UTILIZAÇÃO DO LODO DE UMA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINAS EM MATERIAIS CERÂMICOS

R.R. Neto[1], E.F. dos Santos[1], G. Izidoro[2], P.C. Vieira[2], I.A.H. Schneider[3]

1 – Sindicato das Indústrias de Extração de Carvão do Estado de Santa Catarina.
Rua Pascoal Meller 73, Bairro Universitário, CEP: 88.805-350, Criciúma-SC.
E-mail: rromano@satc.rct-sc.br, evandro@satc.rct-sc.br

2 - Carbonífera Metropolitana S/A
Praça Nereu Ramos 114, Bairro Centro, CEP: 88.801-505, Criciúma-SC
E-mail: giovano@carboniferametropolitana.com.br, paulo@carboniferametropolitana.com.br

3 – DEMET/PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Centro de Tecnologia, Av. Bento Gonçalves, 9500 - Bairro Agronomia, Porto Alegre, RS
E-mail: ivoandre@ct.ufrgs.br

RESUMO

Na região carbonífera do sul de Santa Catarina, a mineração de carvão desenvolve-se há 120 anos. Atualmente, as empresas estão implantando estações de tratamento de efluentes (ETE) de drenagem ácida de mina (DAM), a fim de neutralizar a acidez, precipitar os metais pesados e lançar os efluentes dentro dos parâmetros exigidos pela legislação ambiental. Porém, os resíduos sólidos formados nas ETE necessitam ser dispostos em aterros de resíduos industriais, acarretando em custos elevados. Paralelamente, a região sul de Santa Catarina é grande produtora de materiais cerâmicos. Assim, o objetivo do presente trabalho foi realizar uma avaliação preliminar sobre a aplicação do lodo gerado em uma ETE como matéria-prima na produção de peças de cerâmica branca (cerâmica tipo grês e porcelanato) e cerâmica vermelha (tijolos). O lodo gerado foi obtido na ETE da Carbonífera Metropolitana, situada na localidade de Rio Fiorita, Município de Siderópolis. Essa estação de tratamento funciona com o sistema de flotação por ar dissolvido (FAD) com adição de hidróxido de cálcio como agente neutralizante e ácidos graxos como coletor. O lodo, rico em hidróxidos metálicos, é classificado pela NBR 10.004 como resíduo Não-Perigoso. Os resultados demonstraram que as argilas de queima branca misturados com lodo, mesmo em pequena proporção (5%), apresentam intensa impregnação de matéria orgânica e óxidos de ferro, desenvolvendo peças com o problema conhecido como "coração negro". As peças cerâmicas (tijolos) produzidos com uma proporção de 15% de lodo de DAM não proporcionam variações significativas nos parâmetros físicos de retração linear e absorção d'água quando comparados aos padrões adotados pela indústria. No entanto, elevou em 14% a resistência à compressão dos corpos de prova. Com esses resultados, estabelece-se como uma possível aplicação do lodo gerado em ETE de DAM o uso como matéria-prima na produção de cerâmica vermelha.

PALAVRAS-CHAVE: drenagem ácida de minas, lodo de estações de tratamento de efluentes, materiais cerâmicos.

1. INTRODUÇÃO

Drenagem ácida de mina é o termo usado para descrever a drenagem que ocorre como resultado da oxidação natural de minerais de sulfetos contidos nas rochas quando expostos à ação combinada do oxigênio atmosférico e água. O fenômeno ocorre tanto nas operações da mineração de polisulfetos metálicos como na mineração de carvão. As fontes mais comuns de DAM são minas subterrâneas, minas a céu a aberto, bacias de contenção e decantação, pilhas de rejeitos e estéreis com sulfetos, tendo na pirita o mineral com maior potencial para a geração de acidez. Essas fontes podem permanecer ativas por décadas ou mesmo por centenas de anos após a cessação das atividades em um sítio mineiro (Rubio, 1986; Kontopoulos, 1998).

Na região carbonífera do sul de Santa Catarina, a mineração de carvão desenvolve-se há 120 anos. Atualmente, as empresas estão implantando estações de tratamento de efluentes (ETE) de drenagem ácida de mina, a fim de neutralizar a acidez, precipitar os metais pesados e lançar os efluentes tratados dentro dos parâmetros exigidos pela legislação ambiental (Gomes, 2004). Porém, os resíduos sólidos formados nas ETE necessitam ser

dispostos em aterros de resíduos industriais, acarretando em custos elevados. Paralelamente, a região sul de Santa Catarina é grande produtora de materiais cerâmicos. As argilas de queima branca, com pouco óxido de ferro, provêm de jazidas situadas nos municípios de Rio Fortuna e Orleans, que no conjunto são empregadas pelas indústrias de revestimentos cerâmicos de Criciúma com uma média mensal de 113.000 toneladas. As argilas de queima vermelha utilizadas nos ensaios são extraídas de barreiras situadas entre os municípios de Araranguá e Tubarão e empregadas como matéria-prima para a produção de tijolos e telhas em olarias instaladas na região sul. A produção mensal do setor de cerâmica vermelha chega a 80 milhões de tijolos e 20 milhões de telhas. As argilas empregadas na cerâmica vermelha para fabricação de tijolos apresentam elevados teores de matéria orgânica, óxidos de ferro e minerais refratários (Gastaldon, 2004).

Ao mesmo tempo, estudos sobre o uso de resíduos na confecção de materiais cerâmicos têm sido freqüentes (Barba et al, 1997; Menezes et al, 2002). Neste trabalho são mostrados os resultados visando à aplicação industrial do lodo proveniente do tratamento ativo de drenagem ácida de mina (DAM), misturado com as argilas utilizadas pela indústria cerâmica do sul de Santa Catarina. Essa experiência diz respeito ao lodo produzido na estação de tratamento de efluentes (ETE) da Carbonífera Metropolitana S/A., que utiliza o processo de flotação por ar dissolvido (FAD) para a separação sólido/líquido dos flocos gerados no efluente tratado (Menezes et al, 2002).

Os resultados dos estudos de aplicabilidade são preliminares e objetivam identificar alternativas para o destino final do lodo gerado na ETE Testes de lixiviação e solubilização revelaram tratar-se de resíduo sólido Não Perigoso - Não Inerte, Classe II-A, segundo a NBR 10004 (ABNT, 2004). Isso implica, no presente, a sua disposição em aterros, cujos aspectos construtivos exigem a impermeabilização com argila e geomembrana de PEAD (polietileno de alta densidade), sistema de drenagem e tratamento dos efluentes e programa de monitoramento, a custos elevados.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Lodo da Estação de Tratamento da Drenagem Ácida de Minas

O material misturado com argilas para a cerâmica vermelha e de revestimentos resulta da precipitação de metais pesados do sistema de tratamento de água percolada no pátio da estação de embarque de carvão da Carbonífera Metropolitana. Essa estação de tratamento de efluentes está instalada junto ao terminal ferroviário de embarque de carvão da Carbonífera Metropolitana S/A, situada na localidade de Rio Fiorita, município de Siderópolis/SC, junto à rodovia SC-447 que liga as cidades de Siderópolis e Treviso. O volume médio de tratamento na ETE da Carbonífera Metropolitana é de 190 m^3/dia de água ácida, cujos produtos são um efluente líquido e um resíduo sólido composto por metais pesados que apresenta viscosidade e umidade elevada (lodo), objeto da análise de aplicabilidade industrial.

Uma amostra de lodo da ETE, após 5 dias de secagem, foi utilizada para ensaios físicos com argilas empregadas nas massas de cerâmica de revestimentos e cerâmica vermelha. A amostra apresentou umidade de 91% e densidade de 1,8. Com a massa específica seca determinada no laboratório de 0,162 t/m^3 e o volume de lodo gerado na ETE de 1 m^3 de lodo para 60 m^3 de efluente tratado, verifica-se que a produção média de lodo seco da ETE é da ordem de 518 kg/dia ou 15,5 t/mês. A composição química dos óxidos presentes no lodo, obtida por fluorescência de raio x em 3 amostras, é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição dos óxidos presentes no lodo flotado, em base seca (análises IPAT/UNESC).

Composição dos óxidos	Amostra 1 (%)	Amostra 2 (%)	Amostra 3 (%)
SiO_2	21,01	56,44	56,22
Al_2O_3	16,48	19,81	19,67
MnO	1,33	0,56	0,57
MgO	1,97	3,50	3,48
CaO	8,44	0,41	0,40
Na_2O	0,10	0,02	1,79
K_2O	0,40	0,02	0,02
TiO_2	0,08	0,42	0,42
P_2O_5	0,16	0,04	0,04
Fe_2O_3	15,79	8,68	8,52
LOI	32,45	9,33	8,38
Total	98,21	99,23	99,51

2.2. Preparação de peças cerâmicas com lodo de DAM e argilas brancas

A preparação das peças foi realizada no laboratório da TECNOCLAY – Mineração Indústria e Comércio Ltda, fazendo-se as misturas de argila e lodo seguindo as seguintes proporções: amostra 1 com 5% de lodo misturado com 95 % de argila Orleans (OR) e amostra 2 com 5% de lodo misturado com 95% de argila Rio Fortuna (RF).

A preparação da amostra de lodo para os ensaios de queima com argilas brancas exige a secagem do material em forno elétrico durante 8 horas a uma temperatura de 110°C, sendo, então, encaminhadas para a seqüência de preparação que envolveu a moagem a úmido em moinho de bolas por 120 minutos. Seguiu-se a secagem em forno elétrico a 110°C por quatro horas, umidificação com 7% de água, prensagem hidráulica com pressão de compactação de 250 kgf/cm², resultando em corpos de prova nas dimensões 32 x 73 mm.

As amostras preparadas no laboratório foram enviadas para os testes industriais na Cerâmica Portinari (Grupo CECRISA), sendo queimadas nas temperaturas de 1.170 °C e 1.200°C durante 35 minutos, que são os ciclos empregados na produção de cerâmica tipo grês e porcelanato, respectivamente.

2.3. Preparação das amostras de lodo de DAM e argilas vermelhas

Os testes com argilas vermelhas foram realizados no LABCER - Laboratório de Cerâmica Vermelha em Morro da Fumaça, onde foram preparadas as seguintes amostras de tijolos: amostra 1 com 5 % de lodo misturado com 95 % de argila vermelha; amostra 2 com 10 % de lodo misturado com 90 % de argila vermelha e amostra 3 com 15 % de lodo misturado com 85 % de argila vermelha.

2.4. Análises das propriedades tecnológicas

A análise de retração linear objetivou medir a diferença de tamanho do tijolo nas etapas de secagem e após o processo de queima. Para esses ensaios foram utilizados 5 corpos de prova determinando-se para cada um a diferença de tamanho expressa como a média aritmética dos resultados em valor percentual. Nos ensaios de absorção água, determinou-se a capacidade de absorção de água do tijolo num determinado período de tempo. Para o ensaio de absorção foram utilizados 5 corpos de prova secados em estufa a uma temperatura de 100°C. As amostras secas na estufa foram, então, imersas em água fervente por 2 horas. A diferença entre os pesos foi determinada para cada amostra expressando-se os resultados como a média aritmética dos resultados expressos em

valor percentual. Os ensaios de resistência objetivam medir a capacidade máxima dos corpos de prova quando submetidos a um esforço. Nas peças cerâmicas compostas por argila branca mediu-se à resistência à flexão. Nos blocos cerâmicos de argila vermelha (tijolos), submeteu-se à compressão uniaxial. Foram utilizados 5 corpos de prova para cada amostra. Os resultados correspondem à média aritmética dos resultados dos ensaios.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Peças cerâmicas brancas

Os teores máximos de óxidos (ferro e titânio) determinantes da cor das peças brancas após a queima e da matéria orgânica admitidos no processo cerâmico são inferiores a 3% e 0,2 %, respectivamente. Nas tabelas 2 e 3 mostram-se os resultados dos testes de queima realizados com as argilas e argilas mais lodo.

Tabela 2. Resultados dos ensaios para o ciclo de queima na temperatura de 1.200°C durante 35 minutos.

Parâmetros	Argila OR	Argila OR + lodo (5%)	Argila RF	Argila RF + lodo (5%)
Retração Linear (%)	9,6	3,3	4,8	5,6
Absorção de água (%)	1,33	8,77	12,2	7,86
Módulo de resistência à flexão (kgf/cm²)	550	430	235	460

Tabela 3. Resultados dos ensaios para o ciclo de queima na temperatura de 1.170°C durante e 35 minutos.

Parâmetros	Argila OR	Argila OR + lodo (5%)	Argila RF	Argila RF + lodo (5%)
Retração linear (%)	7,1	10,4	2,0	3,7
Absorção de água (%)	8,6	2,62	18,36	14,30
Módulo de resistência à flexão (kgf/cm²)	430	450	70	100

No que se refere às propriedades físicas as argilas têm características distintas. A argila Orleans (OR) é fundente, apresentando elevada retração linear, alto módulo de resistência à flexão e baixa absorção de água. Em contraste, a argila Rio Fortuna (RF) é refratária, apresenta pouca retração linear, baixa resistência à flexão e alta absorção de água. No entanto, a cor de queima da argila RF é mais clara que da argila OR. As massas cerâmicas para revestimentos utilizam a mistura de várias argilas em proporções adequadas para agregar propriedades tecnológicas ao produto como cor clara, elevada resistência à flexão, baixa retração linear e mínima absorção d'água, o que implica a utilização de várias argilas que apresentem propriedades dentro de valores muito limitados para cada parâmetro.

Quando misturadas com o lodo, os resultados das propriedades físicas mostram pronunciadas modificações. Na argila Orleans (OR), há redução nos valores da resistência e retração linear e um aumento na absorção d'água, observando-se a deformação nos corpos de prova. Na argila do Rio Fortuna (RF), ocorre à inversão dos resultados. Em ambos casos, observa-se a impregnação no centro dos corpos de prova de material cinza escuro que constitui o problema de "coração negro" do suporte cerâmico como mostram as Figuras 1 e 2.

O lodo, quando queimado a 1.200°C em 35 minutos sinteriza, completamente, não havendo formação das fases vítrea e cristalina, mostrando basicamente a fase amorfa, sem qualquer resistência mecânica e evidenciando elevada concentração de óxidos de cor cinza escura a preta como mostra a Figura 4.

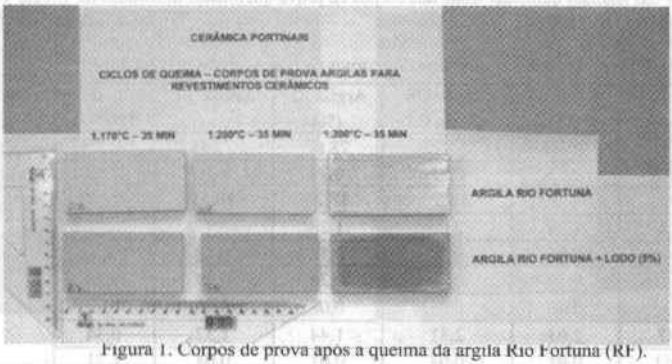

Figura 1. Corpos de prova após a queima da argila Rio Fortuna (RF).

Figura 2. Corpos de prova após a queima da argila Orleans (OR).

Figura 3. Corpos de prova do lodo queimado a 1.200°C.

Todas as propriedades físicas refletem a composição química dos minerais constituintes das amostras como se observa nos resultados das análises químicas feitas nos corpos de prova queimados mostrados na Tabela 4.

Tabela 4. Resultados das análises químicas dos corpos de prova (análises IPAT/UNESC).

Composição dos óxidos	Argila OR (%)	Argila OR + Lodo (%)	Argila RF (%)	Argila RF + Lodo (%)	Lodo (100%)
SiO_2	76,21	75,72	78,02	77,45	12,23
MgO	0,66	0,81	0,39	0,56	8,60
Al_2O_3	17,29	16,87	17,23	16,55	16,28
Fe_2O_3	1,89	2,00	1,28	1,47	8,32
CaO	0,18	0,89	0,11	0,78	34,22
Na_2O	0,30	0,49	0,26	0,29	0,24
P_2O_5	0,05	0,05	0,06	0,06	0,22
K_2O	2,63	2,51	1,44	1,37	0,34
MnO	0,01	0,04	0,01	0,04	1,21
TiO_2	0,59	0,57	0,92	0,92	0,18
PF	0,20	0,06	0,28	0,51	0,00

Nota-se que a argila OR tem teores mais elevados de óxido de ferro, sódio e potássio e teor mais baixo de sílica quando comparado com a argila RF. Quando misturadas com o lodo, há um acréscimo significativo no teor de óxido de ferro e manganês que provoca as modificações mais notáveis nas argilas, causando a deformação da argila OR em temperatura de 1.200°C, o aumento da fundência da argila RF, tanto na temperatura de grês (1.170°C) quanto de porcelanato (1.200°C), e o desenvolvimento do coração negro. Os valores da dilatação não sofreram alterações resultantes da adição do lodo, encontrando-se dentro dos limites admitidos pela cerâmica de revestimentos, uma vez que essa propriedade está relacionada com a quantidade de quartzo e ilita das argilas.

3.2. Tijolos vermelhos

Os ensaios físicos realizados possibilitaram avaliar o potencial do lodo para mistura com as argilas empregadas na fabricação de tijolos. Os resultados mostrados na Tabela 5 são as médias dos ensaios feitos para cada parâmetro físico.

Tabela 5. Resultados obtidos nos ensaios físicos do lodo com argila para cerâmica vermelha.

Parâmetro Físico	Amostra 1 5 % de lodo	Amostra 2 10 % de lodo	Amostra 3 15 % de lodo	Padrão Olarias
Retração linear na secagem (%)	7,52	8,71	7,39	8,09
Retração linear na queima (%)	1,92	2,03	1,94	2,45
Absorção d'água (%)	16,24	17,37	17,18	16,94
Resistência à compressão (KN)	6,81	7,63	7,60	6,68

Os resultados dos testes com o lodo não diferem de forma significativa em relação aos padrões das argilas utilizados pelas olarias. As argilas utilizadas na fabricação de tijolos são refratárias, haja vista os valores elevados de absorção d'água e baixa retração linear. Quando misturadas com o lodo, mostram redução na retração de queima e elevação na absorção d'água, mas os valores situam-se muito próximos da argila padrão, não se observando nos corpos de prova queimados qualquer modificação nessas propriedades ou mesmo na cor de queima como mostra a Figura 4. A modificação mais significativa está relacionada à elevação da resistência à compressão em 13,8% dos corpos de prova moldados com 15 % de lodo.

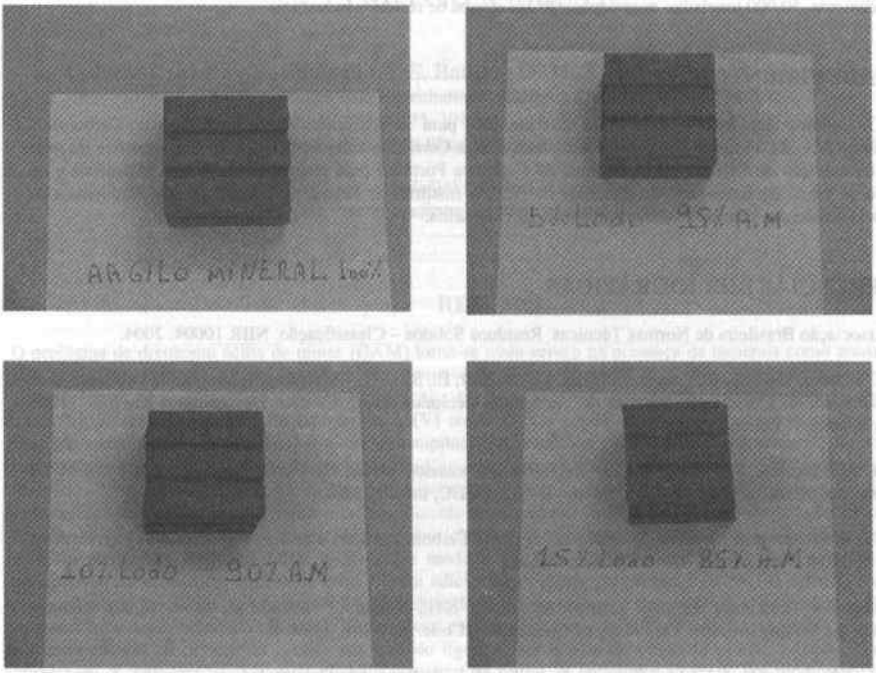

Figura 4. Corpos de prova de blocos cerâmicos após a queima misturados com o lodo em diferentes proporções.

4. CONCLUSÕES

Os resultados dos ensaios de aplicação do lodo formado no tratamento de DAM da ETE da Carbonífera Metropolitana S/A mostram que as argilas de queima branca misturadas com lodo, mesmo em pequena proporção (5%), apresentam intensa impregnação de matéria orgânica e óxidos de ferro no interior dos corpos de prova. O desenvolvimento do coração negro nos níveis de disseminação observados descarta a possibilidade do material para uso na cerâmica que utiliza o ciclo rápido de queima.

Os ensaios feitos com argilas empregadas na fabricação de tijolos misturadas com lodo mostram que não há mudanças significativas nos parâmetros de queima absorção d'água e retração linear que pouco diferem dos padrões utilizados. No entanto, o aumento da resistência à compressão verificado nos testes da ordem de 14% é uma mudança numa propriedade importante do ponto de vista tecnológico, podendo o lodo ser utilizado para melhorar o padrão dos produtos, cuja perda por falta de resistência varia de 15 % a 25 % que é atribuída, principalmente, à variabilidade das matérias primas utilizadas pelas olarias.

Haverá um ganho ambiental expressivo se trabalhos de avaliação operacional e econômica indicarem a viabilidade da utilização do lodo em olarias situadas nos municípios de Morro da Fumaça e Içara, à medida que uma grande quantidade de lodo será produzida nas estações de tratamento de efluentes das mineradoras de carvão da bacia carbonífera de Santa Catarina. Isso irá refletir na redução do volume de lodo a ser acondicionado em depósitos, que implica custo elevado de construção e manutenção, além do risco ambiental da lixiviação dos componentes reativos do lodo depositado. Como o consumo médio mensal de argilas para olarias é da ordem de

306.000 toneladas, a utilização de 15% de lodo na mistura dessa matéria prima significa uma redução de, aproximadamente, 50.000 toneladas para deposição em aterros de resíduos industriais.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradem a importante contribuição para a realização deste trabalho da Carbonífera Metropolitana S/A, da TECNOCLAY Mineração Indústria e Comércio Ltda na preparação das amostras de suas unidades de extração de Orleans e Rio Fortuna, da Cerâmica Portinari pela realização dos testes industriais e do laboratório do curso de engenharia de materiais do IPAT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas e Ambientais da UNESC pela cessão dos resultados dos ensaios de argila vermelha.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Resíduos Sólidos Classificação. NBR 10004. 2004.

Barba, A ., Beltran, V, Feliu, C., Garcia, J., Ginés, F., Sánchez, E., Sanz, V. - Matérias Primas para la Fabricación de Soportes de Baldosas Cerámicas. Instituto de Tecnología Cerámica-AICE. Campus Universitario Riu Sec. 12006 Castellón, Espanã. 1ª Edición 1997.

Gastaldon, F., Peterson, M., Santo, E.L. – Relatório dos ensaios físicos de argila vermelha com lodo. ETE Carbonífera Metropolitana S/A. Relatório interno IPAT/UNESC, inédito, 2004.

Gomes, C.J. B. Projeto para recuperação ambiental da Bacia Carbonífera Sul Catarinense: Relatório de Atividades – Fevereiro de 2004. www.siecesc.com.br/meio ambiente.

Kontopoulos, A - Acid mine drainage control. In: Castro, S.H., Vergara F. e Sánchez, M.A., (Eds.). Effluent Treatment in the Mining Industry, University of Concepción, Chile. p.57-118, 1998.

Menezes, C.T.B. de; Santo, E.L.; Leal Filho, L. de S, Rubio, J., da Rosa, J.J., Galatto, S.L, Izidoro, G - Tratamento de drenagens ácidas de mina (DAM). Em: Anais do XIX ENTMME. Recife, p. 226-232, 2002a.

Menezes, R.R.; Neves, G.A; Ferreira, H.C. O Estado da Arte sobre o Uso de Matérias-Primas Cerâmicas Alternativas. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.6, n° 2, p.303-313, 2002b.

Rubio, R.F.; Lorca, S.F.; Arlegui, J.E. Abandono de Minas Impacto Hidrologico. Instituto Geologico y Minero de España E.T.S de Ingenieros de Minas. Ministerio de Educacion e Ciencia. Universidade Politecnica de Madrid, 267p, 1986.