanho a partir do qual se obtém um produto composto de partículas de carvão “limpo” (de interesse) e de minerais de ganga. O material cominuído é separado de acordo com a granulometria, passando para o processo de lavagem, que promoverá a separação das partículas da matéria carbonosa das de minerais (Feil, 2007).

A lavagem e separação da matéria carbonosa dos minerais do carvão ROM ocorre nos “jigues”, Figura 3.2, por diferença de densidade. O rearranjo das partículas resulta de uma sequência de expansão e compactação gerada por corrente de fluido pulsante, em geral água. O sentido do fluxo é revertido periodicamente e as diferentes velocidades de sedimentação das partículas, devido a diferentes densidades, ocasionam a sua separação. O material carbonoso, menos denso, se desloca para o topo e os minerais da ganga para o fundo (Schneider, 1987; Meshram et al., 2015). Apesar de este ser um método antigo, ainda é utilizado pelas mineradoras atualmente, como no caso da empresa Copelmi Mineração Ltda. em Butiá/RS.

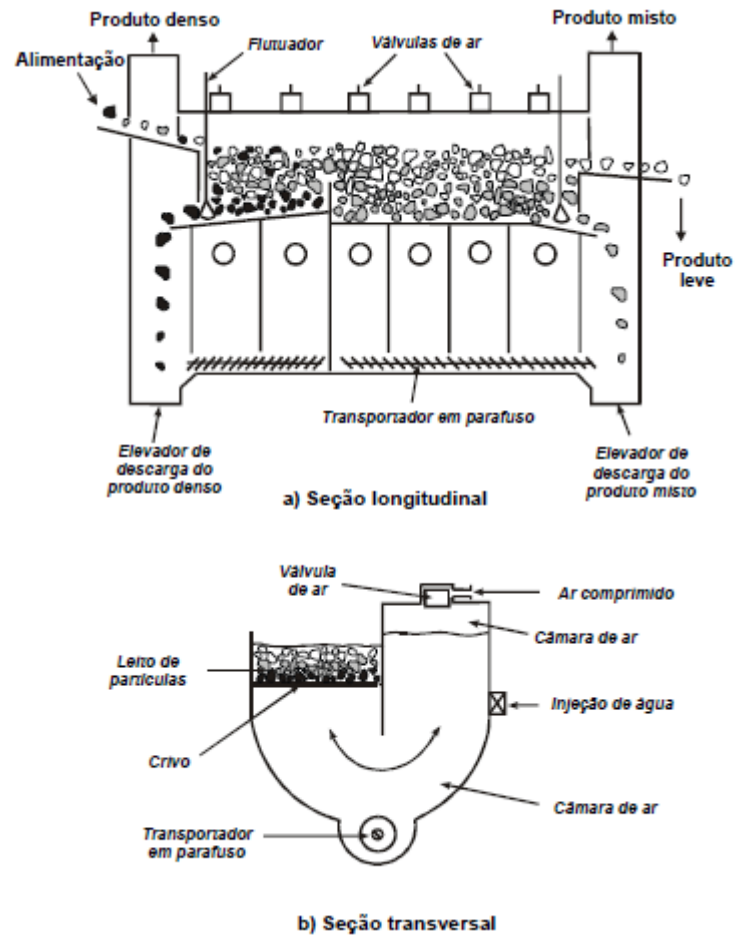


Figura 3.2. Diagrama esquemático de um jigge Baum (Feil, 2007).

Após a separação, a ganga é removida e depositada em pilhas de rejeitos. O material carbonoso da parte superior do leito passa por uma etapa de peneiramento, onde são removidos os finos. Desta forma dois tipos de rejeitos são gerados, a ganga e os finos. O beneficiamento dos carvões da Copelmi Mineração, por exemplo, é realizado de forma centralizada na unidade de beneficiamento de Mina do Recreio, em Butiá-RS. O processo de beneficiamento é realizado de forma separada para cada camada de carvão explorada pela empresa, uma vez que as diversas camadas apresentam diferentes características de lavabilidade e de qualidade (Copelmi Mineração Ltda., 2018).

3.1.1. Rejeitos

Durante a etapa inicial de mineração do solo há a geração de resíduos sólidos de extração que podem ser minérios pobres, estéreis, solo, rochas, sedimentos, entre

outros. Este tipo de rejeito, em geral é retornado a cava de mineração após a finalização do processo nos casos das minas a céu aberto (Menezes, 2009). Após a mineração, procedimentos adicionais de concentração do carvão mineral são necessários para alcançar os padrões convencionais das usinas brasileiras. Este processo de beneficiamento do carvão para o uso energético, gera uma grande quantidade de resíduos, além do já gerado na etapa de mineração em si. Em torno de 50 a 60% do carvão ROM é depositado como resíduo em instalações de gerenciamento de rejeitos. Acredita-se que haja mais de 300 milhões de toneladas de rejeitos de carvão em depósitos no sul do Brasil (Colling, 2011).

Os rejeitos gerados na produção de carvão são compostos de diversas substâncias como matéria carbonosa, pirita, argilas, arenitos e folhelhos (Menezes, 2009). Weiler, Amaral Filho e Schneider (2014), apresentaram a composição de um rejeito de carvão de uma mina de Santa Catarina, onde a análise foi realizada por fluorescência de raios-X. A composição do rejeito bruto encontrada foi de 18% de alumínio (Al), 34,7% de silício (Si), 6,5% de enxofre (S), 12% de ferro (Fe) e concentrações inferiores a 6,5% de cálcio (Ca), titânio (Ti), manganês (Mn), cobre (Cu), rubídio (Rb), estrôncio (Sr), zircônio (Zr) e chumbo (Pb).

Após a extração e beneficiamento, os resíduos, em sua maioria, são armazenados em depósitos a céu aberto, ocupando uma grande área e estando sujeitos as intempéries. Estes depósitos são fontes de geração de um resíduo líquido denominado Drenagem Ácida de Mina (DAM) de elevado potencial poluidor e oneroso controle e tratamento (Amaral Filho, 2013). Os resíduos da mineração de carvão são classificados, conforme a NBR 10004/2004 (ABNT, 2004a), como resíduo não perigoso e não inerte, de classificação: Classe II-A. Nesta linha de raciocínio, é indispensável considerar a necessidade de pesquisa e de projetos alternativos em relação ao destino dado aos rejeitos de carvão fóssil (Colling, 2014).

Um dos casos mais graves de contaminação devido ao acúmulo de rejeitos de carvão de muitos anos sem regulamentação ocorreu em Santa Catarina. A extração e a exposição direta dos rejeitos ao solo durante um século sem legislação específica degradaram cerca de 6.500 hectares da área. Os rios foram contaminados e o solo

absorveu ferro e enxofre presentes na pirita, resultando na acidez das águas e cor avermelhada dos rios da região (Ravazzoli, 2013).

3.2. Reaproveitamento de Resíduos Industriais

O reaproveitamento de resíduos é uma alternativa para a prevenção à poluição ambiental, uma vez que as cargas poluentes já foram geradas. A prática de gestão de resíduos industriais, de forma ideal, deveria seguir a mesma hierarquia de prioridades que as indicadas na gestão de resíduos sólidos urbanos, conforme pirâmide apresentada na Figura 3.3, a seguir. A redução na origem, ou seja, a prevenção, é a prática que deveria ser mais aplicada por ser mais eficiente, de menor custo operacional e não exige nenhum desprendimento de energia adicional além do próprio processo.

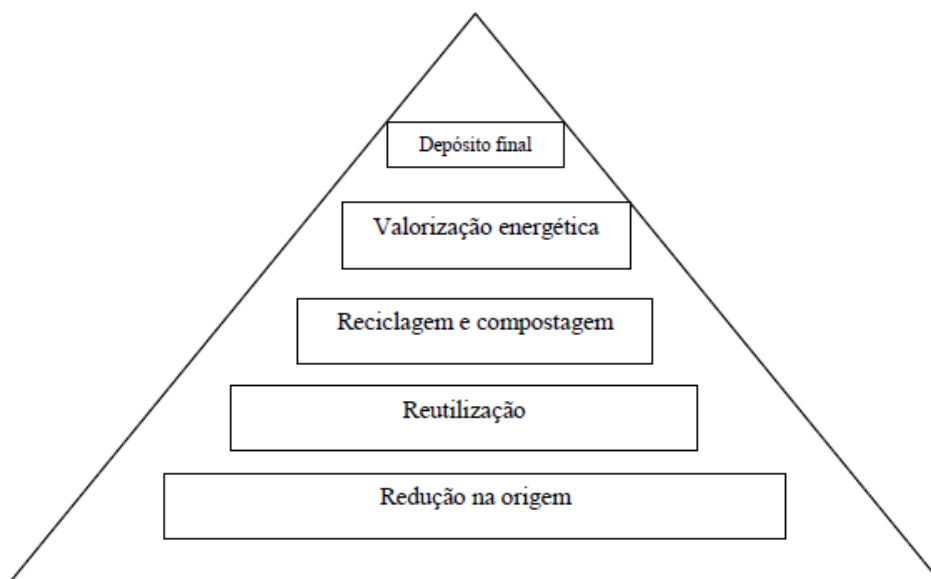


Figura 3.3. Pirâmide ilustrativa da hierarquia de prioridades na gestão de resíduos urbanos (Oliveira Neto, Souza, Petter, 2014).

Uma vez os resíduos gerados, as alternativas de reutilização, reciclagem e recuperação energética devem ser avaliadas e aplicadas visando o encaminhamento ao destino final do menor volume possível de resíduos. Os resíduos industriais, muitas vezes, necessitam ainda de outros tratamentos antes de serem encaminhados aos aterros ou depósito de rejeitos industriais devido ao elevado potencial poluente. Qualquer prática que objetive a redução de volume, concentração ou toxicidade das

cargas poluentes são práticas de prevenção à poluição (Figueiredo, Santos, Ferrari, 2000).

Segundo Gaines (2012) a reutilização se define quando a função original do material é mantida, como, por exemplo, uma garrafa de refrigerante retornável. Os resíduos industriais, em sua maioria, não possuem essa propriedade, já a reciclagem, por sua vez, pode ser bem mais aplicada. Gaines define também reciclagem como sendo a transformação de resíduos em produtos ou materiais utilizáveis; às vezes é referido como recuperação de recursos. Um processo pode ser considerado de reciclagem, mesmo que ele recupere apenas um produto útil de um produto multicomponente, como nos casos de recuperação de metais de rejeitos. Com a reciclagem ocorre economia nas atividades de manejo e disposição final dos resíduos.

Alguns resíduos industriais perigosos não podem ser reciclados, e devem ser encapsulados ou incinerados a fim de evitar contaminação ambiental. No entanto, estas duas alternativas são dispendiosas e trabalhosas, especialmente em razão dos perigos durante o manuseio, do controle dos subprodutos gerados na incineração e da disponibilidade de espaço para o armazenamento do material encapsulado. Por isto, os aterros industriais ainda são o principal destino dos rejeitos exigindo grandes áreas ocupadas apenas para armazenamento. Sem contar com o perigo deste tipo de depósito em casos de impermeabilização inadequada e percolação de lixiviados causando a contaminação de solo e aquíferos (Pereira, 2014).

3.3. Técnicas para Recuperação de Metais em Resíduos

A recuperação de metais em diversos tipos de resíduos tem sido muito estudada. Estas técnicas visam, principalmente, a redução do volume de rejeitos destinados a aterros ou depósitos e a recuperação econômica e viável de materiais de forma a reduzir a necessidade de exploração de novas fontes. Uma das técnicas mais desenvolvidas é a lixiviação utilizando reagentes ácidos, entretanto, para alguns resíduos, a lixiviação alcalina se torna mais eficiente. De forma complementar, o ultrassom tem sido aplicado em conjunto com a lixiviação, melhorando a eficiência e

a segregação seletiva dos metais a serem recuperados (Deng, Feng, Qiu, 2009; Huang, Xie, Ma, 2011; La Rochebrochard et al., 2013; Li et al., 2010; Li et al., 2018; Meshram et al., 2017; Oza, Shah, Patel, 2011; Pinto, Soares, 2012; Wang et al., 2015; Xie et al., 2009).

3.3.1. Lixiviação ácida

A definição de lixiviação segundo a NBR 10005, que trata do procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos é “Processo para determinação da capacidade de transferência de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no resíduo sólido, por meio de dissolução no meio extrator” (ABNT, 2004b). Neste caso o objetivo é a determinação das substâncias lixiviáveis em determinado resíduo. No caso da recuperação de metais, é a dissolução do metal de interesse presente no resíduo através de solução extratora ácida ou alcalina.

Algumas pesquisas, como a de Veglio et al. (2003), sugerem a recuperação de metais de rejeitos por meio de lixiviação associada a um processo eletrolítico. Veglio et al. relata um estudo em escala laboratorial de recuperação de metais valiosos em resíduos industriais eletrônicos e galvânicos. O ácido sulfúrico foi utilizado para a lixiviação, e diversos fatores foram avaliados, como a concentração do ácido, temperatura e o tempo de tratamento. O extrato lixiviado foi posteriormente submetido a um processo de extração eletrolítica para recuperação de cobre (Cu) e níquel (Ni). Os percentuais de recuperação de Cu e Ni no cátodo alcançaram em torno de 94% e 99%, respectivamente.

A utilização de peróxido de hidrogênio, como agente oxidante, em conjunto com o ácido sulfúrico para a lixiviação de metais de escória de fundição de cobre foi relatada por Banza, Gock e Kongolo (2002). A proposta da utilização do peróxido ocorreu em função da baixa eficiência de lixiviação utilizando apenas o ácido, devido a estrutura amorfa da escória e a formação de sílica-gel que aumenta a viscosidade da mistura e dificulta a filtração posterior. A solução obtida continha cobre (Cu), cobalto (Co) e zinco (Zn) e pode ser facilmente filtrada. Os metais básicos foram recuperados da solução por meio de diferentes soluções extradoras e isolados por

meio de lavagens com ácido sulfúrico. Este método proporcionou uma recuperação global de 80% de Cu, 90% de Co e 90% de Zn.

No caso de materiais como as cinzas volantes de incineração de resíduos municipais tratadas por Nagib e Inoue (2000), a lixiviação alcalina seguida de lavagem com ácido clorídrico (HCl) foi a alternativa adotada após o teste com ácidos não ter sido bem-sucedido para recuperação de chumbo e zinco. Foram testados diferentes ácidos para a recuperação destes metais. Verificou-se que a lixiviação com ácido sulfúrico, para o zinco, e com ácido clorídrico ou acético, para ambos metais, foram eficazes, porém impurezas foram solubilizadas em conjunto. Portanto a lixiviação com hidróxido de sódio foi testada, mas apresentou baixa solubilidade de Zn. A fim de melhorar a solubilidade, lavou-se o resíduo sólido usando 2% ou 5% em peso de HCl. Verificou-se que quase todo o Pb (mais de 97% em peso) e cerca de 68% em peso de Zn foram lixiviados por este método.

Pesquisas mais recentes têm relatado a utilização de lixiviação ácida para remoção de metais em diferentes tipos de baterias usadas (Li et al., 2017; Meshram et al., 2017). Sun et al. (2017), utilizou ácido málico para dissolução de Li, Co, Ni e Mn do cátodo de baterias de íons de lítio. As eficiências de lixiviação alcançadas para os metais foram, respectivamente, 98,9%, 94,3%, 95,1% e 96,4%. Estes resultados foram obtidos ao utilizarem ácido málico com concentração 1,2M, H₂O₂ 1,5% (v/v) e uma relação de 40g de amostra sólida por litro de solução, temperatura de lixiviação em 80°C e tempo de contato de 30 minutos.

Nayl et al. (2017), propôs um método de recuperação de Al, Cu, Mn, Ni, Co e Li, também de baterias de íons de lítio, realizando decomposição alcalina com NH₄OH seguida de lixiviação ácida com H₂SO₄ e H₂O₂. Obtiveram a lixiviação de mais de 97% de Al, Mn, Ni, Co e Li e de aproximadamente 65% de Cu em dois estágios de lixiviação. Após, realizaram a precipitação dos metais utilizando NaOH e Na₂CO₃ em diferentes pH.

A utilização de cloração com cloreto de amônio em conjunto com lixiviação ácida foi apresentada por Li et al. (2018), como uma alternativa às metodologias convencionais de lixiviação seletiva de metais de minério de níquel. Ao utilizar cloreto

de amônio 3M e ácido clorídrico 2M com uma relação líquido/sólido de 6/1 (mL/g), 90°C e tempo de contato de 90 minutos, o rendimento de lixiviação de Ni, Co, Mn e Fe obtidos foram de 87,7%, 75,1%, 95,6% e 21,1%, respectivamente. Segundo Li et al., a eficiência do processo se deve ao fato do cloreto de amônio ter demonstrado capacidade promissora de ativação do íon hidrogênio.

3.3.2. Ultrassom

O ultrassom é um processo que utiliza a energia de ondas sonoras transmitidas em frequência maior que 20 kHz, superior à capacidade auditiva do ouvido humano, e vai até em torno de 10 MHz. Existem diversas aplicações para as ondas ultrassônicas. Na Figura 3.4, a seguir, estão relacionados às principais aplicações de acordo com a faixa de frequência e potência.

Em condições de elevada frequência (10^3 até 10^7 kHz) as aplicações estão relacionadas com diagnóstico médico e sensores. A sonoquímica se encontra na região de baixa frequência (10 a 10^3 kHz), mesma região utilizada em banhos ultrassônicos de limpeza. Esta é uma região de interesse na química, pois causa a cavitação, em meios líquidos, promovendo mudanças físicas e químicas (Wu et al., 2013).

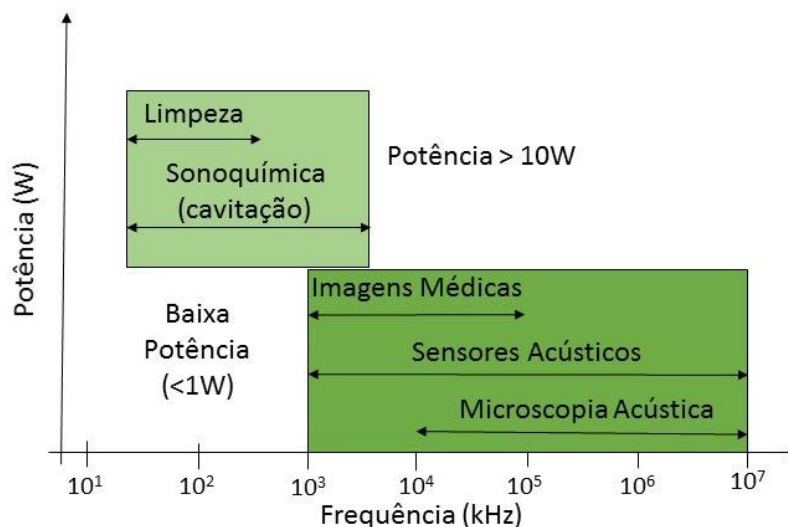


Figura 3.4. Aplicações do ultrassom de acordo com a potência e a frequência aplicadas (Adaptado de Legay et al., 2011).

Sonoquímica é o termo utilizado para descrever os efeitos do ultrassom nas reações químicas. Quando aplicadas em meio líquido, as ondas de ultrassom consistem em uma sucessão cíclica de expansão (rarefação) e compressão transmitidas por vibrações mecânicas. Os ciclos de compressão exercem uma pressão positiva e empurram as moléculas líquidas em conjunto, enquanto os ciclos de expansão exercem uma pressão negativa e afastam as moléculas. Quando a amplitude da pressão ultrapassa a resistência à tração do líquido nas regiões de rarefação, são formados pequenos vazios cheios de vapor chamados bolhas de cavitação (Wu et al., 2013). A Figura 3.5, a seguir, representa graficamente o crescimento e implosão das bolhas de cavitação em uma solução aquosa. É possível visualizar a formação das bolhas, o crescimento em ciclos de expansão e compressão, a expansão máxima e o colapso, chamado de “Hot Spot” ou ponto de aquecimento.

Geralmente, os líquidos puros possuem elevada tensão superficial e, portanto, os geradores ultrassônicos disponíveis não conseguem produzir pressões negativas suficientemente altas para causar cavitação. No entanto, a maioria dos líquidos geralmente são impuros e sua tensão superficial é reduzida devido à presença de numerosas partículas pequenas, sólidos dissolvidos pré-existent e outros contaminantes. As impurezas no líquido representam pontos fracos onde a nucleação de bolhas de cavitação irá ocorrer (Wu et al., 2013).

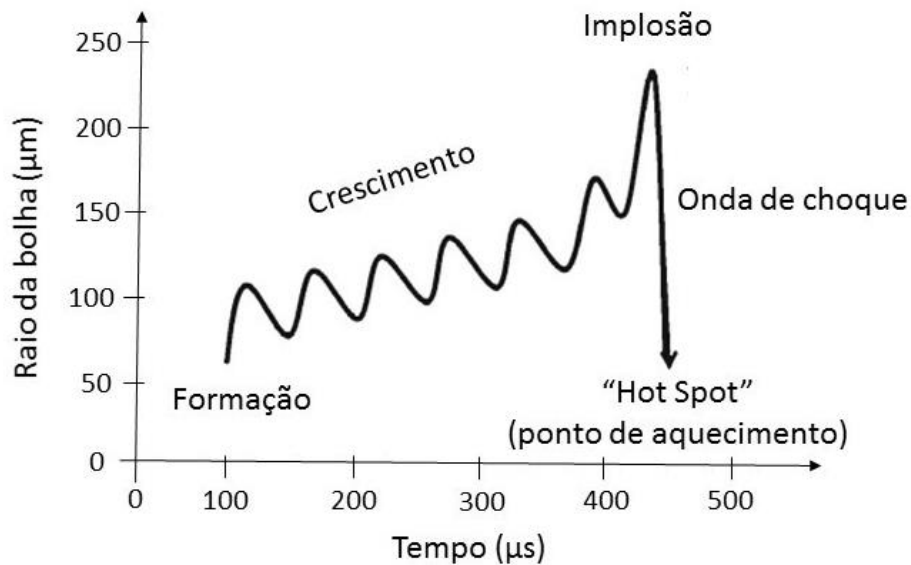


Figura 3.5. Gráfico do crescimento e implosão das bolhas de cavitação em solução aquosa (Adaptado de Wu et al., 2013).

As bolhas de cavitação, ao implodirem liberam elevada quantidade de energia, gerando grande pressão e temperatura. A determinação exata destes valores não é fácil de ser calculada ou medida experimentalmente. No ultrassom a precisão do termômetro é comprometida devido ao tempo de alcance do equilíbrio térmico entre o termômetro e o meio líquido de propagação. Portanto, o termômetro mede a média do aquecimento da compressão e de resfriamento da expansão. Segundo Martines, Davolos e Jafelicci Junior (2000) *apud* Lorimer e Mason (1987), a temperatura da implosão foi determinada indiretamente baseando-se na dependência da cinética de reações conhecidas em função da temperatura. Concluindo que a temperatura de implosão no interior da cavidade é cerca de 5500°C, enquanto que ao redor da cavidade é cerca de 2100°C. A pressão é estimada em torno de 500 atm.

Os “Hot Spots” são justamente a razão do ultrassom ter aplicações tão positivas na química. Esses valores de temperatura e pressão alcançados em pontos locais por período de tempo muito curto, durante a implosão da cavidade, provocam um efeito não usual em reações químicas, promovendo o surgimento de radicais livres, aumentando a velocidade e o rendimento de reações, reduzindo a necessidade de catalisadores, entre outros. Na área de polímeros, tem aplicação tanto na polimerização, devido ao aumento dos radicais livres, quanto na redução de peso molecular ou degradação. Em caso de aplicação de ultrassom em sólidos, ou em misturas heterogêneas sólido-líquido e líquido-líquido, os efeitos físicos da cavitação se mostram evidentes. Aumentando a área superficial de sólidos, melhorando a dispersão dos sólidos, e formando emulsões em misturas líquido-líquido como água e óleo (Martines, Davolos, Jafelicci Junior, 2000).

Tendo em vista estas propriedades, diversas pesquisas têm testado a utilização do ultrassom na recuperação de metais em resíduos. Como Deng, Feng e Qiu (2009) e Wang et al. (2015) que avaliaram a extração química de metais pesados de lodo de esgoto por ácido nítrico e cítrico, respectivamente, assistido por ultrassom. O primeiro, com ácido nítrico, alcançou eficiências de remoção de 9,5% para o cobre (Cu), 82,2% para o zinco (Zn) e 87,3% para o chumbo (Pb), já a lixiviação com ácido cítrico alcançou no máximo 50% de remoção para o Zn, além de outros metais. Hasegawa et al. (2014) propôs a recuperação de metais raros de cinzas volantes de diversas fontes com o auxílio da temperatura e da irradiação por ultrassom usando quelantes.

A aplicação de lixiviação em conjunto com ultrassom foi aplicada também na recuperação de metais de catalisadores sólidos já usados da indústria química, uma vez que este material, após determinado tempo de uso é descartado como resíduo perigoso (Oza, Shah, Patel, 2011; Pinto e Soares, 2012).

O impacto da utilização de ultrassom em lixiviação ácida seletiva de metais em um lodo sintético foi avaliado por Zhang, Ma e Xie (2013), os resultados mostraram que os pares metálicos de Cu e Fe, Cu e Cr e Cr e Fe poderiam ser praticamente separados, com um metal sendo contido em fase líquida e outro em fase sólida. O ultrassom tornou a segregação dos metais mais eficiente do que em uma lixiviação convencional. Trabalhos anteriores já haviam utilizado esta mesma técnica para recuperação seletiva de Cu e Fe de resíduos de placas de circuito impresso (PCB), aplicando o método inclusive em escala piloto (Huang et al., 2011; Xie et al., 2009b).

O trabalho de Xie et al. (2009b), serviu como base também para Li et al. (2010), que desenvolveram um processo de lixiviação ácida em dois estágios aprimorado com ultrassom para extração e recuperação de vários metais pesados de lodo de galvanoplastia. A técnica se mostrou efetiva para a separação de metais considerados valiosos (Cu, Ni e Zn) e metais menos valiosos (Fe e Cr) presentes no lodo. A eficiência do processo foi medida com as eficiências de lixiviação e as taxas de recuperação dos metais. Fazendo uso do ultrassom, a lixiviação ácida no primeiro estágio demonstrou taxas de lixiviação de 96,72%, 97,77%, 98,00%, 53,03% e 0,44% para Cu, Ni, Zn, Cr e Fe, respectivamente, separando efetivamente a metade de Cr e quase todos o Fe da mistura de metais. A lixiviação secundária subsequente alcançou taxas de lixiviação de 75,03%, 81,05%, 81,39%, 1,02% e 0% para Cu, Ni, Zn, Cr e Fe, separando ainda mais Cu, Ni e Zn dos demais metais. As taxas de recuperação gerais alcançadas nas duas etapas foram de 97,42% para o Cu, 98,46% para o Ni, 98,63% para Zn, 98,32% para Cr e 100% para o Fe. Os parâmetros de desempenho do processo estudados foram pH, potência ultrassônica e tempo de contato (Li et al., 2010).

Os resultados da experiência de laboratório na separação de metais pesados de lodos de galvanoplastia foram utilizados em um sistema de lixiviação ácida de dois estágios, em escala piloto, em um centro de recuperação de metais pesados da cidade

de Huizhou, na China. O ensaio piloto foi conduzido para tratar um lote de 100 kg de lodo de galvanoplastia que continha 1,62 kg de cobre, 1,28 kg de níquel, 0,395 kg de zinco, 1,35 kg de cromo e 0,286 kg de ferro. Todos os metais recuperados a partir do ensaio piloto foram convertidos em sais metálicos comerciais. Cada 100 kg de lodo bruto de galvanização produziu 5,883 kg de sulfato de cobre, 5,352 kg de sulfato de níquel, 1,646 kg de sulfato de zinco, 7,006 kg de dicromato de sódio e 0,809 kg de cloreto férrico. As taxas de recuperação de cobre, níquel, zinco, cromo e ferro do teste piloto foram 92,43%, 93,36%, 94,78%, 90,56% e 97,32%, respectivamente (Li et al., 2010).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Amostras

Amostras de rejeitos de carvão de dois diferentes pontos do beneficiamento foram cedidas pela empresa Copelmi Mineração Ltda., provenientes da unidade de beneficiamento de Mina do Recreio, em Butiá/RS. Um saco com aproximadamente 5kg de cada uma das amostras úmidas foi coletado diretamente das pilhas de rejeito provenientes de cada uma das etapas, ganga, da lavagem nos jigues, e finos, da etapa de peneiramento. A coleta das amostras foi realizada pela própria empresa e disponibilizadas para a realização do trabalho. A Figura 4.1, a seguir, ilustra o fluxograma do processo de beneficiamento do carvão e os pontos de coleta de cada um dos resíduos. A Figura 4.2 (a) é uma foto dos resíduos de lavagem dos jigues, e a Figura 4.2 (b) dos resíduos finos.

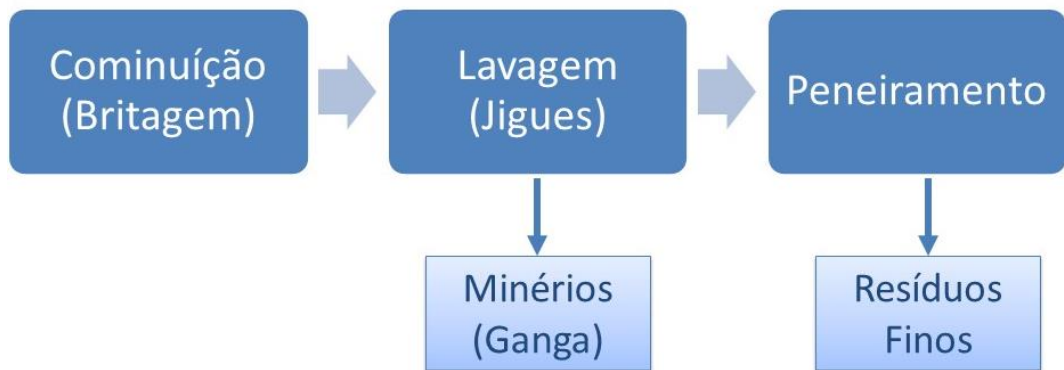


Figura 4.1. Fluxograma do processo de beneficiamento do carvão da empresa Copelmi Mineração Ltda.

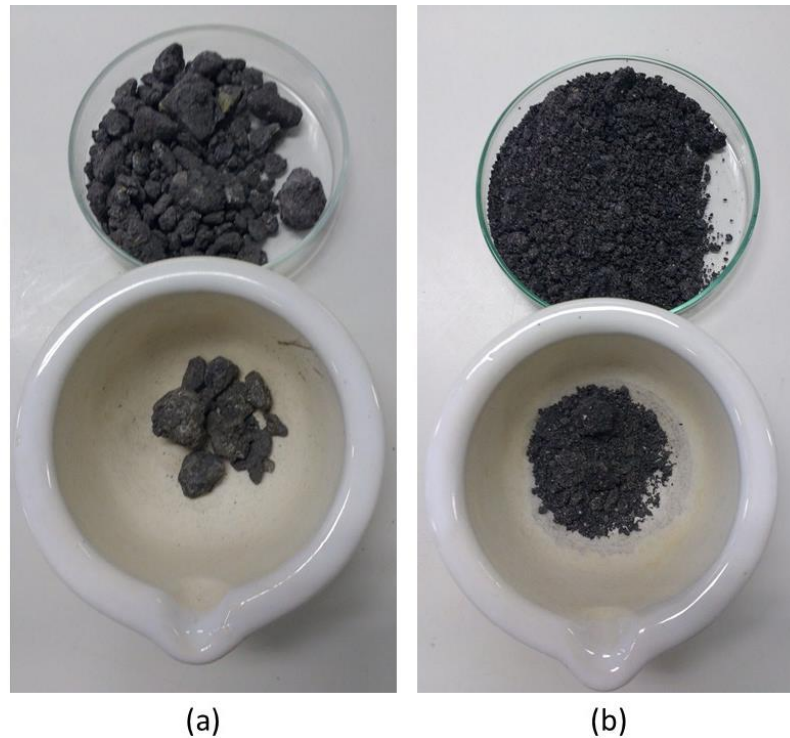


Figura 4.2. Amostras dos rejeitos do beneficiamento de carvão: (a) Minério (ganga); (b) Resíduos Finos

4.1.1. Preparação das amostras

As amostras de rejeitos de carvão fóssil foram primeiramente secas em estufa a 80°C por aproximadamente 15 horas com o intuito de remover a umidade e facilitar a etapa seguinte de moagem. Posteriormente, o rejeito da ganga já seco foi moído em moinho de bolas e peneirado em peneira de 80 mesh (abertura de 177 μm) a fim de reduzir e homogeneizar a granulometria da amostra, que por ser muito variada poderia gerar resultados errôneos, dificultando a fusão e retardando os efeitos da lixiviação nos experimentos. A utilização dos rejeitos para fusão sem a etapa de peneiramento foi testada, porém as partículas de maior diâmetro visivelmente não fundiam e desta forma também não eram dissolvidos. Os rejeitos finos foram apenas macerados em gral e pistilo e peneirados, não sendo necessária a utilização do moinho (Corazza, 2015; Nienczewski, 2009).

4.2. Caracterização das Amostras

A técnica utilizada para a determinação dos metais das amostras é a Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES). O modelo de ICP-OES é o Optima 7000 DV, da Perkin Elmer, do Laboratório de Análises Geoquímicas (LAG) do Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais (IPR) no TECNOPUC. Para a análise, as amostras de rejeito de carvão fóssil foram previamente preparadas pelo método de fusão e dissolução em meio ácido baseado na ASTM D 6349-13, que define o procedimento de preparo de amostras de carvão, coque e resíduos sólidos para determinação de elementos majoritários e minoritários por ICP-OES.

4.2.1. Amostras de rejeito de carvão fóssil

Primeiramente foi realizada a calcinação para obtenção da matéria mineral dos rejeitos em mufla baseado no programa de aquecimento indicado na ASTM D6349-13. Uma camada de no máximo 6mm de amostra, aproximadamente 1g, foi adicionado em cadinho de porcelana e inserido na mufla ainda em temperatura ambiente. A norma sugere duas rampas de aquecimento de uma hora cada uma, a primeira, utilizando uma taxa de aquecimento de 8,3°C por minuto e chegando ao final de uma hora na temperatura de 500°C. Para a segunda rampa a taxa de aquecimento foi de 4,2°C por minuto, alcançando 750°C em uma hora. As amostras foram mantidas nesta temperatura por mais 4 horas, tempo em que se determinou não haver mais perda de massa das amostras.

Após a etapa de calcinação, foi realizada a fusão em forno tipo mufla, a 1000°C, em cadinho de platina previamente descontaminado com ácido HNO₃_5%, e tempo de permanência de 7 minutos. O fundente utilizado foi o tetraborato de lítio (Li₂B₄O₇). Aproximadamente 0,1g de matéria mineral das amostras e 0,4g de fundente foram pesadas em balança analítica e adicionadas ao cadinho, juntamente com o branco de Li₂B₄O₇.

O material fundido foi transferido para copo béquer com aproximadamente 30mL de HNO₃_5% e solubilizado sob agitação e aquecimento em temperatura inferior

a ebulição por no máximo 30 minutos, afim de evitar a precipitação de alguns componentes como o ácido silícico. Uma vez solubilizado o material foi transferido quantitativamente para frasco de amostragem e teve volume ajustado até 50mL com HNO₃_5%. Esta solução, após devidas diluições, foi analisada conforme procedimento padrão em ICP-OES para os seguintes elementos, alumínio (Al), bismuto (Bi), cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), gálio (Ga), índio (In), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn).

O teor de cinzas, ou matéria mineral, das amostras foi realizado utilizando o mesmo método de calcinação apresentado anteriormente. Em triplicata, foi pesado aproximadamente 1g de amostra em cadinho de porcelana com tampa, previamente tarado, e submetido ao procedimento de calcinação. Após resfriado a temperatura ambiente em dessecador os cadinhos foram novamente pesados e o teor de matéria mineral foi calculado conforme Equação 4.1, a seguir, onde $M_{C+A(0)}$ é a massa do cadinho com amostra inicial, $M_{C+A(f)}$ é a massa do cadinho com amostra após calcinação, e M_A é a massa de amostra, expressas em gramas.

$$\text{Teor de matéria mineral} = \frac{M_{C+A(0)} - M_{C+A(f)}}{M_A} \cdot 100 \quad (4.1)$$

4.3. Procedimento Experimental

4.3.1. Instrumentos

A lixiviação ácida assistida por ultrassom foi realizada em béquer de 100mL com sonda ultrassônica de 13mm conectada a um processor ultrassônico de alta intensidade de 500 Watt da Sonics & Materials. Este equipamento de ultrassom foi utilizado devido ao seu melhor desempenho com relação ao banho de ultrassom, por exemplo, já determinado em trabalhos anteriores, como o de Dieh et al. (2018), que avaliou diferentes sistemas de ultrassom para a extração de terras raras de rochas carbonáticas. Um termômetro foi utilizado para medir a temperatura ao longo do processo. As informações de pH foram determinadas por pHmetro DM-23 da Digimed calibrado. As amostras foram calcinadas seguindo o mesmo processo apresentado

no item 4.2.1. Os reagentes utilizados foram Merck: H_2O_2 _30%, H_2SO_4 _98%, HNO_3 _65% e HCl _37%. A Figura 4.3, a seguir, é uma representação esquemática do sistema utilizado nos experimentos de lixiviação ácida assistida por ultrassom.

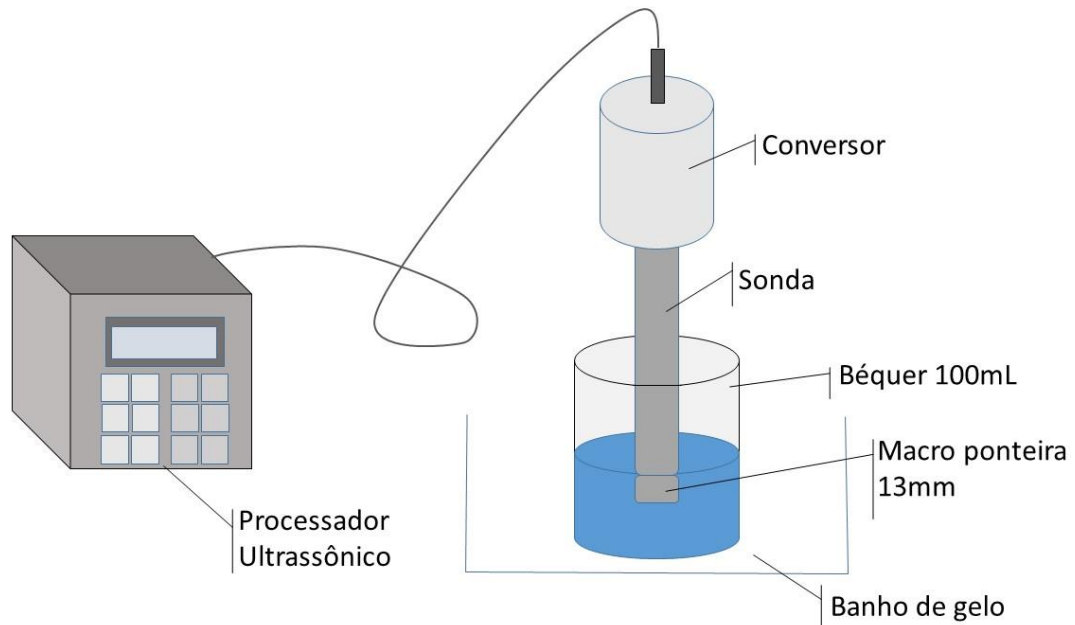


Figura 4.3. Representação esquemática do sistema utilizado nos experimentos para lixiviação ácida assistida por ultrassom.

4.3.2. Lixiviação ácida assistida por ultrassom

A Figura 4.4 a seguir, é um fluxograma geral e simplificado de todos os experimentos realizados ao longo deste trabalho. Logo em seguida cada experimento é explicado com mais detalhes.

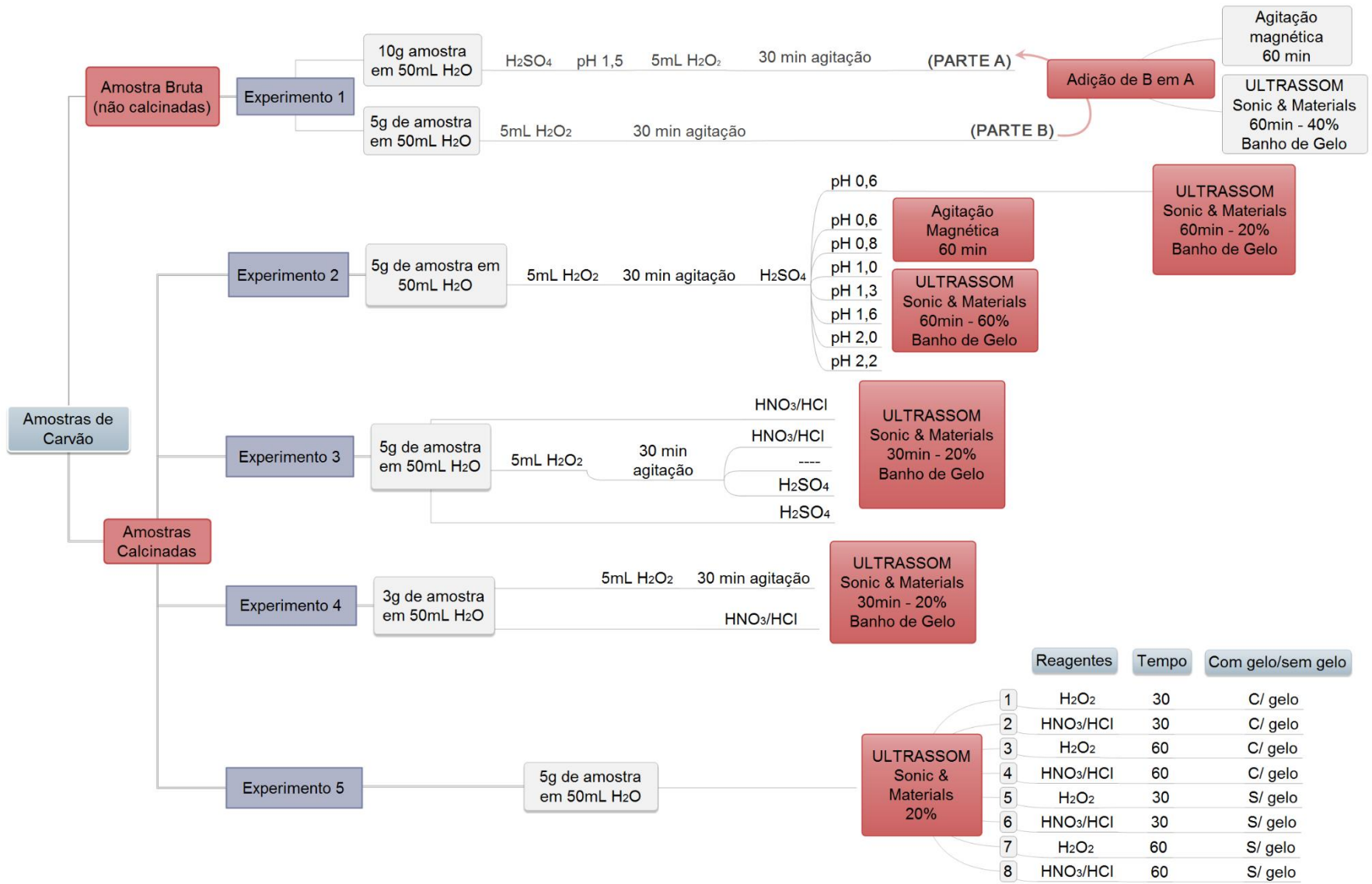


Figura 4.4. Fluxograma dos experimentos realizados.

Experimento 1:

O primeiro experimento foi realizado tendo como base, principalmente, os estudos anteriores de Li et al. (2010), em que a lixiviação ácida em conjunto com ultrassom foi utilizada na recuperação de metais de lodo de galvanização. Foi utilizada a amostra de rejeito de carvão fóssil bruta, não calcinada, apenas moída e peneirada. Duas frações de amostra foram preparadas separadamente, Parte A e Parte B, conforme descrito a seguir:

Parte A: 10g de amostra e 50mL de água ultrapura foram adicionados em um béquer de 100mL. O pH foi reduzido até aproximadamente 1,5 com a adição de $\text{H}_2\text{SO}_4_{98\%}$, a fim de lixiviar os metais presentes para a fase líquida, e em seguida 5mL de $\text{H}_2\text{O}_2_{30\%}$ foi adicionado, mantendo em agitação magnética por 30 minutos.

Parte B: 5g de amostra e 50mL de água ultrapura foram adicionados em béquer de 100mL, em seguida 5mL de $\text{H}_2\text{O}_2_{30\%}$ foi adicionado, também mantendo em agitação magnética por 30 minutos.

Seguindo esta metodologia de preparação das amostras, dois testes foram realizados, sendo que em cada um deles foi utilizado ultrassom (Teste 1 U e Teste 2 U) ou agitação magnética (Teste 1 AM e Teste 2 AM). No Teste 1, 1mL da parte B foi adicionada à parte A e no Teste 2, 30mL da parte B foi adicionada à parte A. Após as partes serem misturadas, tanto a agitação magnética quanto o ultrassom foram aplicados por 60 minutos. Vale ressaltar que o ultrassom foi utilizado em amplitude de 40%, no modo pulsar, em que o aparelho permanece ligado por 30 segundos e desligado por 5 segundos. Banho de gelo foi utilizado nos testes com ultrassom a fim de manter a temperatura entre 25°C e 35°C. A Tabela 4.1, a seguir, relaciona o volume da parte B adicionada e o pH em cada um dos testes.

Após os 60 minutos, as misturas foram filtradas e a fase sólida foi lavada três vezes, fracionando o volume total de 50mL de água ultrapura. A massa das fases sólidas e os volumes das fases líquidas foram determinados, assim como as concentrações de metais em ambas as fases por ICP-OES. Uma vez que a amostra neste experimento estava na forma bruta, a fase sólida foi primeiramente calcinada e

posteriormente fundida e dissolvida em HNO_3 5% conforme procedimento descrito anteriormente no item 4.2.1. Para a determinação de metais as amostras foram diluídas e analisadas conforme procedimento de análise do LAG para ICP-OES.

Tabela 4.1. Relação dos testes realizados no Experimento 1, volume da parte B adicionado e pH.

Teste	Volume da parte B adicionado (mL)	pH
1 U	1	1,7
1 AM	1	1,7
2 U	30	1,9
2 AM	30	1,9

A Figura 4.5, a seguir, apresenta o fluxograma dos Testes 1 U e 2 U, em que se vê as nomenclaturas dadas as amostras obtidas. FS 1 U e 2 U são as fases sólidas obtidas dos Testes 1 e 2 em que foi aplicado ultrassom e FL 1 U e 2 U são as fases líquidas.

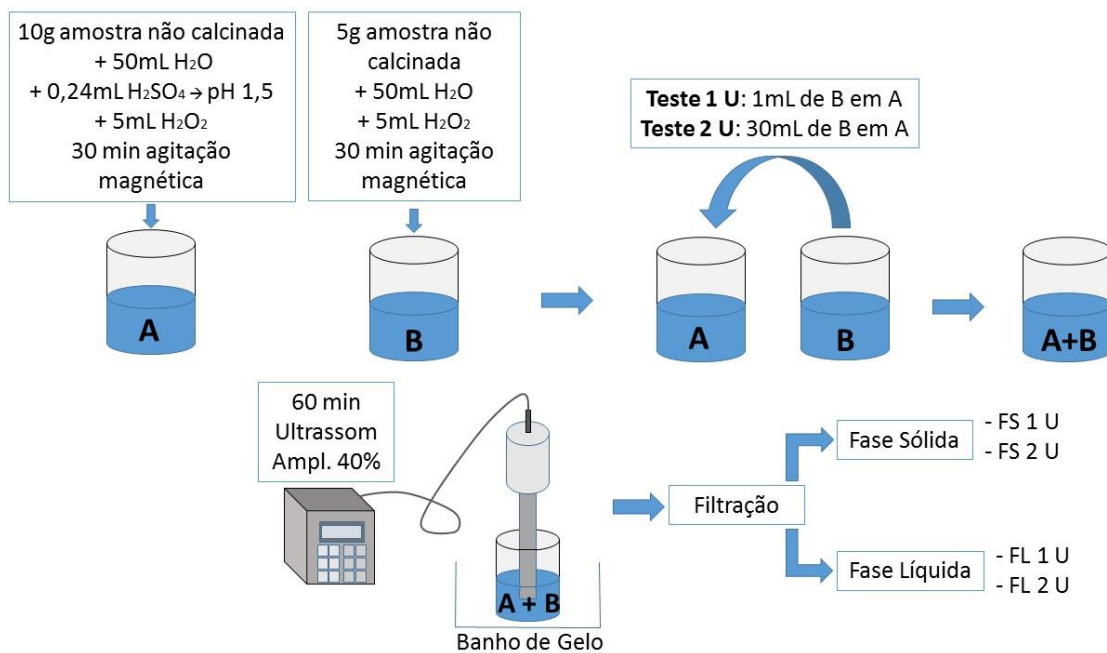


Figura 4.5. Fluxograma dos Testes 1 U e 2 U do Experimento 1 realizados com a aplicação de ultrassom.

A Figura 4.6, a seguir, apresenta o fluxograma dos Testes 1 AM e 2 AM, em que se vê as nomenclaturas dadas as amostras obtidas. FS 1 AM e 2 AM são as fases

sólidas obtidas dos Testes 1 e 2 em que foi utilizado agitação magnética e FL 1 AM e 2 AM são as fases líquidas.

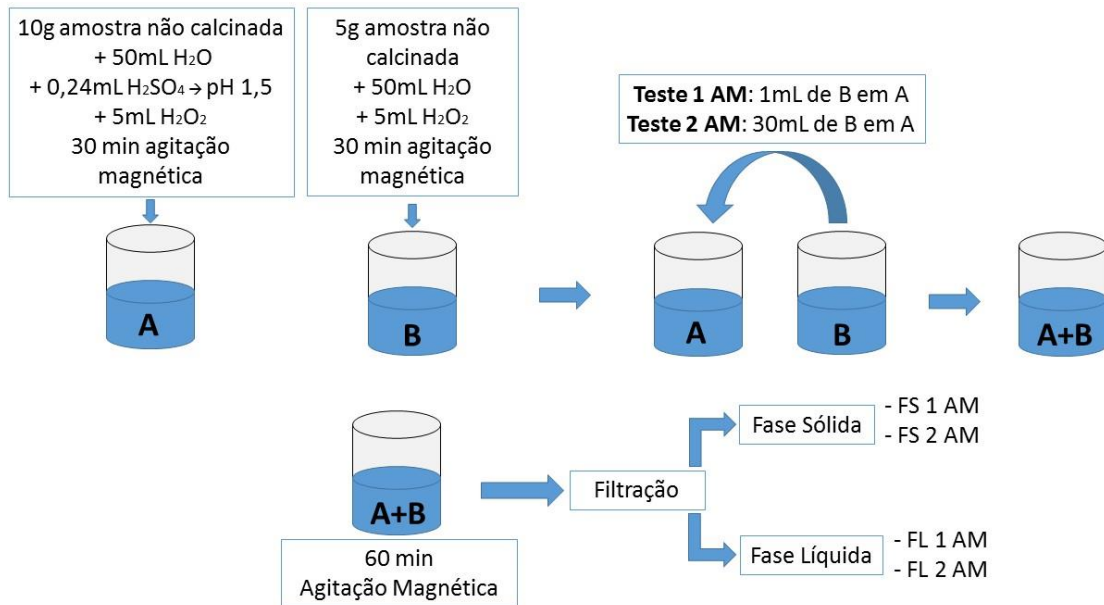


Figura 4.6. Fluxograma dos Testes 1 AM e 2 AM do Experimento 1 realizados com agitação magnética.

Experimento 2:

A segunda sequência de experimentos foi realizada utilizando a amostra calcinada. Em um béquer de 100mL foram adicionados 5g de amostra calcinada de rejeito de carvão, 50mL de água e 5mL de H₂O₂_30%, mantendo sob agitação magnética por 30 minutos. Diferentes volumes de H₂SO₄_98% foi adicionado para reduzir o pH, conforme Tabela 4.2, a seguir.

Tabela 4.2. Relação entre os testes realizados no Experimento 2, com o volume de H₂SO₄_98% adicionado, a concentração percentual de H₂SO₄ para 50mL de água ultrapura e o pH obtido.

Teste	Volume (mL)	Concentração % (v/v)	pH
3	2,50	4,90	0,6
4	1,14	2,23	0,8
5	0,30	0,58	1,1
6	0,10	0,20	1,6
7	0,02	0,04	2,2

Cada teste foi realizado de duas formas, com a aplicação de 60 minutos de ultrassom, amplitude 60% e modo pulsar (Testes 3 U, 4 U, 5 U, 6 U e 7 U), e também mantendo em agitação magnética (Testes 3 AM, 4 AM, 5 AM, 6 AM e 7 AM), pelo mesmo tempo. O Teste 3 foi realizado também com a aplicação de ultrassom em amplitude reduzida de 20% (Teste 3A U), para fins de comparação. Posteriormente, todas as misturas foram filtradas utilizando 50mL de água ultrapura na lavagem do filtrado e foram determinados a massa do sólido e o volume de líquido, bem como as suas respectivas concentrações de metais por ICP-OES. Esta metodologia teve como base os experimentos realizados por Xie et al. (2009b), para recuperação de metais de placas de circuito impresso. Para a análise de determinação da concentração dos metais as fases sólidas foram fundidas e dissolvidas em HNO₃_5%. Todas as amostras foram diluídas e analisadas conforme procedimento de análise do LAG para ICP-OES. O fluxograma dos testes em que foi aplicado ultrassom, bem como a identificação das amostras obtidas nestes testes pode ser visualizado na Figura 4.7, a seguir.

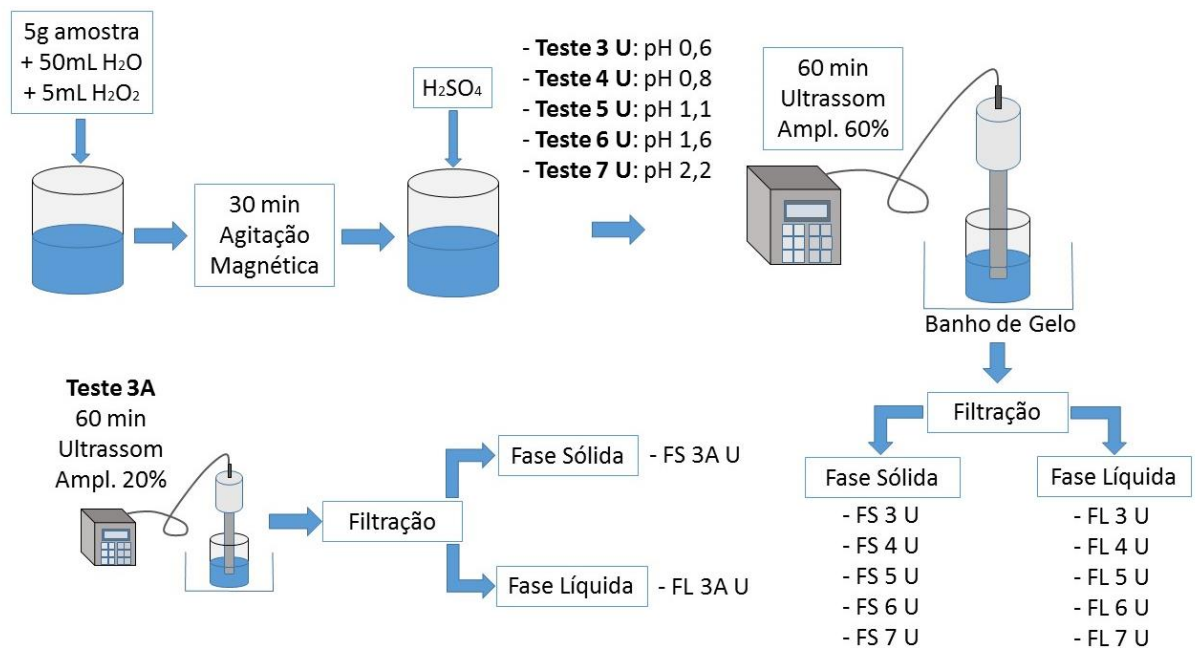


Figura 4.7. Fluxograma dos Testes 3 U, 4 U, 5 U, 6 U, 7 U e 3A U do Experimento 2 realizados com ultrassom.

FS 3 U, 4 U, 5 U, 6 U e 7U são as fases sólidas obtidas em cada um dos testes com ultrassom em amplitude de 60% e FL 3 U, 4 U, 5 U, 6 U e 7 U, as fases líquidas.

FS 3A U e FL 3A U são as fases sólidas e líquidas, respectivamente, obtidas do Teste 3A, em que a amplitude foi reduzida para 20%.

O fluxograma dos testes em que foi utilizada agitação magnética, bem como a identificação das amostras obtidas nestes testes pode ser visualizado na Figura 4.8, a seguir. FS 3 AM, 4 AM, 5 AM, 6 AM e 7 AM são as fases sólidas obtidas em cada um dos testes e FL 3 AM, 4 AM, 5 AM, 6 AM e 7 AM, as fases líquidas.

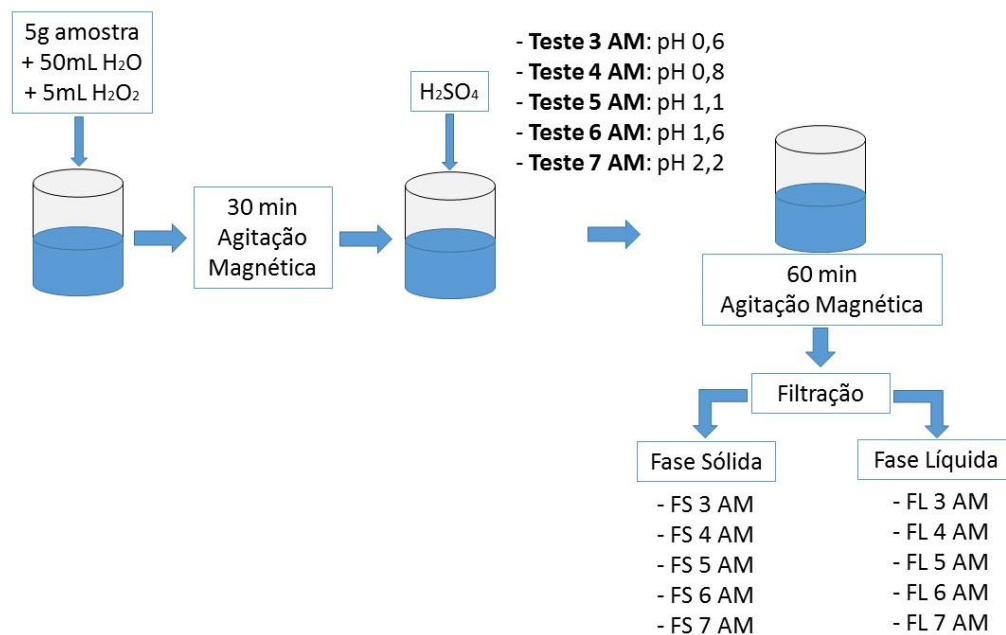


Figura 4.8. Fluxograma dos Testes 3 AM, 4 AM, 5 AM, 6 AM e 7 AM do Experimento 2 realizados com agitação magnética.

Experimento 3:

A utilização de diferentes soluções extratoras foi testada no Experimento 3. Primeiramente, 5g de amostra calcinada de rejeito de carvão foram pesadas e adicionadas em béquer de 100mL juntamente com 50mL de água ultrapura. Em seguida, diferentes reagentes foram utilizados para formar a solução extratora conforme Tabela 4.3, a seguir. Em todos os testes foi aplicado por 30 minutos ultrassom em amplitude de 20%, no modo pulsar, e com banho de gelo.

Tabela 4.3. Relação dos testes realizados no Experimento 3, reagentes e pH.

Teste	Reagentes	Concentração % (v/v)	pH
8	5mL H ₂ O ₂ _30%	3,00	4,7
9	2,3mL HNO ₃ _65%	3,00	0,5
	2,7mL HCl_37%	2,00	
10	5mL H ₂ O ₂ _30%	3,00	0,3
	2,3mL HNO ₃ _65%	3,00	
	2,7mL HCl_37%	2,00	
11	5mL H ₂ O ₂ _30%	3,00	0,6
	2,5mL H ₂ SO ₄ _98%	5,00	
12	2,5mL H ₂ SO ₄ _98%	5,00	0,6

Para o Teste 8 foi adicionado 5mL de H₂O₂_30% à mistura de amostra e água, mantendo em agitação magnética por 30 minutos e, posteriormente, ultrassom. No Teste 9 foi adicionado 2,3mL de HNO₃_65% e 2,7mL de HCl_37%, estes volumes foram definidos com base nos experimentos de Diehl et al. (2018), em que uma solução a 3% (v/v) de HNO₃ e 2% (v/v) de HCl foi utilizada para lixiviação de terras raras em rochas carbonáticas. Os volumes de ácido adicionados foram calculados considerando as purezas dos reagentes e o volume base de 50mL, referente à quantidade água ultrapura utilizada nos experimentos. A Figura 4.9 mostra os fluxogramas dos Testes 8 e 9, identificando as amostras obtidas em cada um deles. FS 8 U e FS 9 U são as fases sólidas obtidas dos Testes 8 e 9, respectivamente, e FL 8 U e FL 9 U, as fases líquidas.

Para os Testes 10 e 11 foi primeiramente adicionado 5mL de H₂O₂_30% à 5g de amostra calcinada e 50mL de água ultrapura, mantendo por 30 minutos em agitação magnética. Posteriormente, para o Teste 10 foi adicionado 2,3mL de HNO₃_65% e 2,7mL de HCl_37% e para o Teste 11, 2,5mL de H₂SO₄_98%. Assim como nos Testes 8 e 9, 30 minutos de ultrassom a 20% de amplitude foi aplicado mantendo as misturas em banho de gelo. O fluxograma do Teste 10 U é mostrado na Figura 4.10. FS 10 U é a fase sólida obtida após filtração e FL 10 U a fase líquida. O Fluxograma do Teste 11 U é apresentado na Figura 4.11, onde FS 11 U é a fase sólida obtida após filtração e FL 11 U a fase líquida.

O Teste 12 foi realizado adicionando-se 2,5mL de H_2SO_4 _98% a 5g de amostra calcinada e 50mL de água ultrapura e posteriormente ultrassom, em banho de gelo, por 30 minutos e amplitude de 20%. A Figura 4.12 mostra o fluxograma do Teste 12, FS 12 U é a fase sólida obtida após filtração e FL 12 U a fase líquida.

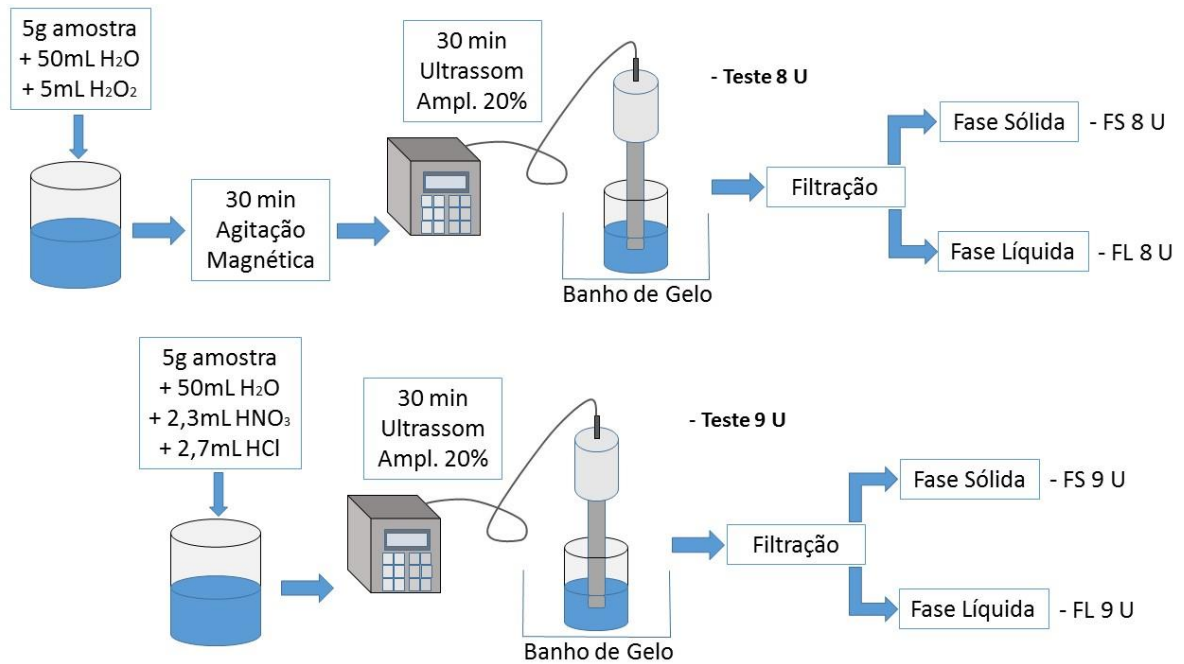


Figura 4.9. Fluxograma dos Testes 8 U e 9 U do Experimento 3.

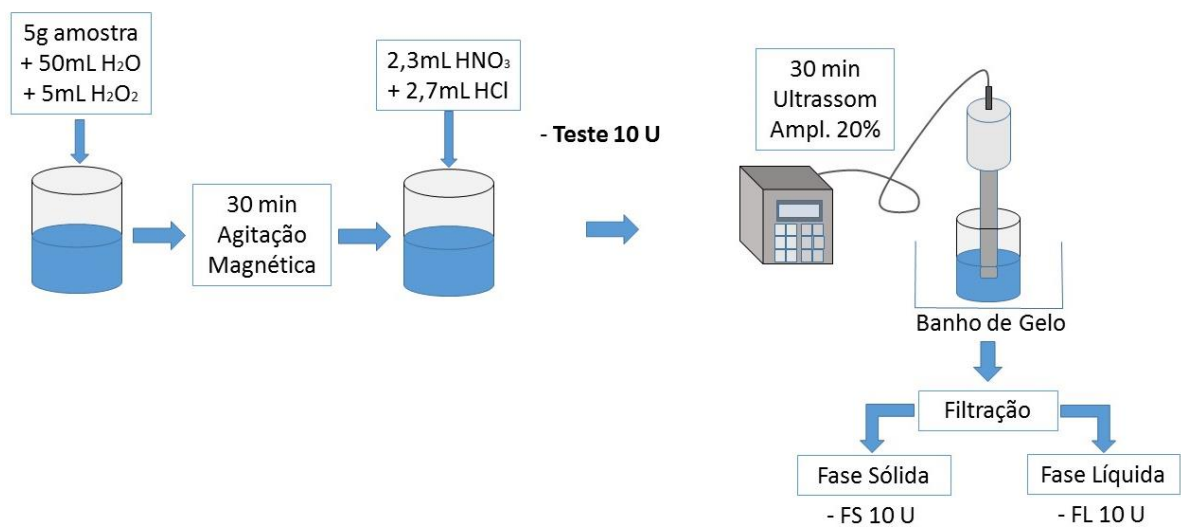


Figura 4.10. Fluxograma do Teste 10 U do Experimento 3.

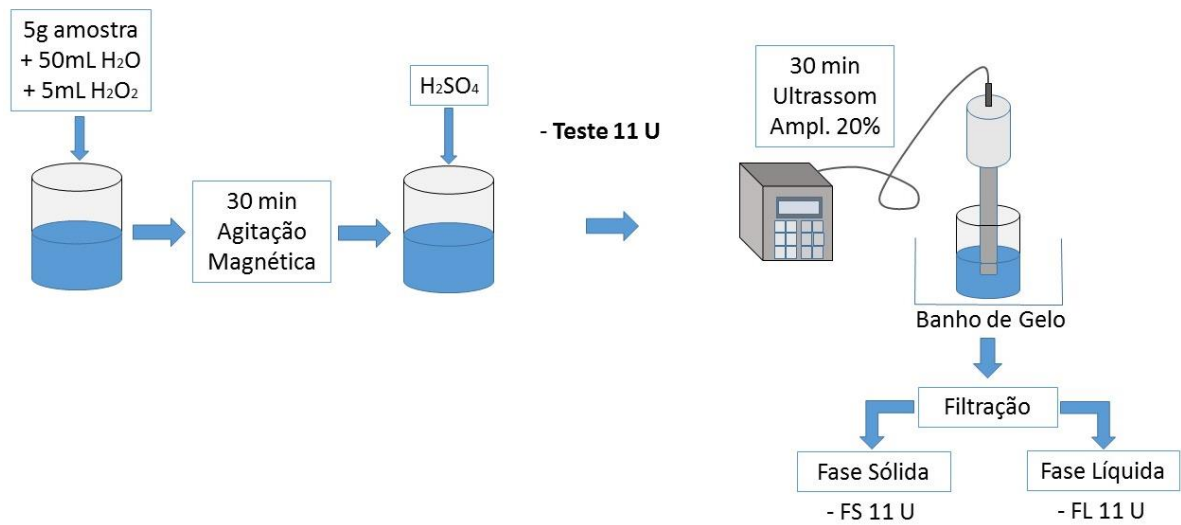


Figura 4.11. Fluxograma do Teste 11 U do Experimento 3.

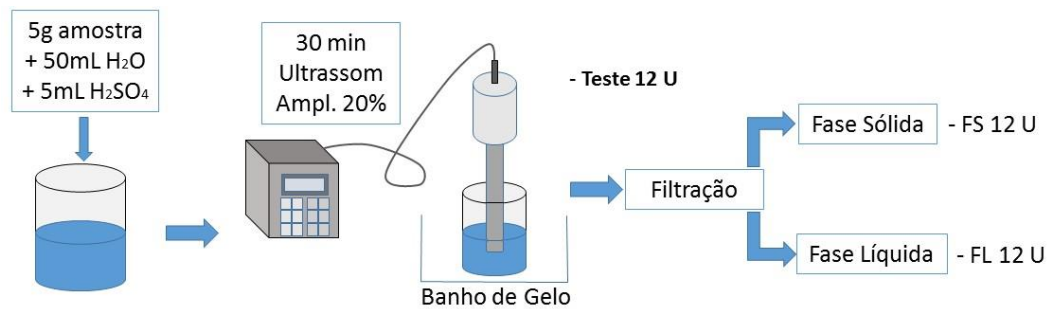


Figura 4.12. Fluxograma do Teste 12 U do Experimento 3.

Todas as misturas foram filtradas, utilizando 50mL de água ultrapura na lavagem da fase sólida. A massa de sólido e volume de líquido foram determinados em todos os testes bem como a concentração de metais via ICP-OES.

Experimento 4:

A fim de verificar se a relação entre o volume de reagentes da solução e a quantidade de amostra calcinada tem influência na eficiência de lixiviação foram realizados experimentos reduzindo a massa de amostra de 5g para 3g. Os experimentos foram realizados utilizando as mesmas condições dos Testes 8 e 9. O ultrassom foi aplicado por 30 minutos seguindo as mesmas condições do Experimento 3. A mistura foi filtrada e tanto a massa da fase sólida quanto o volume da fase líquida foram determinados, bem como a concentração de metais via ICP-OES. A Tabela 4.4

relaciona o teste realizado, os nomes das amostras conforme a fase, o tipo de reagente utilizado e o pH inicial.

Tabela 4.4. Relação dos testes realizados no Experimento 4, nome das amostras, reagentes utilizados e pH.

Teste	Fase Líquida	Fase Sólida	Reagentes	pH
13	FL 13 U	FS 13 U	5mL H ₂ O ₂ _30%	5,7
14	FL 14 U	FS 14 U	2,3mL HNO ₃ _65% + 2,7mL HCl_37%	0,5

O fluxograma dos Testes 13 e 14 está apresentado na Figura 4.13. FS 13 U e 14 U são as fases sólidas obtidas da filtração de cada um dos testes, e FL 13 U e 14 U as fases líquidas.

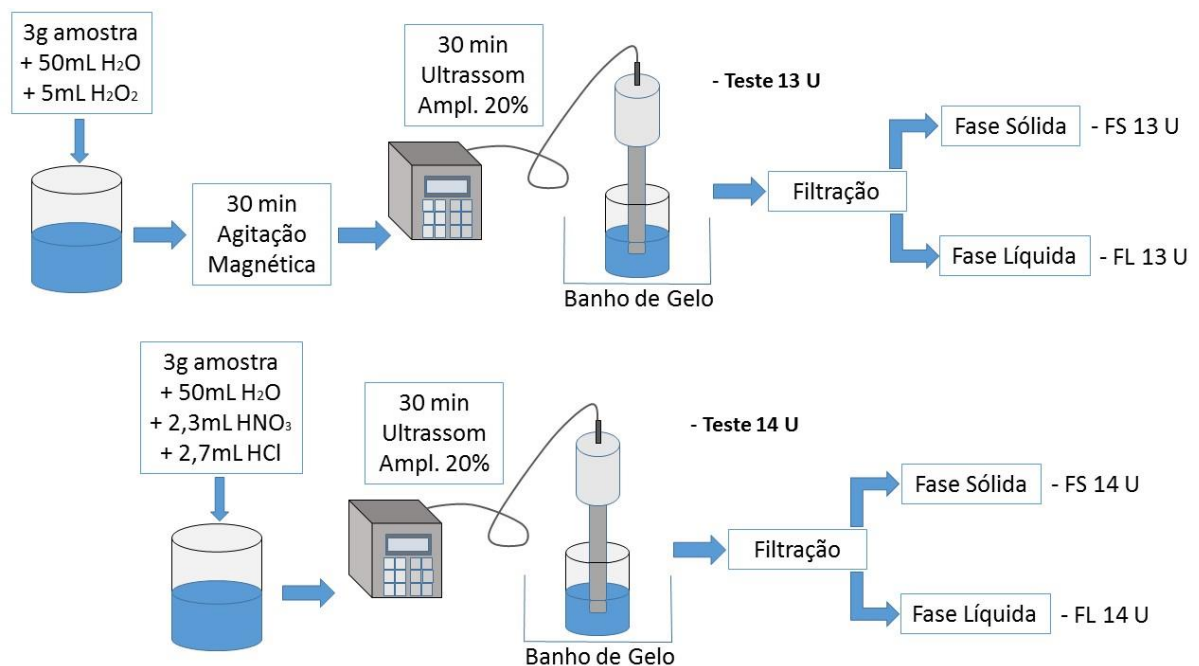


Figura 4.13. Fluxograma do Teste 13 U e 14 U do Experimento 4.

Experimento 5:

Baseado nos resultados anteriores foi realizado um planejamento experimental, para avaliar a eficiência da lixiviação em diferentes condições de operação, considerando três variáveis, tempo, reagentes da solução extratora e a utilização de banho de gelo para controle de temperatura. Os experimentos foram realizados com 5g de amostra, 50mL de água ultrapura, 5mL de H₂O₂_30% ou a adição conjunta de

2,3mL de HNO₃_65% e 2,7mL de HCl_37%. O ultrassom foi utilizado com amplitude de 20%, tendo o tempo de contato variando de 30 ou 60 minutos. A Tabela 4.5, a seguir, apresenta os testes realizados e as variáveis para cada um deles.

Tabela 4.5. Planejamento experimental para avaliação de diferentes configurações experimentais de aplicação de ultrassom em lixiviação ácida.

Testes	Variáveis		
	Reagentes	Tempo (min)	Com/Sem gelo
15	H ₂ O ₂ _30%	30	Com gelo
16	HNO ₃ _65% + HCl_37%	30	Com gelo
17	H ₂ O ₂ _30%	60	Com gelo
18	HNO ₃ _65% + HCl_37%	60	Com gelo
19	H ₂ O ₂ _30%	30	Sem gelo
20	HNO ₃ _65% + HCl_37%	30	Sem gelo
21	H ₂ O ₂ _30%	60	Sem gelo
22	HNO ₃ _65% + HCl_37%	60	Sem gelo

As Figuras 4.14, 4.15, 4.16 e 4.17, a seguir, mostram os fluxogramas dos Testes 15 e 16, 17 e 18, 19 e 20, 21 e 22, respectivamente.

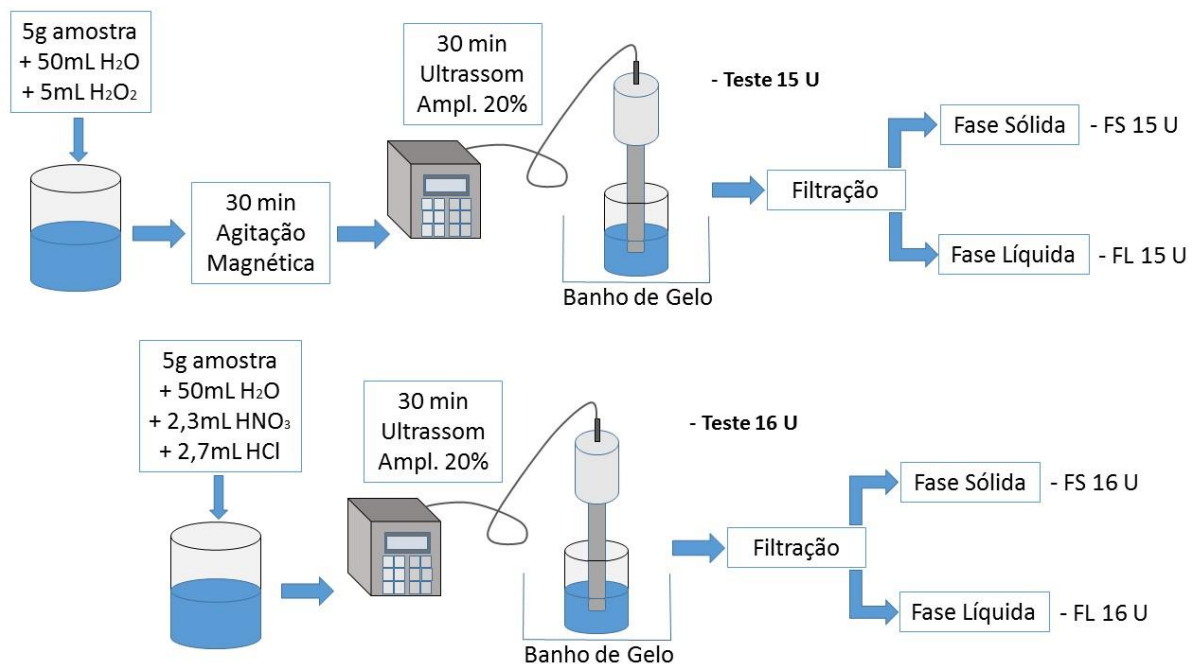


Figura 4.14. Fluxograma do Teste 15 U e 16 U do Experimento 5.

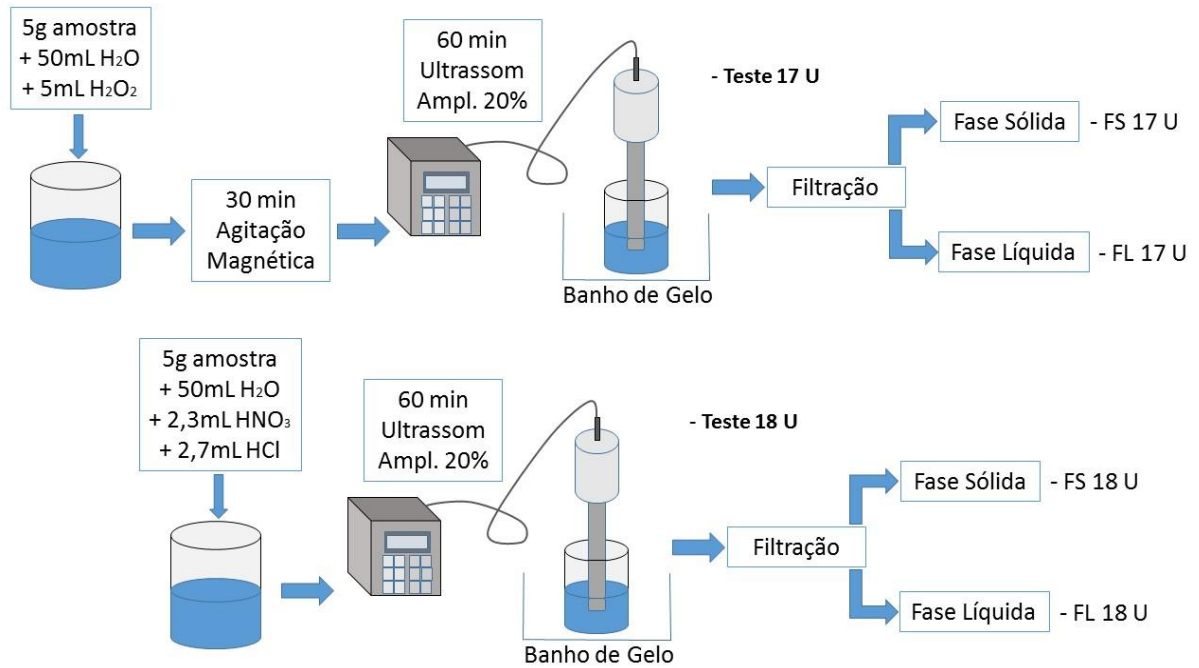


Figura 4.15. Fluxograma do Teste 17 U e 18 U do Experimento 5.

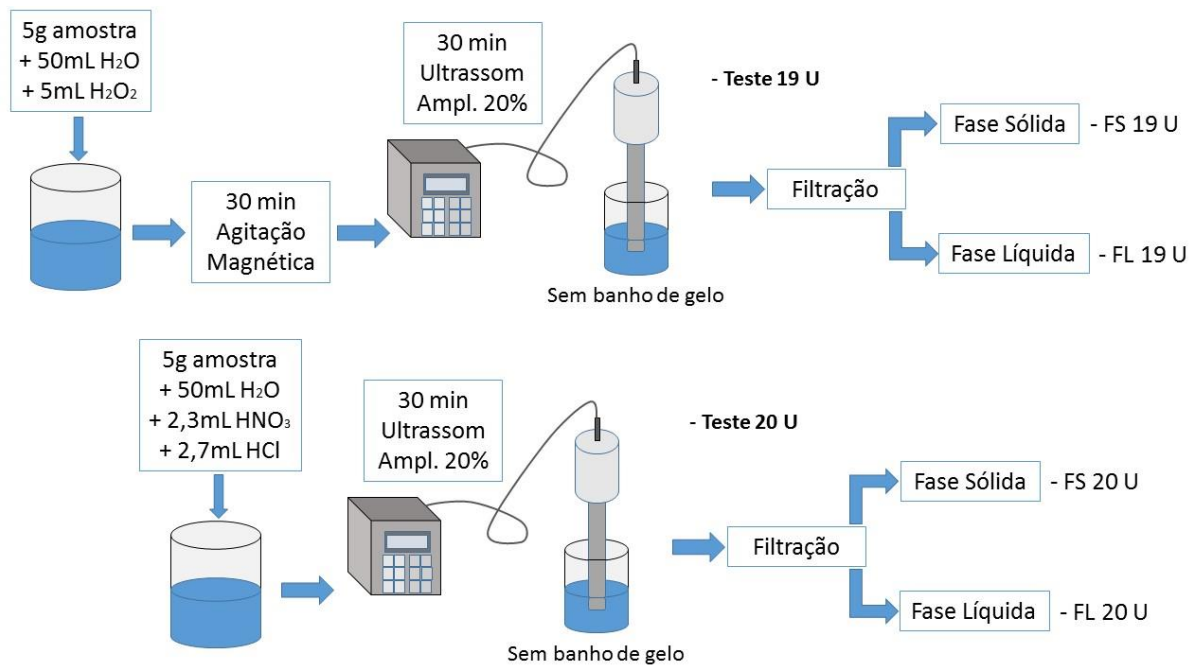


Figura 4.16. Fluxograma do Teste 19 U e 20 U do Experimento 5.

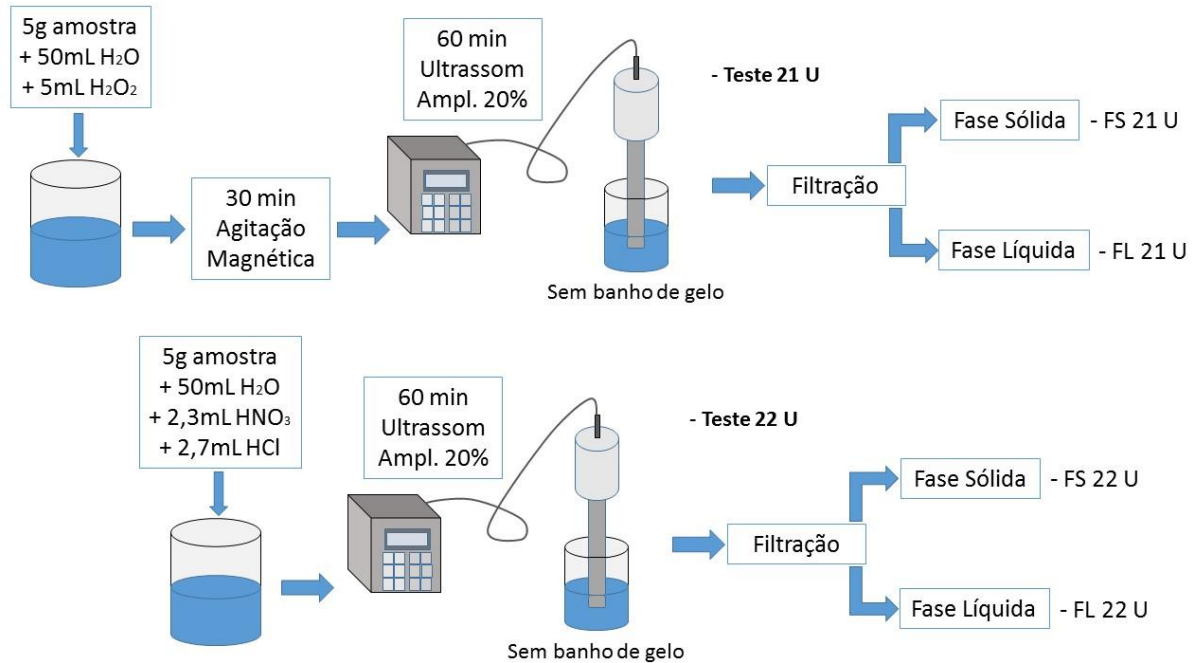


Figura 4.17. Fluxograma do Teste 21 U e 22 U do Experimento 5.

4.3.3. Eficiência de Lixiviação

A eficiência de lixiviação de cada metal foi determinada através da concentração de metal da fase sólida ($W_{Me,s}$) e da fase líquida ($C_{Me,l}$), massa da fase sólida (M_s) e volume da fase líquida (V_l). A Equação 4.2 relaciona as variáveis, para cada metal analisado, através da razão entre a massa de metal na fase líquida e a massa total de metal no sistema, obtendo assim a eficiência de lixiviação do metal (Xie et al., 2009 b).

$$E_{Me} (\%) = \frac{C_{Me,l} (g/L) \cdot V_l (L)}{C_{Me,l} (g/L) \cdot V_l (L) + W_{Me,s} (g/kg) \cdot M_s (g) / 1000} \quad (4.2)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Abertura e Caracterização das Amostras

O teor de matéria mineral obtido a partir das análises realizadas nas amostras de rejeitos de carvão foi de 28,4% de matéria mineral na ganga e 33,4% para os resíduos finos. Os valores obtidos ficaram próximos ao citado por Peres (2015), de 33,6% de matéria mineral em carvão proveniente de Minas do Leão/RS.

A abertura da amostra foi realizada baseando-se na técnica de fusão e diluição em ácido apresentada na ASTM D 6349-13, que define o procedimento de preparo de amostras de carvão para determinação de elementos minoritários e majoritários em carvão, coque e resíduos sólidos por ICP-OES. A Figura 5.1 **a**, **b** e **c** mostra a amostra juntamente com o fundente em cadinho de platina antes, durante e após fusão, respectivamente.

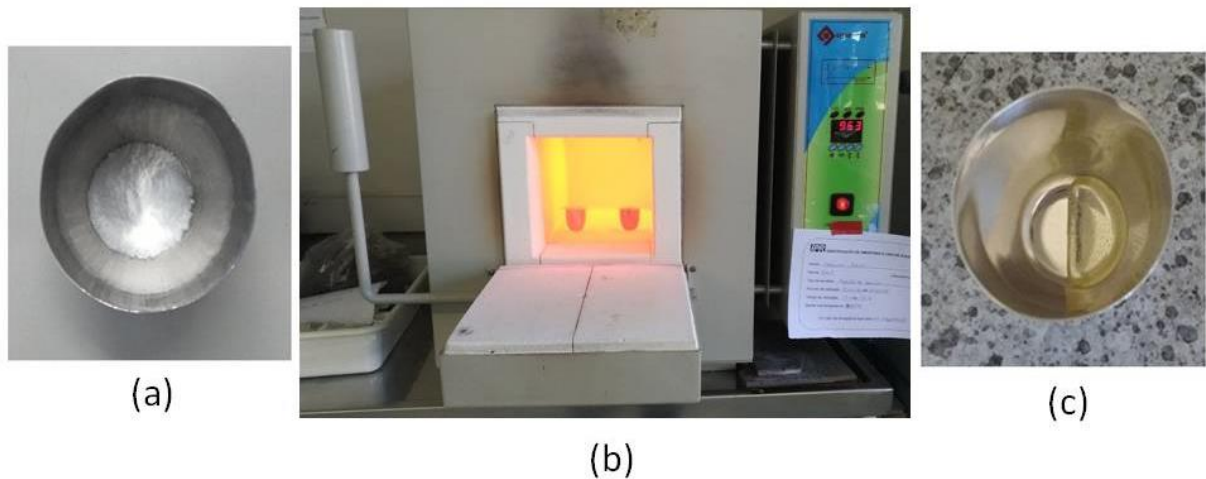


Figura 5.1. (a) Amostra com fundente antes da fusão; (b) amostras dentro da mufla; (c) amostras fundidas.

A determinação de metais via ICP-OES, tanto para as amostras brutas, quanto para as demais amostras analisadas nos experimentos posteriores demandou a realização de diversas diluições para cada amostra. A grande diferença na concentração dos metais e os limites de detecção do equipamento exigiram a utilização de diluições menores para as determinações dos metais minoritários como

Ni, Cr e Zn, e diluições maiores para Al e Fe, presentes em maior concentração. Para a verificação dos resultados, cada elemento foi determinado em, pelo menos, duas diferentes diluições e foram verificados através da realização de *spikes*. Os *spikes* são basicamente adições de determinado volume de concentração conhecida de padrão às amostras diluídas e já analisadas, determinando-se novamente os resultados. Ao se determinar a concentração da amostra com a adição dos spike, o resultado deve ser aproximadamente o mesmo obtido anteriormente somado com a concentração conhecida que foi adicionada, apresentando diferença de no máximo 10%. Em caso negativo a diluição e análises eram repetidas. A Tabela 5.1 mostra os resultados obtidos para as concentrações dos metais analisados nas amostras em miligrama por grama (mg/g), já descontado o branco. Bi, Cd, Cu, Ga, In e Pb apresentaram concentrações inferiores ao limite de detecção do aparelho e por isso não aparecem na tabela e não foram mais considerados.

Tabela 5.1. Concentração de metais nas amostras via ICP-OES expressa em miligrama de metal por grama de amostra calcinada (mg/g).

Amostra	Al (mg/g)	Fe (mg/g)	Zn (mg/g)	Cr (mg/g)	Ni (mg/g)
RCF	110,83 ± 1,02	29,12 ± 0,13	0,35 ± 0,00	0,24 ± 0,00	1,52 ± 0,02
RCJ	147,58 ± 1,32	48,06 ± 0,23	0,26 ± 0,00	0,42 ± 0,00	1,53 ± 0,01
Branco	0,12 ± 0,00	0,26 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,07 ± 0,00

Com estes resultados é possível observar que o alumínio é o metal analisado com maior concentração nos rejeitos, seguido do ferro. Assim como nos resultados obtidos por Weiler, Amaral Filho e Schneider (2014), em que 18% de alumínio e 12% de ferro foram determinados em rejeito bruto de carvão fóssil de uma mina de Santa Catarina por fluorescência de raios-X. Ambos metais apresentaram concentrações mais elevadas nos rejeitos do jigge (RCJ), uma vez que o processo de jigagem ocorre anteriormente ao processo de remoção de finos e maior carga mineral é removida. Zinco, cromo e níquel aparecem como metais minoritários, em concentrações não superiores a 1,53 mg/g. Uma vez que a concentração de metais analisados foi maior nos rejeitos de carvão do jigge (RCJ) do que nos rejeitos finos (RCF) apenas a amostra RCJ foi utilizada no desenvolvimento dos experimentos de lixiviação posteriores.

5.2. Experimentos

Experimento 1:

A metodologia utilizada neste experimento inicial foi definida com base nos melhores resultados obtidos por Xie et al. (2009b) e Li et al. (2010) em seus experimentos, que alcançaram eficiência de lixiviação maiores que 96% para alguns metais como Cu, Ni e Zn, e menores para Cr e Fe, o que permitiu a lixiviação seletiva dos mesmos. As amostras utilizadas por Xie et al. foram de lodos de tratamento de placas de circuito impresso, e Li et al. realizou a lixiviação ácida com ultrassom em lodo de galvanização. Uma vez que a matriz das amostras de rejeito de carvão fóssil, que são o objeto de estudo deste trabalho, apresentam características bastante diferentes, bem como diferentes metais em sua composição, foi definido basear-se inicialmente na metodologia apresentada pelos trabalhos anteriores e assim avaliar as diferenças de comportamento entre eles, bem como qual metodologia seguir nos experimentos posteriores. A amostra de rejeito do jigge foi utilizada na sua forma original, sem passar pelo processo de calcinação, neste primeiro experimento, uma vez que inicialmente a ideia era utilizar as amostras com o mínimo de processamento. A amostra foi dividida em duas partes e no Teste 1 apenas um mililitro da parte B foi adicionado à parte A. O pH da parte A antes da mistura estava em torno de 1,5 e da parte B, 5,3, após a adição, o pH de A subiu para aproximadamente 1,7. Para o Teste 2, o volume da parte B transferido para A foi sendo elevado aos poucos, enquanto o pH era medido. A intenção era que se conseguisse elevar o pH a diferentes valores para avaliação da eficiência de lixiviação, no entanto, a adição de pequenos volumes não teve influência nos valores de pH medidos, chegando a um total de 30mL até que houvesse diferença significativa e o pH alcançado neste ponto foi de 1,9.

As concentrações de metais obtidas nas fases líquidas, em miligrama por litro, dos Testes 1 e 2 estão apresentadas na Tabela 5.2. FL 1 U é a fase líquida resultante da filtração do Teste 1 U realizado com aplicação de ultrassom, FL 1 AM é a fase líquida obtida do Teste 1 AM, com agitação magnética, assim como FL 2 U e FL 2 AM são as fases líquidas equivalentes para o Teste 2 U e 2 AM. O branco referente a fase líquida dos experimentos apresentou concentrações inferiores ao limite de detecção do ICP-OES e por isso não são apresentados.

Tabela 5.2. Concentração de metais nas fases líquidas das amostras do Experimento 1 via ICP-OES expressa em miligrama de metal por litro de amostra (mg/L).

Amostra	Al (mg/L)	Fe (mg/L)	Zn (mg/L)	Cr (mg/L)	Ni (mg/L)
FL 1 U	493,90 ± 3,47	490,90 ± 1,78	1,43 ± 0,01	1,00 ± 0,01	2,09 ± 0,02
FL 1 AM	322,60 ± 4,39	345,50 ± 8,71	1,24 ± 0,00	0,89 ± 0,00	1,84 ± 0,03
FL 2 U	460,85 ± 2,67	571,90 ± 1,96	1,57 ± 0,01	1,37 ± 0,01	2,38 ± 0,01
FL 2 AM	404,80 ± 5,94	457,60 ± 7,49	1,27 ± 0,00	0,84 ± 0,01	1,81 ± 0,01

As concentrações de metais obtidas nas fases sólidas e branco, em miligrama por grama, dos Testes 1 e 2 estão apresentadas na Tabela 5.3. FS 1 U é a fase sólida resultante da filtração do Teste 1 U realizado com aplicação de ultrassom, FS 1 AM é a fase sólida obtida do Teste 1 AM, com agitação magnética, assim como FS 2 U e FS 2 AM são as fases sólidas equivalentes para o Teste 2 U e 2 AM.

Tabela 5.3. Concentração de metais nas fases sólidas das amostras do Experimento 1 via ICP-OES expressa em miligrama de metal por grama de amostra calcinada (mg/g).

Amostra	Al (mg/g)	Fe (mg/g)	Zn (mg/g)	Cr (mg/g)	Ni (mg/g)
FS 1 U	135,46 ± 0,96	42,17 ± 0,63	0,03 ± 0,01	0,42 ± 0,00	1,25 ± 0,01
FS 1 SU	130,09 ± 1,04	44,44 ± 0,21	0,03 ± 0,01	0,35 ± 0,00	1,32 ± 0,01
FS 2 U	127,60 ± 1,88	38,21 ± 0,22	0,02 ± 0,02	0,41 ± 0,01	1,30 ± 0,02
FS 2 SU	119,58 ± 3,51	40,03 ± 0,16	0,05 ± 0,01	0,41 ± 0,00	1,29 ± 0,01
Branco	0,36 ± 0,00	0,26 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,07 ± 0,00

A partir destes resultados a Eficiência de Lixiviação pode ser calculada utilizando a Equação 4.2, para cada metal, e está expressa na Tabela 5.4, a seguir.

Tabela 5.4. Eficiência de lixiviação dos metais da fase sólida para a fase líquida dos testes do Experimento 1, em percentual (%).

Teste	E _{Al} (%)	E _{Fe} (%)	E _{Zn} (%)	E _{Cr} (%)	E _{Ni} (%)
1 U	3,30	9,82	29,85	2,21	1,54
1 AM	2,32	6,93	28,54	2,39	1,32
2 U	3,37	12,61	47,33	3,15	1,74
2 AM	3,34	10,46	19,79	2,04	1,41

As concentrações dos cinco metais nas fases líquidas foram mais elevadas nos testes em que foi aplicado ultrassom, conforme Tabela 5.2. A maior concentração de alumínio lixiviado foi obtida no Teste 1 U, no entanto, para ferro, zinco, cromo e níquel foi no Teste 2 U. Zn apresentou concentração bastante baixa na fase sólida, resultando em uma eficiência de lixiviação elevada em comparação aos demais metais, de 47,33%, no Teste 2 U.

As eficiências de lixiviação do Al obtidas para os testes com ultrassom não apresentaram diferença significativa entre os Testes 1 e 2, 3,30% e 3,37%, respectivamente. De maneira geral, a eficiência de lixiviação do ferro foi maior do que a do alumínio, apesar das concentrações de ambos na fase líquida terem sido semelhantes. Isto se dá devido ao fato de que na fase sólida a incidência de ferro é significativamente menor, e relacionando ambas as concentrações no cálculo da eficiência se obtém valores maiores. Al, Fe e Ni apresentaram aumento na eficiência de lixiviação no Teste 2 em comparação ao Teste 1 tanto com aplicação de ultrassom quanto em agitação magnética. No entanto Zn e Cr apresentaram elevação na lixiviação apenas nos testes com ultrassom. O Teste 2 U foi o que obteve maiores eficiências e também apresentou aumento nos resultados de todos os metais, em comparação à utilização de agitação magnética. Al, Fe, Zn, Cr e Ni tiveram aumento na eficiência de lixiviação no Teste 2 U em relação ao Teste 1 U de 2,12%, 28,41%, 58,56%, 42,53% e 12,99%, respectivamente.

O gráfico a seguir, Figura 5.2, apresenta os resultados de eficiência de lixiviação, em percentual, para Al e Fe, nos dois testes realizados. As colunas estão separadas por testes (1 e 2) e indicam as eficiências para alumínio no teste com ultrassom (Al U) e com agitação magnética (Al AM) e do ferro, também com ultrassom (Fe U) e com agitação magnética (Fe AM).

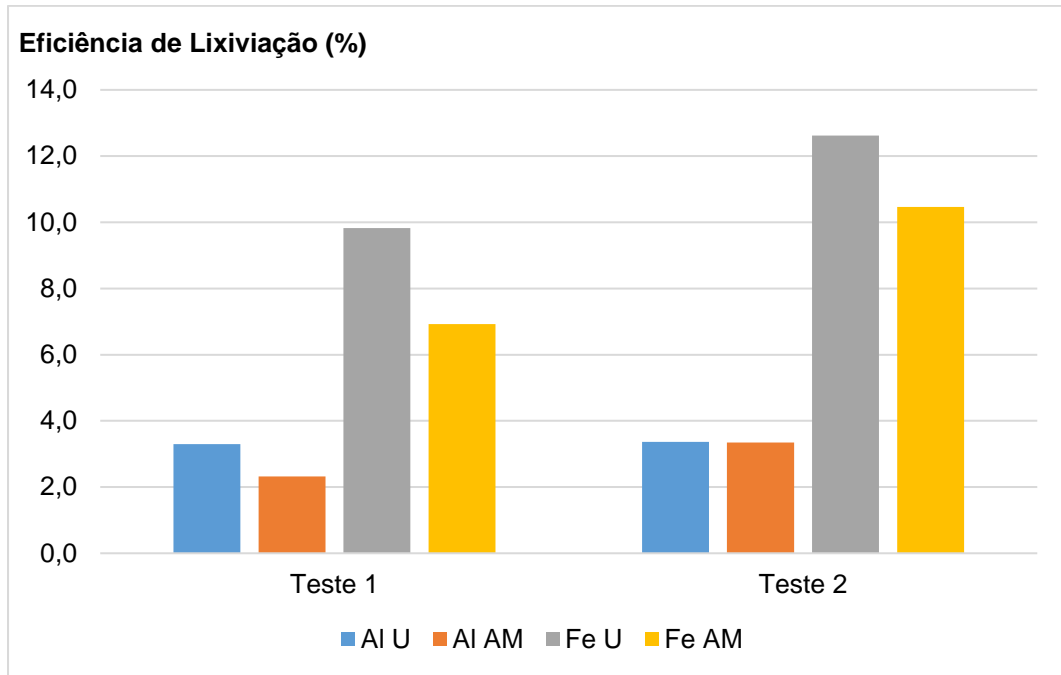


Figura 5.2. Gráficos das eficiências de lixiviação do Fe e Al nos dois testes realizados no Experimento 1 com ultrassom e com agitação magnética.

Durante este experimento houve muita dificuldade de trabalhar com a amostra bruta por possuir grande quantidade de matéria orgânica. O processo de filtração foi muito demorado e ineficiente, ainda que utilizando filtração a vácuo, pois parte do sólido passava através do papel filtro mesmo com dois papéis, ou mais. A filtração nos experimentos deveria ser realizada com o máximo de cuidado, uma vez que toda a massa sólida deveria ser transferida para o papel filtro e assim ser possível o cálculo de eficiência de lixiviação. Outra dificuldade foi o controle e variação do pH utilizando as partes A e B, exigindo a adição de grande volume da parte B para alteração do pH e dificultando ainda mais o processo de filtração. Li et al. (2010) e Xie et al. (2009b), utilizaram esta metodologia de preparo de amostra em duas partes apenas nos testes de lixiviação final, após definição do melhor pH, pois desta forma alcançaram melhor eficiência. E ao utilizar uma amostra de diferente matriz, e diferentes metais em sua composição, como o rejeito de carvão em relação aos lodos de galvanização e de placas de circuito impresso utilizados por Li et al. (2010) e Xie et al. (2009b) não foi possível repetir os experimentos da mesma forma e nem as elevadas eficiências. Sendo assim, foi definida a metodologia do Experimento 2, já descrita anteriormente, no item 4.3.2, como padrão para a avaliação da influência dos parâmetros pH,

amplitude, reagentes, relação massa de amostra/volume de solução extratora e temperatura.

Experimento 2:

Tendo em vista as dificuldades apresentadas no Experimento 1, a amostra foi inicialmente utilizada após calcinação a partir deste experimento. A calcinação foi realizada conforme procedimento apresentado no item 4.2.1. Um sistema de lixiviação contendo 5g de amostra, 50mL de água ultrapura, 5mL de H₂O₂_30% e a adição de diferentes volumes de H₂SO₄_98%, para variação do pH, foi aplicado neste experimento, conforme descrito anteriormente, item 4.3.2, página 45.

A Tabela 5.5 mostra os resultados das concentrações obtidas via ICP-OES para as fases líquidas dos testes do Experimento 2. O branco referente a fase líquida dos experimentos apresentou concentrações inferiores ao limite de detecção do ICP-OES e por isso não são apresentados. A Tabela 5.6 apresenta as concentrações de metais em cada teste e branco.

Tabela 5.5. Concentração de metais nas fases líquidas das amostras do Experimento 2 via ICP-OES expressa em miligrama de metal por litro de amostra (mg/L).

Amostra	Al (mg/L)	Fe (mg/L)	Zn (mg/L)	Cr (mg/L)	Ni (mg/L)
FL 3 U	213,80 ± 1,15	22,75 ± 0,14	2,48 ± 0,02	0,28 ± 0,01	0,49 ± 0,01
FL 3A U	90,60 ± 0,64	10,01 ± 0,05	2,33 ± 0,01	0,10 ± 0,00	0,10 ± 0,01
FL 3 AM	106,80 ± 0,78	11,82 ± 0,07	2,61 ± 0,01	0,19 ± 0,00	0,30 ± 0,00
FL 4 U	241,60 ± 1,60	26,92 ± 0,12	2,67 ± 0,00	0,47 ± 0,01	0,51 ± 0,01
FL 4 AM	84,34 ± 0,43	10,09 ± 0,08	2,28 ± 0,01	0,22 ± 0,01	0,25 ± 0,01
FL 5 U	280,46 ± 1,64	41,63 ± 0,45	2,26 ± 0,02	0,20 ± 0,01	0,63 ± 0,01
FL 5 AM	55,55 ± 0,50	9,01 ± 0,08	2,46 ± 0,02	0,11 ± 0,02	0,23 ± 0,00
FL 6 U	131,48 ± 1,73	13,18 ± 0,11	1,86 ± 0,01	0,11 ± 0,01	0,35 ± 0,01
FL 6 AM	55,42 ± 0,35	4,29 ± 0,04	2,02 ± 0,02	0,09 ± 0,00	0,23 ± 0,01
FL 7 U	30,17 ± 0,73	0,05 ± 0,07	1,81 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,12 ± 0,00
FL 7 AM	33,02 ± 0,79	0,50 ± 0,04	2,01 ± 0,01	0,06 ± 0,00	0,12 ± 0,01

Tabela 5.6. Concentração de metais nas fases sólidas das amostras do Experimento 2 via ICP-OES expressa em miligrama de metal por grama de amostra calcinada (mg/g).

Amostra	Al (mg/g)	Fe (mg/g)	Zn (mg/g)	Cr (mg/g)	Ni (mg/g)
FS 3 U	125,91 ± 0,79	45,75 ± 0,08	0,07 ± 0,11	0,20 ± 0,03	1,15 ± 0,20
FS 3A U	127,88 ± 0,85	48,52 ± 0,14	0,003 ± 0,002	0,15 ± 0,00	1,32 ± 0,02
FS 3 AM	130,24 ± 1,35	40,75 ± 0,13	0,05 ± 0,04	0,18 ± 0,01	1,17 ± 0,33
FS 4 U	130,84 ± 0,43	46,57 ± 0,19	0,02 ± 0,03	0,19 ± 0,01	1,20 ± 0,13
FS 4 AM	137,58 ± 0,46	42,27 ± 0,25	0,06 ± 0,06	0,20 ± 0,05	1,23 ± 0,11
FS 5 U	127,13 ± 4,10	47,82 ± 0,27	0,01 ± 0,02	0,13 ± 0,00	1,34 ± 0,01
FS 5 AM	134,48 ± 0,64	45,12 ± 0,51	0,03 ± 0,02	0,15 ± 0,00	1,42 ± 0,01
FS 6 U	141,77 ± 1,05	47,40 ± 0,25	0,04 ± 0,02	0,14 ± 0,00	1,33 ± 0,03
FS 6 AM	140,08 ± 3,24	49,06 ± 0,36	0,03 ± 0,02	0,14 ± 0,00	1,46 ± 0,00
FS 7 U	129,97 ± 1,52	50,55 ± 0,75	0,01 ± 0,02	0,13 ± 0,00	1,14 ± 0,01
FS 7 AM	130,89 ± 3,05	50,43 ± 0,37	0,02 ± 0,01	0,12 ± 0,00	1,07 ± 0,01
Branco	2,46 ± 2,52	1,88 ± 1,42	0,07 ± 0,02	0,02 ± 0,01	0,08 ± 0,01

A eficiência de lixiviação foi calculada utilizando a Equação 4.2 e os resultados são apresentados na Tabela 5.7, a seguir.

Tabela 5.7. Eficiência de lixiviação dos metais da fase sólida para a fase líquida dos testes do Experimento 2, em percentual (%).

Teste	pH	E _{Al} (%)	E _{Fe} (%)	E _{Zn} (%)	E _{Cr} (%)	E _{Ni} (%)
3 U	0,6	3,74	1,12	45,47	3,16	0,97
3A U	0,6	1,52	0,45	93,65	1,40	0,16
3 AM	0,6	1,81	0,65	52,24	2,33	0,58
4 U	0,8	4,29	1,38	73,53	5,57	1,02
4 AM	0,8	1,45	0,57	46,55	2,58	0,48
5 U	1,1	4,83	1,96	77,20	3,32	1,07
5 AM	1,1	0,90	0,44	66,42	1,62	0,35
6 U	1,6	1,98	0,60	47,98	1,71	0,58
6 AM	1,6	0,91	0,20	60,03	1,44	0,36
7 U	2,2	0,52	0,00	74,08	0,28	0,24
7 AM	2,2	0,53	0,02	64,95	1,14	0,24

As concentrações na fase líquida dos metais nos Teste 3 U e 3A U, em que foram aplicadas amplitudes de 60% e 20%, respectivamente, mostram aumento significativo na solubilização de Al, Fe, Cr e Ni no teste em que a maior amplitude foi aplicada (3 U). No entanto, Zn não sofreu grande influência, elevando a concentração em apenas 6,42%, enquanto os demais metais tiveram aumento de mais de 100%.

Estudos anteriores já concluíram que, em algumas situações, metais como o zinco, não sofrem influência do ultrassom no processo de dissolução (Swamy, K. M.; Narayana, K. L., 2001). O aumento na eficiência de lixiviação do Zn de 45,47%, no experimento de maior amplitude de ultrassom, para 93,65% foi devido a baixa concentração deste metal obtida na fase sólida do experimento de menor amplitude. A determinação da concentração do Zn nas análises de ICP-OES foi bastante difícil, exigindo a realização de diluições mais baixas do que para os outros elementos minoritários, o que eleva a influência da matriz na análise, causando maior variação dos resultados.

As eficiências de lixiviação comprovam a melhora nos resultados para a amplitude de 60% em comparação com o teste de 20%, sendo o aumento percentual da eficiência para Al, Fe, Cr e Ni, de 146,05%, 148,89%, 125,71% e 506,25%, respectivamente. Diehl et al. (2018) também comparou diferentes amplitudes de ultrassom para extração de terras raras em rochas carbonáticas e observou que em menor amplitude (10 e 20%), a eficiência de extração permaneceu abaixo de 45%, enquanto que, para amplitudes de 30% a 100%, a eficiência foi superior a 60%. Apenas as amplitudes de 20% e 60% foram testadas neste trabalho e, assim como Diehl et al. (2018) o aumento foi significativo da condição de menor amplitude para maior. O gráfico a seguir, Figura 5.3, mostra o aumento percentual das eficiências de lixiviação do Teste 3U em relação ao Teste 3A U.

O Teste 7, de pH 2,2, apresentou as menores eficiências de lixiviação para Al, Fe, Cr e Ni. Todos os metais reduziram a concentração em fase líquida no teste com aplicação de ultrassom, Teste 7 U, em relação ao teste com agitação magnética, Teste 7 AM, de forma que para pH 2,2 não houve influência positiva do ultrassom na eficiência de lixiviação. O Zn apresentou redução na concentração da fase líquida em que foi aplicado ultrassom em relação à agitação magnética nos Testes 3, pH 0,6, Teste 5, pH 1,1, Teste 6, pH 1,6 e também no Teste 7, pH 2,2, apenas no Teste 4, pH 0,8, a concentração teve aumento, porém, bastante baixo, de 17,28%. Estes resultados vão de acordo com o que já foi observado na comparação anterior entre as diferentes amplitudes de ultrassom, de que para o Zn não há influência positiva do ultrassom com relação à solubilidade na fase líquida.

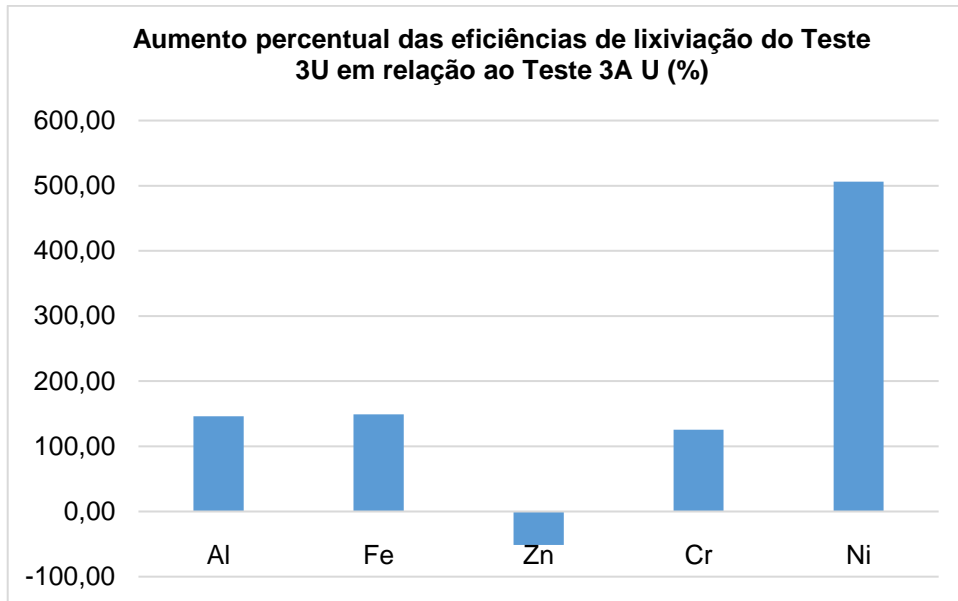


Figura 5.3. Gráficos do aumento percentual das eficiências de lixiviação do Teste 3U em relação ao Teste 3A U.

As concentrações de Al, Fe, Cr e Ni, tiveram aumento nos Testes 3 U (pH 0,6), 4 U (pH 0,8), 5 U (pH 1,1) e 6 U (pH 1,6) da fase líquida em relação aos respectivos testes com agitação magnética (3 AM, 4 AM, 5 AM, 6 AM). Al, Fe e Ni, apresentaram maior aumento nas concentrações do Teste 5, enquanto Zn e Cr no Teste 4. O mesmo comportamento foi observado com relação às eficiências de lixiviação, onde houve aumento de até 436,67% na eficiência do Al no Teste 5 com aplicação de ultrassom em relação à agitação magnética. Sendo assim, com exceção do Teste 7, de pH 2,2, que apresentou baixas eficiências, todos os testes tiveram influência positiva do ultrassom, elevando a lixiviação de Al, Fe, Cr e Ni em relação aos testes com agitação magnética. As eficiências de lixiviação de Al, Fe, Cr e Ni dos testes com ultrassom em função do pH estão apresentadas no gráfico da Figura 5,4, a seguir.

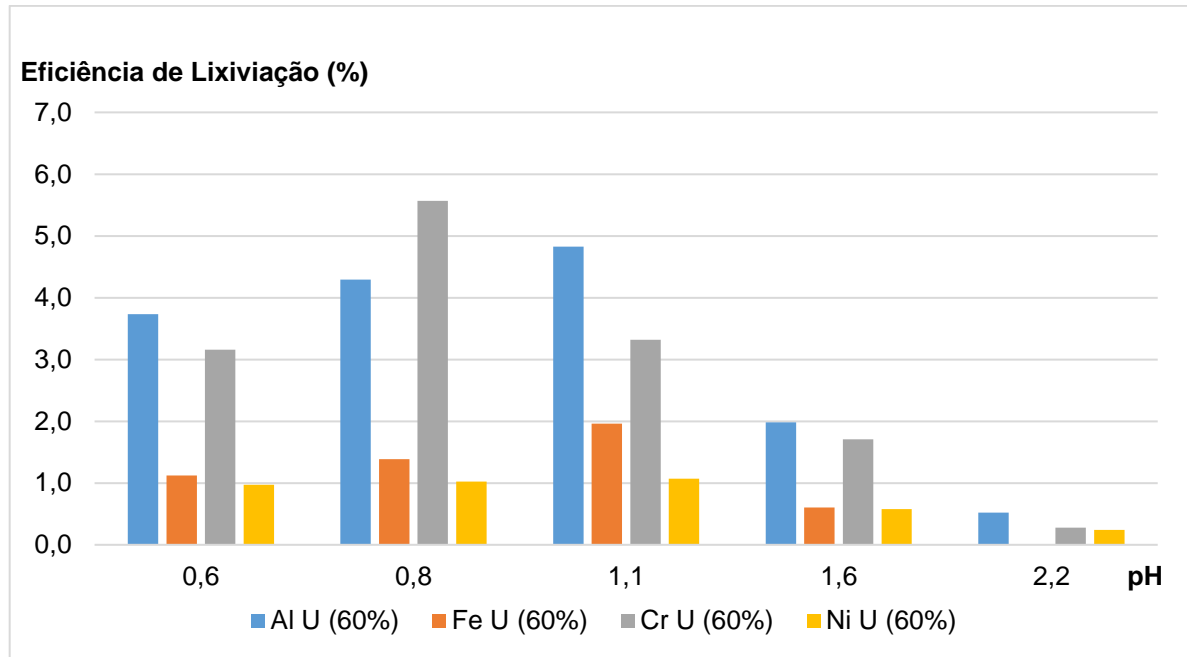


Figura 5.4. Gráfico das eficiências de lixiviação de Al, Fe, Cr e Ni em função do pH, dos Testes 3 a 8 realizados no Experimento 2.

Com relação aos diferentes pH e ultrassom em 60% de amplitude, pode-se observar que a eficiência de lixiviação dos metais, de maneira geral, aumenta juntamente com o pH, até um ponto de máxima eficiência, em que passa a reduzir de forma mais significativa. Li et al. (2010), avaliou a eficiência de lixiviação Fe, Cr, Cu, Ni e Zn em pH variados de 2,8 a 4,2, tendo como objetivo a lixiviação seletiva dos metais, seus resultados mostraram maiores eficiências para todos os metais em menores pH. Conforme o pH foi sendo elevado, até 3,2, no entanto, Cr reduziu sua eficiência de lixiviação para quase metade e Fe para valores próximos de zero. No caso de Li et al. (2010), a variação do pH se mostrou eficiente para a lixiviação seletiva. Neste trabalho, no entanto, a variação de pH foi realizada em valores menores, com o objetivo de determinar a melhor condição de lixiviação dos metais, uma vez que, a maioria dos metais apresentou baixíssima eficiência de lixiviação ainda em pH 2,2, e assim a variação foi realizada reduzindo este valor até 0,6. A melhora na eficiência de lixiviação dos metais foi bastante significativa considerando a redução do pH de 2,2 para 1,1, apresentando aumentos significativos nas eficiências, subindo de 0,52% a 4,83%, para o Al, de 0% a 1,96%, para o Fe e de 0,24% a 1,07% para o Ni. Cr, por sua vez, teve maior elevação na eficiência em pH 0,8, subindo de 0,28%, em pH 2,2, para 5,57%. Zn, novamente não apresentou diferença significativa para os diferentes

pH, alcançando eficiências superiores a 70% em pH 2,2, 1,1, e 0,8, e valores um pouco mais baixos de 45,47% e 47,98%, em pH 0,6 e 1,6, respectivamente.

Experimento 3:

Buscando uma alternativa de aumentar a eficiência de lixiviação dos metais, a utilização de diferentes reagentes na solução extratora foram testados, conforme descrito anteriormente na Tabela 4.3. O tempo de contato de ultrassom neste experimento foi reduzido para 30 minutos e a amplitude para 20% devido a limitações do equipamento, que impossibilitaram a operação em condições mais severas. As concentrações dos metais nas fases líquidas e sólidas do experimento são apresentadas nas Tabelas 5.8 e 5.9 e a eficiência de lixiviação na Tabela 5.10. O branco referente a fase líquida dos experimentos apresentou concentrações inferiores ao limite de detecção do ICP-OES e por isso não são apresentados.

Tabela 5.8. Concentração de metais nas fases líquidas das amostras do Experimento 3 via ICP-OES expressa em miligrama de metal por litro de amostra (mg/L).

Amostra	Al (mg/L)	Fe (mg/L)	Zn (mg/L)	Cr (mg/L)	Ni (mg/L)
FL 8 U	0,6 ± 0,35	0,12 ± 0,08	0,48 ± 0,00	0,03 ± 0,01	0,07 ± 0,01
FL 9 U	118,50 ± 7,61	17,23 ± 0,15	2,73 ± 0,01	0,21 ± 0,01	0,47 ± 0,00
FL 10 U	73,28 ± 0,44	9,34 ± 0,06	2,68 ± 0,02	0,12 ± 0,01	0,30 ± 0,02
FL 11 U	72,43 ± 0,42	8,84 ± 0,05	2,41 ± 0,01	0,14 ± 0,01	0,26 ± 0,01
FL 12 U	74,08 ± 3,96	11,78 ± 0,10	2,67 ± 0,07	0,15 ± 0,00	0,32 ± 0,05

Tabela 5.9. Concentração de metais nas fases sólidas das amostras do Experimento 3 via ICP-OES expressa em miligrama de metal por grama de amostra calcinada (mg/g).

Amostra	Al (mg/g)	Fe (mg/g)	Zn (mg/g)	Cr (mg/g)	Ni (mg/g)
FS 8 U	142,11 ± 4,67	48,15 ± 0,22	0,14 ± 0,00	0,18 ± 0,00	1,16 ± 0,01
FS 9 U	139,59 ± 1,27	47,76 ± 0,23	0,09 ± 0,01	0,16 ± 0,00	1,15 ± 0,01
FS 10 U	137,21 ± 0,93	47,02 ± 0,12	0,09 ± 0,00	0,17 ± 0,00	1,15 ± 0,01
FS 11 U	142,51 ± 0,98	47,80 ± 0,30	0,08 ± 0,00	0,16 ± 0,00	1,16 ± 0,01
FS 12 U	142,48 ± 0,67	49,10 ± 0,15	0,08 ± 0,00	0,17 ± 0,00	1,22 ± 0,07
Branco	1,22 ± 0,02	0,51 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,08 ± 0,00

Tabela 5.10. Eficiência de lixiviação dos metais da fase sólida para a fase líquida dos testes do Experimento 3, em percentual (%).

Teste	E _{Al} (%)	E _{Fe} (%)	E _{Zn} (%)	E _{Cr} (%)	E _{Ni} (%)
8 U	0,09	0,05	42,08	3,61	1,19
9 U	1,93	0,83	41,89	2,97	0,93
10 U	1,23	0,46	40,41	1,64	0,61
11 U	1,17	0,43	42,82	2,03	0,51
12 U	1,11	0,51	41,89	1,86	0,56

A redução no tempo e na amplitude de ultrassom teve efeito bastante negativo na média geral das eficiências obtidas em comparação, por exemplo, aos melhores resultados obtidos no experimento 2, anterior. A maior eficiência de lixiviação obtida para o Al, foi de 1,93%, no Teste 9 U, sendo que no experimento anterior, o melhor resultado foi de 4,83%. O mesmo comportamento se repetiu para Fe, Zn e Cr. Ni, por sua vez, alcançou eficiência de 1,19% no Teste 8 U, sendo que no experimento anterior, seu melhor resultado havia sido de 1,02%. No entanto, a redução de amplitude e tempo de operação foi necessária a fim de se preservar o equipamento de ultrassom, e permitir a sua utilização em outros experimentos.

Em relação a utilização de diferentes reagentes, que foi o objetivo dos Teste 8 a 12, foi possível observar que a utilização de HCl_{37%} e HNO_{3_65%} (Teste 9 U) em detrimento a combinação de H₂O_{2_30%} e H₂SO_{4_98%} (Teste 11 U) teve melhores resultados para Al, Fe, Cr e Ni. Os aumentos de eficiência do Teste 9 U em relação ao Teste 11 U foram de 64,96% para o Al, 93, 02% para o Fe, 46, 31% para o Cr e 82,35% para o Ni. O Zn não sofreu influência significativa com relação aos diferentes reagentes utilizados, variando de 40,41% no Teste 10 U a 42,82% no Teste 11 U, aumento de apenas 5,96% entre um e outro.

Observando tanto a concentração nas fases líquidas quanto a eficiência de lixiviação, verifica-se que a maior lixiviação de alumínio e ferro ocorreu no Teste 9 U, em que foi utilizada como solução extratora a mistura de HCl_{37%} e HNO_{3_65%}. No entanto, cromo e níquel apresentaram valores maiores de eficiência no Teste 8 U, de 3,61% e 1,19%, respectivamente, sendo que apenas H₂O_{2_30%} foi adicionado neste teste, e nenhum ácido. Tendo em vista estes resultados, foi delimitado o uso das duas soluções extratoras em separado, H₂O_{2_30%} e HCl_{37%}/HNO_{3_65%}, de forma a

tentar traçar uma metodologia de lixiviação em que se pudesse separar os metais em diferentes etapas do processo e obter soluções contendo apenas determinado grupo de metais. O gráfico a seguir, Figura 5.5, apresenta os dados de eficiência de lixiviação para Al, Fe, Cr e Ni, nos Testes 8 e 9.

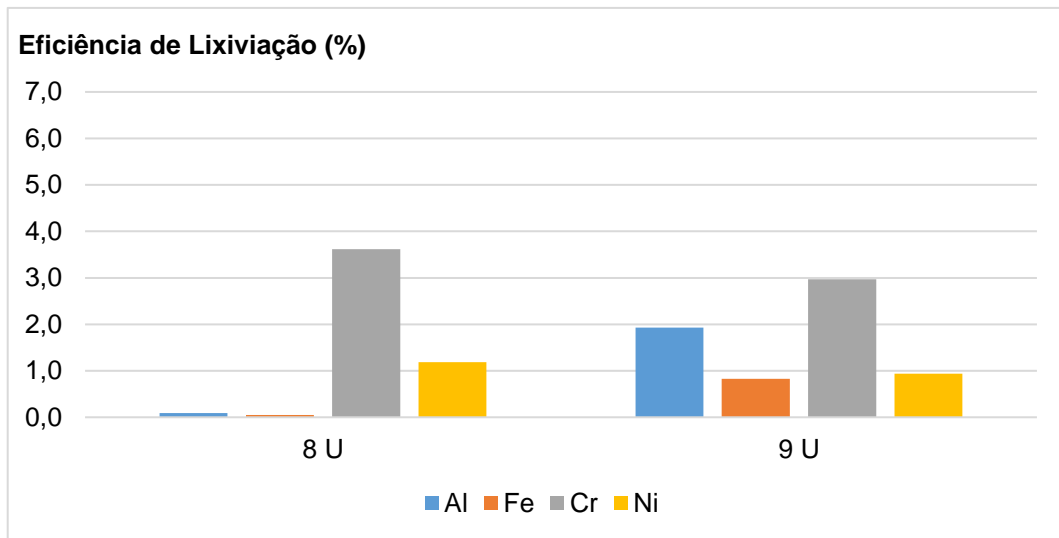


Figura 5.5. Gráficos da eficiência de lixiviação de Al, Fe, Cr e Ni do Experimento 3 para os Testes 8 e 9.

Experimento 4:

A fim de se avaliar a influência da razão entre massa de amostra e volume de solução extratora, foi realizado um teste reduzindo a razão sólido/líquido, utilizando as duas soluções definidas anteriormente nas mesmas proporções volumétricas, porém, com massa de amostra reduzida para 3g, conforme procedimento descrito anteriormente no item 4.3.2. As concentrações dos metais totais nas fases líquida e sólida, respectivamente, são apresentadas nas Tabelas 5.11 e 5.12, e a eficiência de lixiviação na Tabela 5.13.

Observando as concentrações obtidas na fase líquida já é possível verificar valores bem baixos, alguns abaixo do limite de detecção da análise. Estes resultados foram considerados nulos e, portanto, apresentaram eficiência de lixiviação de 0% para o Fe, no Teste 13 U e para o Ni, em ambos os testes. Ao compararmos a eficiência de lixiviação dos Testes 13 U e 14 U, realizados com 3g de amostra, com

os Testes 8 U e 9 U, realizados com 5g de amostra, apenas o zinco, teve aumento na eficiência de lixiviação, subindo de 41,89% (Teste 9 U) para 81,03% (Teste 14 U). O gráfico da Figura 5.6, a seguir, apresenta a comparação da eficiência de lixiviação, para Al, Fe, Cr e Ni, dos testes com 5g de amostra e dos testes em que a massa de amostra foi reduzida para 3g.

Tabela 5.11. Concentração de metais nas fases líquidas das amostras do Experimento 4 via ICP-OES expressa em miligrama de metal por litro de amostra (mg/L).

Amostra	Al (mg/L)	Fe (mg/L)	Zn (mg/L)	Cr (mg/L)	Ni (mg/L)
FL 13 U	0,35 ± 0,06	< 0,0011	0,51 ± 0,00	0,03 ± 0,00	< 0,0004
FL 14 U	36,15 ± 0,10	5,21 ± 0,06	1,48 ± 0,01	0,08 ± 0,00	< 0,0004

Tabela 5.12. Concentração de metais nas fases sólidas das amostras do Experimento 4 via ICP-OES expressa em miligrama de metal por grama de amostra calcinada (mg/g).

Amostra	Al (mg/g)	Fe (mg/g)	Zn (mg/g)	Cr (mg/g)	Ni (mg/g)
FS 13 U	124,93 ± 0,89	45,60 ± 0,29	0,06 ± 0,00	0,16 ± 0,01	1,27 ± 0,01
FS 14 U	125,16 ± 0,43	47,15 ± 0,07	0,01 ± 0,00	0,18 ± 0,00	1,38 ± 0,01
Branco	0,14 ± 0,02	0,04 ± 0,00	0,12 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,09 ± 0,00

Tabela 5.13. Eficiência de lixiviação do Experimento 4 dos metais da fase sólida para a fase líquida em percentual (%).

Teste	E _{Al} (%)	E _{Fe} (%)	E _{Zn} (%)	E _{Cr} (%)	E _{Ni} (%)
13 U	0,01	0,00	22,69	0,72	0,00
14 U	1,10	0,42	81,03	1,63	0,00

Al, Fe, Cr e Ni apresentaram redução na eficiência dos testes com 5g de amostra em relação aos testes com 3g de amostra. A redução da massa impossibilitou inclusive a detecção de alguns metais na fase líquida, tornando o cálculo da eficiência inconclusivo. Sendo assim, a relação massa de amostra/volume de água ultrapura aplicada no experimento seguinte permaneceu sendo de 5g/50mL.

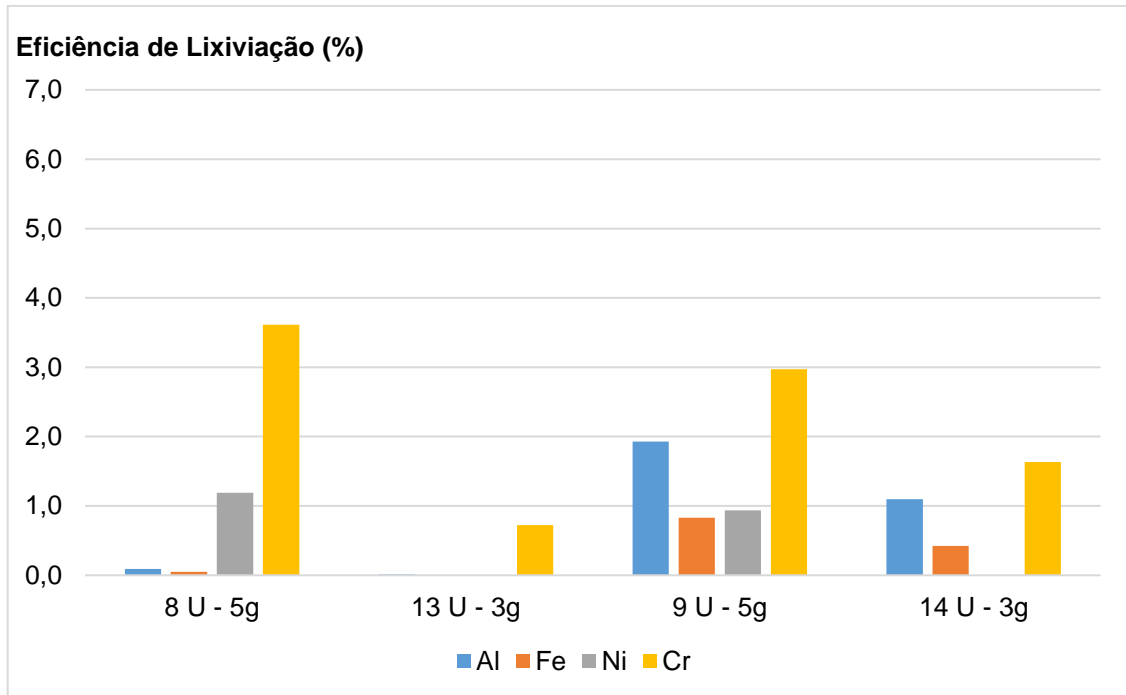


Figura 5.6. Gráficos da eficiência de lixiviação de Al, Fe, Cr e Ni do Experimento 4 em comparação aos Testes 8 e 9, do Experimento 3.

Experimento 5:

Neste experimento três variáveis foram avaliadas, reagentes ($\text{H}_2\text{O}_2_{30\%}$ ou $\text{HCl}_{37\%}$ e $\text{HNO}_3_{65\%}$), tempo de contato (30min ou 60min) e temperatura (com banho de gelo ou sem banho de gelo). Duas variáveis foram mantidas fixas enquanto a terceira era alterada, totalizando 8 experimentos, apresentados anteriormente na Tabela 4.5. As concentrações das amostras nas fases líquida e sólida estão apresentadas nas Tabelas 5.14 e 5.15, respectivamente, e a eficiência de lixiviação na Tabela 5.16.

As concentrações de todos os metais nas fases líquidas referentes aos Testes 15, 17, 19 e 21, em que foi adicionado apenas $\text{H}_2\text{O}_2_{30\%}$ apresentaram valores nulos ou muito próximos de zero, de forma que já se pode concluir que a lixiviação não foi elevada em nenhum deles. O gráfico, Figura 5.7, apresenta os resultados da eficiência de lixiviação para Al, Fe, Cr e Ni apenas nos Testes 16, 18, 20 e 22, em que foi adicionado $\text{HCl}_{37\%}$ e $\text{HNO}_3_{65\%}$ na solução extratora.

Tabela 5.14. Concentração de metais nas fases líquidas das amostras do Experimento 5 via ICP-OES expressa em miligrama de metal por litro de amostra (mg/L).

Amostra	Al (mg/L)	Fe (mg/L)	Zn (mg/L)	Cr (mg/L)	Ni (mg/L)
FL 15 U	< 0,0058	< 0,0087	0,72 ± 0,01	0,01 ± 0,00	< 0,0004
FL 16 U	106,70 ± 0,72	9,33 ± 0,03	2,48 ± 0,23	0,17 ± 0,00	0,19 ± 0,22
FL 17 U	< 0,0058	< 0,0087	0,99 ± 0,01	0,02 ± 0,00	< 0,0004
FL 18 U	104,90 ± 0,46	15,26 ± 0,06	2,40 ± 0,01	0,16 ± 0,01	0,21 ± 0,01
FL 19 U	0,48 ± 0,03	< 0,0087	1,00 ± 0,01	0,02 ± 0,00	< 0,0004
FL 20 U	661,80 ± 4,14	64,22 ± 0,14	3,16 ± 0,01	0,37 ± 0,01	0,79 ± 0,01
FL 21 U	< 0,0058	< 0,0087	0,38 ± 0,01	0,06 ± 0,00	< 0,0004
FL 22 U	875,00 ± 3,38	81,90 ± 0,05	3,39 ± 0,03	0,49 ± 0,01	0,82 ± 0,00

Tabela 5.15. Concentração de metais nas fases sólidas das amostras do Experimento 5 via ICP-OES expressa em miligrama de metal por grama de amostra calcinada (mg/g).

Amostra	Al (mg/g)	Fe (mg/g)	Zn (mg/g)	Cr (mg/g)	Ni (mg/g)
FS 15 U	129,49 ± 0,21	49,27 ± 0,22	0,05 ± 0,00	0,15 ± 0,01	1,60 ± 0,01
FS 16 U	128,01 ± 0,33	56,47 ± 0,25	< 0,0025	0,15 ± 0,01	1,77 ± 0,02
FS 17 U	128,12 ± 1,13	46,62 ± 0,17	0,05 ± 0,00	0,15 ± 0,00	1,67 ± 0,02
FS 18 U	120,59 ± 0,63	44,90 ± 0,20	0,05 ± 0,00	0,15 ± 0,00	1,27 ± 0,01
FS 19 U	166,26 ± 0,77	46,80 ± 0,09	0,02 ± 0,00	0,14 ± 0,00	1,28 ± 0,02
FS 20 U	117,75 ± 0,77	46,69 ± 0,22	< 0,0025	0,15 ± 0,00	1,35 ± 0,02
FS 21 U	124,90 ± 1,25	44,76 ± 0,11	0,02 ± 0,00	0,14 ± 0,00	1,23 ± 0,01
FS 22 U	111,99 ± 0,32	47,47 ± 0,22	< 0,0025	0,15 ± 0,01	1,36 ± 0,01
Branco	< 0,0017	< 0,0001	0,12 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,09 ± 0,00

Tabela 5.16. Eficiência de lixiviação do Experimento 5 dos metais da fase sólida para a fase líquida em percentual (%).

Teste	E _{Al} (%)	E _{Fe} (%)	E _{Zn} (%)	E _{Cr} (%)	E _{Ni} (%)
15 U	0,00	0,00	24,62	0,20	0,00
16 U	1,66	0,33	100,00	2,21	0,21
17 U	0,00	0,00	29,40	0,24	0,00
18 U	1,77	0,70	51,91	2,11	0,34
19 U	0,01	0,00	50,52	0,22	0,00
20 U	10,79	2,87	100,00	4,97	1,24
21 U	0,00	0,00	29,37	0,83	0,00
22 U	15,06	3,77	100,00	7,07	1,36

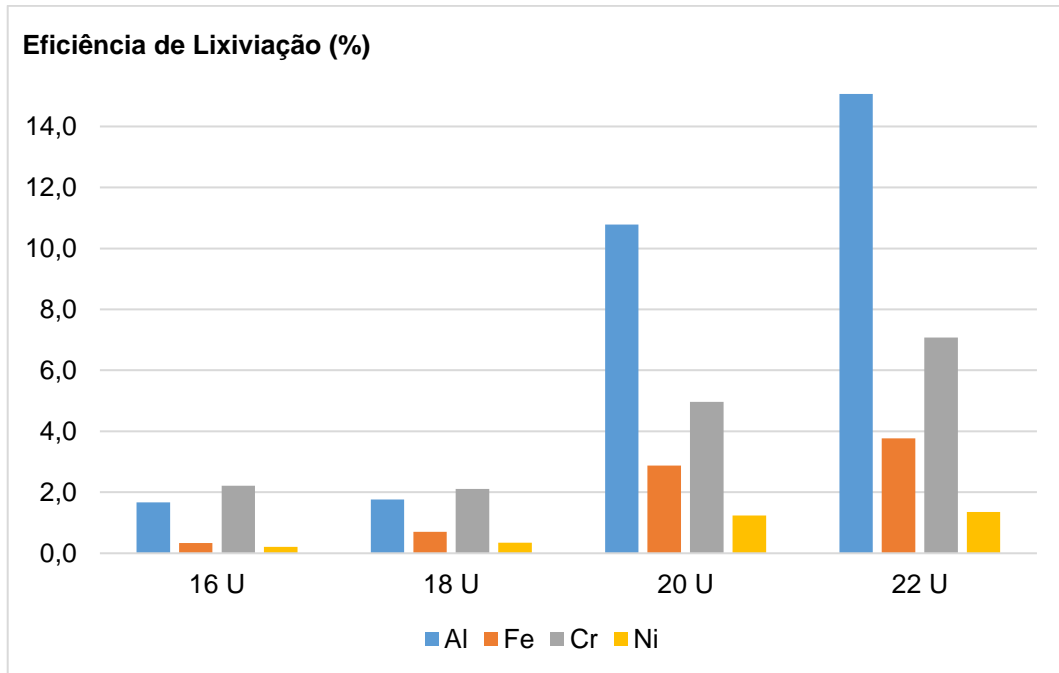


Figura 5.7. Gráficos da eficiência de lixiviação de Al, Fe, Cr e Ni nos Testes 16, 18, 20 e 22, do Experimento 5.

Os Testes 16 e 18 foram realizados ambos com aplicação de banho de gelo, com a diferença de que no Teste 16 o ultrassom foi aplicado por 30 minutos e no 17, por 60 minutos. Neste caso, a eficiência de lixiviação sofreu baixíssima influência do tempo, aumentando de 1,66% para 1,77% a eficiência do alumínio, e de 0,33% para 0,70%, para o ferro. No entanto, comparando as eficiências dos Testes 20 e 22, em que não foi utilizado banho de gelo, o tempo teve uma influência um pouco mais elevada, aumentando a eficiência de lixiviação do alumínio de 10,79% para 15,06%, e do ferro de 2,87% para 3,77%. Swamy e Narayana (2001) avaliaram a influência do tempo em processo de lixiviação com ultrassom de recuperação de cobre em minérios, e obtiveram o máximo de extração até 20 minutos, e tempo adicional de aplicação de ultrassom resultou em menor recuperação de metais, concluindo que as ondas ultrassônicas aumentam a dissolução de metais, até certo ponto, porém em tempo prolongado pode ocasionar redução na solubilidade.

A temperatura não pode ser controlada de forma específica nestes experimentos, apenas foram realizados testes sem banho de gelo, o que ocasionou grande elevação na temperatura média, de 30°C, nos testes com gelo, para 80°C. Aumento significativo na eficiência de lixiviação dos metais foi observado nos testes em que a temperatura média foi mais elevada. As eficiências aumentaram de 1,66%

para 10,79%, no caso do Al, e de 0,33% para 2,87%, para o Fe, nos Testes 16 e 20, com 30 minutos de ultrassom. E de 1,77% para 15,06%, e 0,70% para 3,77%, para Al e Fe, respectivamente, nos Testes 18 e 22, cujo tempo de contato foi de 60 minutos. Outros trabalhos relatam a influência da temperatura em processos de lixiviação com ultrassom, como no caso de Li et al. (2008), que avaliou a eficiência de extração de manganês em diferentes temperaturas, e obteve extração máxima em temperatura de 60°C, valores mais elevados reduziram a lixiviação, devido provavelmente, a redução nos efeitos de cavitação do ultrassom pelo colapso de bolhas em elevada temperatura.

As Tabela 5.17 e 5.18, a seguir, mostram o aumento da eficiência de lixiviação dos metais referente a mesma temperatura e tempo de contato de 30min e 60min e para mesmo tempo de contato, referente a temperatura média, de 30°C (com banho de gelo) e 80°C (sem banho de gelo). De forma que com menor tempo e maior temperatura alcança-se eficiências maiores do que apenas aumentando tempo de reação.

Tabela 5.17. Aumento das eficiências de lixiviação dos experimentos em relação a tempo de contato, de 30min para 60 min, e mesma faixa de temperatura.

Faixa de Temperatura	AE_{Al} (%)	AE_{Fe} (%)	AE_{Zn} (%)	E_{Cr} (%)	E_{Ni} (%)
25°C a 35°C Com banho de gelo	6,63	112,12	-48,09	-4,52	61,90
75°C a 85°C Sem banho de gelo	39,57	31,36	0	42,25	9,68

Tabela 5.18. Aumento das eficiências de lixiviação em relação aos experimentos com banho de gelo (25-35°C) e sem banho de gelo (75-85°C), e mesmo tempo de contato.

Tempo de contato	AE_{Al} (%)	AE_{Fe} (%)	AE_{Zn} (%)	E_{Cr} (%)	E_{Ni} (%)
30 min	550,00	769,70	0	124,89	490,48
60 min	750,85	438,57	92,64	235,07	300,00

Sendo assim, é possível concluir que os melhores resultados alcançados neste experimento foram no Teste 22, em que foi utilizado HCl_{37%} e HNO₃_{65%} na solução extratora, 60 minutos de tempo de contato com ultrassom e sem banho de

gelo, permitindo que a temperatura se elevasse até aproximadamente 80°C. Também é possível observar que a elevação da temperatura tem influência mais importante na eficiência de lixiviação do que o tempo de contato.

5.3. Eficiência de Lixiviação

A Tabela 5.19 relaciona as melhores eficiências de lixiviação obtidas de todos os experimentos, considerando apenas os testes realizados com aplicação de ultrassom. A Figura 5.8 apresenta os mesmos resultados graficamente, com exceção do Zn, devido a elevada diferença de escala, neste caso. O Experimento 4 foi desconsiderado uma vez que a utilização de massa de amostra menor não mostrou melhora na eficiência de lixiviação e os resultados foram inferiores aos de outros testes.

Tabela 5.19. Melhores eficiências de lixiviação dos experimentos dos metais da fase sólida para a fase líquida em percentual (%).

Experimento	Teste	E _{Al} (%)	E _{Fe} (%)	E _{Zn} (%)	E _{Cr} (%)	E _{Ni} (%)
1	2 U	3,37	12,61	47,33	3,15	1,74
2	4 U	4,29	1,38	73,53	5,57	1,02
	5 U	4,83	1,96	77,20	3,32	1,07
3	8 U	0,09	0,05	42,08	3,61	1,19
	9 U	1,93	0,83	41,89	2,97	0,93
5	20 U	10,79	2,87	100,00	4,97	1,24
	22 U	15,06	3,77	100,00	7,07	1,36

No Experimento 1 o Fe alcançou o maior percentual de lixiviação entre os demais testes. Em todo os outros a eficiência de lixiviação foi sempre inferior a 5%. O Al, por sua vez aumentou a lixiviação de forma significativa nos testes do Experimento 5, passando de valores próximos a 4% para 10% e 15%. O Zn apresentou elevadas eficiências de lixiviações, alcançando a máxima eficiência nos testes 20 U e 22 U. O Ni foi o elemento que menos sofreu lixiviação em todos os Experimentos, variando de 0,9% a 2% no máximo. E o Cr variou seu percentual de lixiviação de 2,97% a 7,07%.

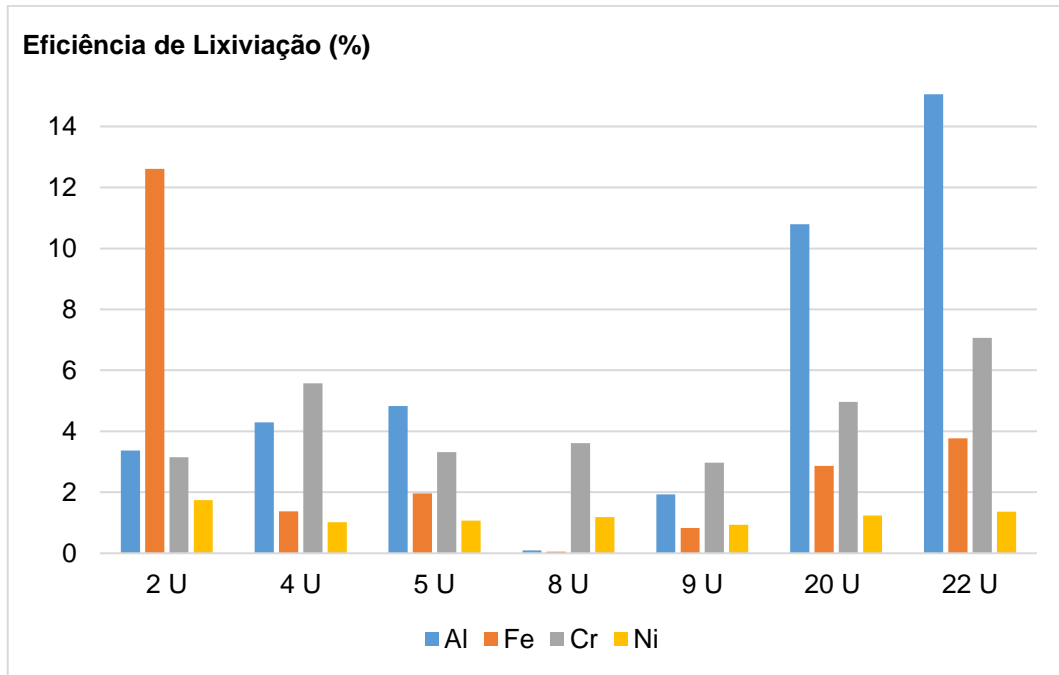


Figura 5.8. Gráficos das melhores eficiências de lixiviação de Al, Fe, Cr e Ni dos testes realizados.

Na Tabela 5.20, a seguir, é apresentada uma comparação dos diferentes métodos estudados em trabalhos anteriores para extração de metais por lixiviação ácida assistida por ultrassom. Nenhum trabalho anterior utilizando este tipo de técnica de extração de metais em rejeito de carvão foi encontrado. Sendo assim os experimentos atuais trazem importantes informações com relação a utilização deste tipo de rejeito, podendo ser usado como base para trabalhos futuros relacionados buscando a melhora dos resultados obtidos.

Tabela 5.20. Tabela comparativa de estudos relacionado a utilização de ultrassom para extração de metais.

Amostra	Metais	Reagentes	Ultrassom Potência	Amplitude	Tempo	Temperatura	Eficiência (%)		Observações	Referência
Lodo de esgoto	Cu	HNO ₃	Ponteira 20mm	-	20 min	-	9,50		Eficiências de remoção maior com o aumento da concentração de ácido nítrico e do tempo de sonicação.	Deng, Feng e Qiu (2009)
	Zn						82,20			
	Pb		500 W				87,30			
Lodo residual de placas de circuito impresso	Cu	H ₂ SO ₄ H ₂ O ₂	Transdutores externos 160 W	-	60 min	25°C	97,83		Recuperação seletiva; H ₂ SO ₄ adicionado em volume suficiente para variar pH (pH 3).	Xie et al. (2009b)
	Fe						1,23			
Lodo de galvanização	Cu	H ₂ SO ₄ H ₂ O ₂	Ponteira 10mm 200 W	-	60 min	25°C	1 ^o 96,72	2 ^o 75,03	Lixiviação seletiva em dois estágios. 1 ^o estágio: pH 3,2; 2 ^o estágio: pH 4,0.	Lie et al. (2010)
	Ni						97,77	81,05		
	Zn						98,00	81,39		
	Cr						53,03	1,02		
	Fe						0,44	0		
Lodo de esgoto	Zn	Ácido cítrico	Ponteira 20mm 250 W	-	20 min	-	53,50		Diferentes concentrações de ácido cítrico foram avaliadas.	Wang et al. (2015)
	Ni						40,20			
	Cr						35,40			
	Cu						13,10			
Rochas carbonáticas	Terras-raras	HNO ₃ HCl	Ponteira 13mm	70%	30 min	80°C	82		Foram avaliados diferentes sistemas de ultrassom e amplitudes.	Diehl et al. (2018)
			750 W							
Rejeito de Carvão Fóssil	Al	HNO ₃ HCl	Ponteira 13mm 500 W	20%	60 min	~80°C	15,06		-	Trabalho atual
	Fe						3,77			
	Zn						100			
	Cr						7,07			
	Ni						1,36			

6. CONCLUSÕES

Os rejeitos provenientes do beneficiamento de carvão fóssil foram calcinados, fundidos e dissolvidos em HNO₃_5% tomando como base o procedimento indicado na ASTM D 6349-13. Al, Fe, Zn, Cr, Ni, Bi, Cd, Cu, Ga, In e Pb foram analisados inicialmente, sendo que Bi, Cd, Cu, Ga, In e Pb apresentaram concentrações inferiores ao limite de detecção do ICP-OES para a análise tanto na amostra de rejeito de carvão fóssil proveniente do jigge (RCJ), quanto a amostra proveniente do peneiramento de finos (RCF). As concentrações de Al, Fe, Zn, Cr e Ni em RCJ foram de 147,58mg/g, 48,06 mg/g, 0,26 mg/g, 0,42 mg/g e 1,53 mg/g, respectivamente, e para RCF foram de 110,83 mg/g, 29,12 mg/g, 0,35 mg/g, 0,24 mg/g e 1,52 mg/g. O rejeito de carvão fóssil proveniente do jigge apresentou valores mais elevados, principalmente de Al e Fe, em relação aos rejeitos de finos. A elevada concentração de Al e Fe em rejeitos de carvão é bastante comum, e o fato dos valores terem sido maiores nas amostras provenientes do processamento no jigge também faz sentido uma vez que este processo ocorre antes do peneiramento e maior carga mineral ser removida.

Diferentes soluções extratoras foram comparadas no experimento 3, e a utilização de H₂O₂_30%, de forma isolada, resultou nas maiores eficiências de lixiviação para Cr e Ni, de 3,61% e 1,19%. Porém, a maior concentração em fase líquida destes metais foi verificada no teste em que a combinação de HCl_37% e HNO₃_65% foi utilizada. A diferença entre as concentrações foi elevada, subindo de 0,032 mg/L de Cr, no teste com H₂O₂_30%, para 0,21 mg/L, e de 0,07 mg/L de Ni, para 0,47 mg/L. Em novos testes, no experimento 5, ao se adicionar apenas H₂O₂_30%, não foram observadas elevadas eficiências em nenhuma das condições testadas, levando a conclusão de que a sua utilização na verdade não apresenta melhoria na eficiência de nenhum dos metais avaliados. Os melhores resultados de lixiviação para Al e Fe foram obtidos com a combinação de HCl_37% e HNO₃_65%, apresentando as maiores concentrações em fase líquida, de 118,50 mg/L de Al, e

17,23 mg/L de Fe, e também as melhores eficiências, 1,93% e 0,83%. Zn não apresentou diferença representativa para os testes com diferentes soluções extratoras.

A avaliação da influência do pH, no experimento 2, mostrou a existência de um pH intermediário, dentro da variação de pH considerada, de 0,6 a 2,2, cuja eficiência de lixiviação dos metais alcançou um valor máximo. Em pH 2,2, as menores eficiências de lixiviação foram verificadas, de 0,53%, 0,02%, 1,14% e 0,24% para Al, Fe, Cr e Ni, respectivamente. Conforme o pH foi sendo reduzido eficiências mais elevadas foram sendo alcançadas, atingindo o máximo para Al, Fe e Ni em pH 1,1, com eficiências de 4,83%, 1,96% e 1,07%. Cr teve maior eficiência observada em pH 0,8, com 5,57%. A melhor eficiência de lixiviação para o Zn também foi em pH 1,1, com 77,20%, porém este metal alcançou eficiências elevadas em praticamente todos os pH, reduzindo apenas em pH 0,6 para 45,47%.

A influência da aplicação de amplitude mais elevada, de 60%, com relação a amplitude de 20%, foi positiva nas eficiências de lixiviação de Al, Fe, Cr e Ni. Al elevou seu resultado de 1,52% para 3,74%, Fe subiu de 0,45% para 1,12%, e Cr e Ni, subiram de 1,40% para 3,16% e de 0,16% para 0,97%, respectivamente. De forma contraditória, Zn apresentou maior eficiência de lixiviação no teste com amplitude de 20%, levando a conclusão de que a dissolução de cada metal é influenciada de forma diferente pela aplicação de ultrassom, assim como em trabalhos anteriores.

Realizando os testes de lixiviação sem a aplicação de banho de gelo, permitindo aumento da temperatura média do sistema de 30°C (com banho de gelo) para 80°C (sem banho de gelo), observou-se aumento significativo nas eficiências de lixiviação dos metais para mesmo tempo de contato. As maiores eficiências foram obtidas em tempo de contato de 60 minutos e maior temperatura, alcançando valores de 15,06%, 3,77%, 7,07% e 1,36% de lixiviação para Al, Fe, Cr e Ni. O tempo de contato, assim como a temperatura, influenciou positivamente na lixiviação dos metais, porém não de forma tão significativa. Por exemplo, o Al obteve aumento de 39,57% ao se elevar o tempo de 30 min para 60 min, em mesma temperatura, porém, elevando-se a temperatura, ao não aplicar banho de gelo, e para mesma temperatura, o aumento foi de 750,84%.

Sendo assim, podemos dizer que, dentre as variáveis e parâmetros analisados neste trabalho, a solução extratora mais indicada para lixiviação de metais de rejeito de carvão fóssil é a mistura de HCl_37% e HNO₃_65%. O pH de melhor eficiência de lixiviação (avaliado através da adição de H₂SO₄_98%) encontra-se entre 0,8 e 1,1, de acordo com o metal de interesse. Amplitude de ultrassom mais elevada, no caso de 60%, é mais efetiva do que de 20%. E, por fim, que a temperatura tem maior influência no aumento da eficiência de lixiviação do que tempo de contato.

A eficiência de lixiviação obtida no experimento 5, teste 22 U foram as mais elevadas para Al, Zn e Cr, alcançando 15,06%, 100% e 7,07%, respectivamente (solução extratora de 2% HCl e 3% HNO₃, 20% de amplitude e 80°C). Para Fe e Ni as maiores eficiências foram alcançadas no teste 2 U, do primeiro experimento, sendo elas 12,61% para Fe e 1,74% para Ni. Os resultados obtidos neste trabalho mostram que a utilização de ultrassom é um método em potencial para extração de metais em rejeitos de carvão, além de ser uma tecnologia verde e de baixa geração de resíduos.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões de trabalhos futuros pode-se realizar um planejamento experimental que avalie de forma mais detalhada os parâmetros que já foram observados aqui. A avaliação dos efeitos da variação do pH, com a utilização de diferentes volumes de HCl_37% e HNO₃_65% poderia ser realizada em comparação com a realizada neste trabalho, em que foi utilizado H₂O₂_30% e H₂SO₄_98%, uma vez que os dois primeiros já se mostraram mais eficientes no processo de lixiviação.

A temperatura poderia ser controlada, e a lixiviação realizada em condições intermediárias, como 60°C, por exemplo, tendo em vista que outros estudos já relataram a existência de uma temperatura de máxima eficiência, inferior a 80°C.

Tempo de contato menores poderiam ser avaliados, bem como diferentes amplitudes de ultrassom, pois uma vez concluído que a temperatura tem maior influência, e em maior amplitude há maior elevação de temperatura, o tempo de contato poderia ser reduzido.

8. TRATAMENTO DOS RESÍDUOS GERADOS

Os resíduos gerados dos experimentos foram provenientes da fase sólida do rejeito de carvão, após a etapa de filtração. E a fase líquida, lixiviado, contendo água e os reagentes utilizados no processo. Cada experimento gerou em média 5g de rejeito sólido e 100mL de lixiviado. Após a realização das análises os resíduos foram armazenados em recipientes adequados e encaminhados para destino conforme procedimento da instituição.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (ANEEL). Atlas da Energia Elétrica do Brasil. 1.ed. Brasília, 2002. 243p.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (ANEEL). Atlas da Energia Elétrica do Brasil. 2.ed. Brasília, 2005. 243p.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (ANEEL). Atlas da Energia Elétrica do Brasil. 3.ed. Brasília, 2008. 236p.

AMARAL FILHO, J. R.; Schneider, I. A. H.; Brum, I. A. S.; Sampaio, C. H.; Miltzarek, G.; Schneider, C. H. Caracterização de um Depósito de Rejeitos para o Gerenciamento Integrado dos Resíduos de Mineração na Região Carbonífera de Santa Catarina, Brasil. **Revista Escola de Minas**, v. 66, p. 347-353, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). Resíduos Sólidos: Classificação. NBR-10.004. Rio de Janeiro, 2004 a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. NBR-10.005. Rio de Janeiro, 2004 b.

ASTM. Standard Test Method for Determination of Major and Minor Elements in Coal, Coke, and Solid Residues from Combustion of Coal and Coke by Inductively Coupled Plasm – Atomic Emission Spectrometry, D 6349-13. United States, 2013. 10 p.

BANZA, A. N.; Gock, E.; Kongolo, K. Base metals recovery from copper smelter slag by oxidising leaching and solvent extraction. **Hydrometallurgy**, v. 67, n. 1-3, p. 63-69, 2002.

BELLETINNI, A. S.; **Avaliação da contaminação proveniente da mineração de carvão nas águas subterrâneas na bacia hidrográfica do Rio Araranguá – SC.**

Porto Alegre. 2019. 94p. Dissertação (Mestrado em Ciências). Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

COLLING, A. V.; Menezes, J. C. S. S.; Schneider I. A. H. Bioprocessing of pyrite concentrate from coal tailings for the production of the coagulant ferric sulphate. **Minerals Engineering**, v. 24, n. 11, p. 1185-1187, 2011

COLLING, A. V. **Biolixiviação para o aproveitamento da pirita presente em rejeitos de carvão mineral**. Porto Alegre. 2014. 190p. Tese (Doutorado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

CORAZZA, G. **Decomposição de Carvão com Elevado Teor de Cinzas para Determinação Simultânea de As, Cd, Hg, Pb e S por ICP-OES**. Santa Maria, 2015. 136p. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Brasil.

DEMIRBAS, A. Waste management, waste resource facilities and waste conversion processes. **Energy Conversion and Management**, v. 52, n. 2, p. 1280-1287, 2011.

DENG, J.; Feng, X.; Qiu, X. Extraction of heavy metal from sewage sludge using ultrasound-assisted nitric acid. **Chemical Engineering Journal**, v. 152, n. 1, p. 177-182, 2009.

DIEHL, L. O.; Gatiboni, T. L.; Mello, P. A.; Muller, E. I.; Duarte, F. A. Ultrasound-assisted extraction of rare-earth elements from carbonatite rocks. **Ultrasonics – Sonochemistry**, v. 40, p. 24-29, 2018.

FEIL, N. F. **Obtenção de Carvões a partir de Rejeitos Carbonosos Produzidos no Beneficiamento das Minas do Faxinal e Butiá Leste, RS**. Porto Alegre. 2007. 144p. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

FIGUEIREDO, M. G.; Santos, M. S.; Ferrari, L. R. Estação de Tratamento de Efluentes das Indústrias Têxteis: otimização através da implantação de medidas de prevenção à poluição. In: **XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental**: 2000, Porto Alegre. Anais. Rio de Janeiro: ABES, 2000.

GAINES, L. To recycle, or not to recycle, that is the question: Insights from life-cycle analysis. **MRS Bulletin**, v. 37, n. 4, p. 333-338, 2012.

HASEGAWA, H.; Rahman, I. M. M.; Egawa, Y.; Sawai, H.; Begum, Z. A.; Maki, T.; Mizutani, S. Recovery of the rare metals from various waste ashes with the aid of temperature and ultrasound irradiation using chelants. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 225, n. 9, p. 1-13, 2014.

HUANG, Z.; Xie, F.; Ma, Y. Ultrasonic recovery of copper and iron through the simultaneous utilization of Printed Circuit Boards (PCB) spent acid etching solution and PCB waste sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 1, p. 155-161, 2011.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). Statistics: Atlas of Energy. 2016. Disponível em: <<http://energyatlas.iea.org/#!/tellmap/2020991907/4>>. Acesso em: 18 junho 2017.

LA ROCHEBROCHARD, S.; Naffrechoux E.; Drogui, P.; Mercier, G.; Blais, J. F. Low frequency ultrasound-assisted leaching of sewage sludge for toxic metal removal, dewatering and fertilizing properties preservation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 20, n. 1, p. 109-117, 2013.

LEGAY, M.; Gondrexon, N.; Person, S. L.; Boldo, P.; Bontemps, A. Enhancement of heat transfer by ultrasound: Review and recent advances. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 2011, p. 1-17, 2011. Disponível em: <<https://www.hindawi.com/journals/ijce/2011/670108/>>. Acesso em: 25 agosto 2017.

LI, H.; Zhang, Z.; Tang, S.; Li, Y.; Zhang, Y. Ultrasonically assisted acid extraction of manganese from slag. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 15, n. 4, p. 339-343, 2008.

LI, C.; Xie, F.; Ma, Y.; Cai, T.; Li, H.; Huang, Z.; Yuan, G. Multiple heavy metals extraction and recovery from hazardous electroplating sludge waste via ultrasonically enhanced two-stage acid leaching. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, n. 1-3, p. 823-833, 2010.

LI, J.; Li, D.; Xu, Z.; Liao, C.; Liu, Y.; Zhong, B. Selective leaching of valuable metals from laterite nickel ore with ammonium chloride-hydrochloric acid solution. **Journal of Cleaner Production**, v. 179, p. 24-30, 2018.

LI, L.; Fan, E.; Guan, Y.; Zhang, X.; Xue, Q.; Wei, L.; Wu, F. Sustainable Recovery of Cathode Materials from Spent Lithium-Ion Batteries Using Lactic Acid Leaching System. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 5, p. 5224-5233, 2017.

LI, N.; Han, R.; Lu, X. Bibliometric analysis of research trends on solid waste reuse and recycling during 1992-2016. **Resources, Conservations and Recycling**, v. 130, p. 109-117, 2018.

MARTINES, M. A. U.; Davolos, M. R.; Jafelicci Junior, M. O Efeito do Ultrassom em Reações Químicas. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 251-256, 2000.

MENEZES, J. C. S. S. **Produção de Coagulantes Férricos na Mineração de Carvão**. Porto Alegre. 2009. 120p. Tese (Doutorado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

MESHARAM, P.; Purohit, B. K.; Sinha, M. K.; Sahu, S. K.; Pandey, B. D. Demineralization of low grade coal – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 41, p. 745-761, 2015.

MESHARAM, P.; Somani, H.; Pandey, B. D.; Mankhand, T. R.; Deveci, H.; Abhilash. Two stage leaching process for selective metal extraction from spent nickel metal hydride batteries. **Journal of Cleaner Production**, v. 157, p. 322-332, 2017.

NAGIB, S.; Inoue, K. Recovery of lead and zinc from fly ash generated from municipal incineration plants by means of acid and/or alkaline leaching. **Hydrometallurgy**, v. 56, n. 3, p. 269-292, 2000.

NAYL, A. A.; Elkhashab R. A.; Badawy, S. M.; El-Khateeb, M. A. Acid leaching of mixed spent Li-ion batteries. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S3632-S3639, 2017.

NIENCZEWSKI, J. R. **Carbonatação de escória de aciaria: uma alternativa para o sequestro de CO₂**. Porto Alegre. 2009. 102p. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

OLIVEIRA NETO, R.; Souza, L. E.; Petter, C. O. Avaliação da Gestão Integrada de Resíduos Sólidos Urbanos no Brasil. **Revista Monografias Ambientais**, v. 13, n. 5, p. 3809-3820, 2014.

OZA, R.; Shah, N.; Patel, S. Recovery of nickel from spent catalysts using ultrasonication-assisted leaching. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 86, n. 10, p. 1276-1281, 2011.

PEREIRA, F. R. **Valorização de resíduos industriais como fonte alternativa mineral: composições cerâmicas e cimentíceas**. Aveiro. 2006. 256p. Tese (Doutorado em Engenharia Cerâmica e do Vidro). Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro, Portugal.

PEREIRA, J. A. R. **Geração de Resíduos Industriais e Controle Ambiental**. Universidade Federal do Pará. 2014. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/228719448>> Acesso em: 13 setembro 2017.

PERES, M. L.; Osório, E.; Flores, B. D. Avaliação da Influência de Carvões Nacionais na Fluidez e Dilatação de Misturas para Produção de Coque Metalúrgico. In: **XXVII Salão de Iniciação Científica UFRGS**: 2015, Porto Alegre. Pôster.

PINTO, I. S. S.; Soares, H. M. V. M. Selective leaching of molybdenum from spent hydrodesulphurisation catalysts using ultrasound and microwave methods. **Hydrometallurgy**, v. 129-130, p. 19-25, 2012.

RAVAZZOLI, C. A problemática ambiental do carvão em Santa Catarina: Sua evolução até os termos de ajustamento de conduta vigente entre os anos de 2005 e 2010. **Geografia em Questão**, v. 6, n. 1, p. 179-201, 2013.

ROCHA-NICOLEITE, E.; Overbeck, G. E.; Müller, S. C. Degradation by coal mining should be priority in restoration planning. **Perspectives in Ecology and Conservation**, v. 15, n. 3, p. 202-205, 2017.

SCHNEIDER, C. L. **Caracterização do beneficiamento de carvão por jigagem no Brasil**. Porto Alegre. 1987. 142p. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

SILVA, M. G.; Muniz, A. R. C.; Hoffmann, R.; Lisbôa, A. C. L. Impact of greenhouse gases on surface coal mining in Brazil. **Journal of Cleaner Production**, v. 193, p. 206-216, 2018.

SINDICATO DA INDÚSTRIA DE EXTRAÇÃO DE CARVÃO DO ESTADO DE SANTA CATARINA. SIECESC. Carvão Mineral 2016: Dados Estatísticos. 2016. Disponível em: <http://www.siecesc.com.br/dados_estatisticos>. Acesso em: 25 set. 2018.

SUN, C.; Xu, L.; Chen, X.; Qiu, T.; Zhou, T. Sustainable recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries using DL-malic acid: Leaching and kinetics aspect. **Waste Management & Research**, v. 36, n. 2, p. 113-120, 2017.

SWAMY, K. M.; Narayana, K. L.. Intensification of leaching process by dual-frequency ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 8, n. 4, p. 341-346, 2001.

VEGLIÒ, F.; Quaresima, R.; Fornari, P.; Ubaldini, S. Recovery of valuable metals from electronic and galvanic industrial wastes by leaching and electrowinning. **Waste**

Management, v. 23, n. 3, p. 245-252, 2003.

WANG, X.; Chen, J.; Yan, X.; Wang, X.; Zhang, J.; Huang, J.; Zhao, J. Heavy metal chemical extraction from industrial and municipal mixed sludge by ultrasound-assisted citric acid. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 27, p. 368-372, 2015.

WEILER, J.; Amaral Filho, J. R.; Schneider, I. A. H. Processamento de Rejeito de Carvão e Redução do Impacto Ambiental. **AUGMDOMUS**, v. 6, p. 80-94, 2014.

WORLD COAL INSTITUTE. **The Coal Resource: A Comprehensive Overview of Coal**. London/UK: 2005. 48p. Disponível em: <https://www.worldcoal.org/sites/default/files/resources_files/coal_resource_overview_of_coal_report%2803_06_2009%29.pdf>. Acesso em: 20 julho 2017.

WU, T. Y.; Guo, N.; The, C. Y.; Hay, J. X. W. Theory and Fundamentals of Ultrasound In:_. **Advances in Ultrasound Technology for Environmental Remediation**, p. 5-12, 2013.

XIE, F.; Cai, T.; Ma, Y.; Li, H.; Li, C.; Huang, Z.; Yuan, G. Recovery of Cu and Fe from Printed Circuit Board waste sludge by ultrasound: Evaluation of industrial application. **Journal of Cleaner Production**, v. 17, n. 16, p. 1494-1498, 2009 a.

XIE, F.; Li, H.; Ma, Y.; Li, C.; Cai, T.; Huang, Z.; Yuan, G. The ultrasonically assisted metals recovery treatment of printed circuit board waste sludge by leaching separation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 1, p. 430-435, 2009 b.

XU, X.; Liu, Y.; Zhang, F.; Di, W.; Zhang, Y. Clean coal technologies in China based on methanol platform. **Catalysis Today**, v. 298, p. 61-68, 2017.

ZHANG, P.; Ma, Y.; Xie, F. Impacts of ultrasound on selective leaching recovery of heavy metals from metal-containing waste sludge. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 15, n. 4, p. 530-538, 2013.



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
Pró-Reitoria de Graduação
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 1 - 3º. andar
Porto Alegre - RS - Brasil
Fone: (51) 3320-3500 - Fax: (51) 3339-1564
E-mail: prograd@pucrs.br
Site: www.pucrs.br