



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA – UFSC  
CENTRO TECNOLÓGICO  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E  
ENGENHARIA DE ALIMENTOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA**

**THAUAN GOMES**

**ESTUDO DA INJEÇÃO DE OZÔNIO EM PILHAS DE  
ESTÉREIS DE MINERAÇÃO DE CARVÃO E URÂNIO**

**FLORIANÓPOLIS – SC  
2015**



**Thauan Gomes**

**ESTUDO DA INJEÇÃO DE OZÔNIO EM PILHAS DE  
ESTÉREIS DE MINERAÇÃO DE CARVÃO E URÂNIO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós  
Graduação em Engenharia Química, Centro  
Tecnológico da Universidade Federal de Santa  
Catarina para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Marinho Bastos Quadri

Coorientador: Prof. Dr. Elídio Angioletto

FLORIANÓPOLIS – SC  
2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária  
da UFSC.

Gomes, Thauan

Estudo da Injeção de Ozônio em Pilhas de Estéreis de Mineração de Carvão e Urânio / Thauan Gomes ; orientador, Marinho Bastos Quadri; coorientador, Elídio Angioletto.

133 p.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referência

1. Engenharia Química. 2. Ozônio. 3. Modelagem. 4. Simulação. 5. Estéril de Mineração. I. Quadri, Marinho Bastos. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

# **Estudo da Injeção de Ozônio em Pilhas de Estéreis de Mineração de Carvão e Urânio**

Por

**Thauan Gomes**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

---

Prof. Dr. Marinho Bastos Quadri  
Orientador

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cintia Soares  
Coordenadora

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan

---

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

---

Prof. Dr. Erlon Mendes

Florianópolis, 21 de setembro de 2015



## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por iluminar todos os caminhos de minha vida.

Ao Prof<sup>o</sup>. Dr<sup>o</sup>Marinho Bastos Quadri por me acolher na Pós Graduação em Engenharia Química e conceder valiosas orientações.

Aos demais professores do programa de Pós Graduação em Engenharia Química da UFSC, pelos conhecimentos transmitidos.

Ao Prof<sup>o</sup>. Dr<sup>o</sup>Elídio Angioletto pela confiança, amizade e oportunidade oferecida.

Ao Prof<sup>o</sup>. Dr<sup>o</sup>Erlon Mendes por ter compartilhado conhecimento na área de modelagem e simulação.

Ao Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES) pelo apoio financeiro e à Brasil Ozônio pela orientação e apoio tecnológico.

Aos colegas de projeto, em especial a Ana C. Feltrin e Willian A. Cardoso pela amizade e inúmeras ajudas durante este período.

Aos meus pais Joceli A. Gomes e Ramon P. Gomes e minha irmã Marina A. Gomes pelo imenso amor, apoio e compreensão.

A Marion Aline Martins, que se torna cada vez mais o amor de minha vida.

Aos meus avós Anadir de S.L. Ângelo (*in memoriam*) e Roldão Maciel Ângelo (*in memoriam*) que mesmo não estando fisicamente presentes, sei que estiveram e estarão sempre ao meu lado.

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento e conclusão do presente trabalho.





“A cinética é a maneira de a natureza  
evitar que aconteça tudo de uma  
única vez.”

S.E. LeBlanc



## RESUMO

A atividade de mineração gera impactos ambientais. Na extração de carvão e urânio, um problema potencialmente grave é a geração da drenagem ácida de mina (DAM), que ocorre ao se expor minerais sulfetados à atmosfera e à circulação de água. Tal geração é agravada pela ação de microrganismos do tipo ferrooxidantes. Uma possível saída para mitigação da DAM pode estar associada à inativação microbiológica do estéril de mineração por meio do gás ozônio que possui potente ação antimicrobiana, além de ser facilmente produzido. Por outro lado, sua ação oxidante gera oxigênio como subproduto. Assim, sua aplicação deve ser otimizada para não ocorrer oxidação dos minerais expostos. Neste sentido foram desenvolvidos experimentos que levaram à criação de um modelo de previsão de avanço do ozônio em pilhas de estéril de mineração. Foram propostas duas cinéticas de primeira ordem para descrever o consumo do ozônio à medida que permeia o estéril. A primeira é relativa à autodecomposição do ozônio sendo o coeficiente cinético  $k_1$  estabelecido em  $1,07 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$  com correlação de 98%. A segunda é inerente às diversas reações entre o ozônio e o estéril. Para isso, ensaios com coluna permitiram determinar os respectivos coeficientes cinéticos de interação entre o ozônio e o estéril de mineração de carvão e urânio chegando-se a um valor da ordem de  $10^{-6} \text{m}^3 \cdot \text{kg}_{\text{estéril}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Utilizando a mesma coluna, dados importantes para o transporte do gás como permeabilidade e porosidade do material teste foram obtidos. De posse dos parâmetros adquiridos em escala de bancada, experimentos em pilhas-piloto determinaram o alcance do ozônio no estéril em escala de campo. Simulações numéricas em simetria axial mostraram que ozônio tende a ascender pela região próxima ao local de injeção. Este comportamento sugere a implantação de sondas de injeção igualmente espaçadas com distâncias dependentes das condições de aplicação.

**Palavras-chave:** Ozônio, Modelagem, Simulação, Estéril de Mineração.



## ABSTRACT

Mining activity generates serious environmental impacts. In coal mining, a potentially serious problem is the generation of acid mine drainage (AMD), which occurs when sulfide minerals are exposed to the atmosphere and water. This generation is greatly aggravated by the action of iron-oxidizing microorganisms. A possible solution for mitigating the AMD may be associated with microbial inactivation in sterile solid wastes from mining operations through ozone gas, easily produced and with potent antimicrobial activity. However, its action and self-decomposition in parallel generate oxygen as byproduct. Thus, ozone application must be optimized so as to avoid oxidation of the exposed minerals. Then experiments were developed that led to the creation of an ozone breakthrough prediction model in sterile solid waste. It was proposed two first order kinetics to describe the ozone consumption. The first relates the self-decomposition of ozone with the kinetic coefficient of  $1.07 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$  obtained with agreement of 98%. The second determined the kinetic coefficient of interaction between ozone and the sterile mining solid waste. For this, tests on column determined the respective kinetic coefficients as being the order of  $10^{-6} \text{m}^3 \cdot \text{kg}_{\text{sterile}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . By using the same column, important data for transport gas as the permeability and porosity of the test material were obtained. With the parameters obtained in bench scale were conducted experiments in pilot stack determining the ozone breakthrough in field scale. Numerical simulation with axial symmetry showed that ozone tends to rise in a region near the injection site. This behavior suggests the implementation of equally spaced injection probes distances dependent on application conditions.

**Keywords:** Ozone, Modeling, Simulation, Sterile Mining.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Rejeito de minério de carvão situado às margens do rio Sangão em Criciúma-SC.....	30
Figura 2: Deposição de lamas na cava da mina de urânio (A) e uma pilha de estéril advinda da mineração de urânio. (B).....	32
Figura 3: Impactos ambientais gerados pela DAM. (Rio Sangão em Criciúma (A), rejeitos oriundos da mineração/beneficiamento do carvão expostos ao meio ambiente em Criciúma (B), lagoa formada pelo efluente ácido que escoas das pilhas de estéril de mineração de urânio (C) em Caldas- MG).....	36
Figura 4: Estrutura molecular do ozônio.....	47
Figura 5: Representação das estruturas de ressonância da molécula de ozônio.....	48
Figura 6: Ilustração conceitual do aumento do raio de influência do ozônio ao longo do tempo, resultante do esgotamento gradual da demanda finita. Em última análise, o raio de influência do ozônio é controlado pela limitação imposta pela demanda cinética, que é persistente.....	57
Figura 7: Diferenças entre o fluxo de bolhas e por canais de ar.....	63
Figura 8: Idealização dos regimes de canais de ar e fluxo contínuo.....	64
Figura 9: Comparação entre os sistemas de oxidação química <i>in situ</i> para o tratamento convencional de contaminantes no subsolo (A) e para o presente trabalho de inativação microbiológica na zona vadosa (B)..	75
Figura 10: Experimento com coluna preenchida com estéril de mineração.....	77
Figura 11: Experimento com pilha-piloto de estéril de mineração de carvão e urânio.....	80
Figura 12: Representação do sistema de medida de pressão para o experimento com pilhas de estéreis.....	81
Figura 13: Procedimento de perfuração/construção das sondas de aplicação de ozônio (A) e representação da sonda de aplicação de ozônio (B).....	82
Figura 14: Equações governantes e de contorno para o modelo que representa o experimento com coluna.....	85
Figura 15: Equações governantes e de contorno para o modelo que representa o experimento com pilha de estéril de mineração de carvão.....	85
Figura 16: Representação do experimento realizado para determinação da taxa de autodecomposição do ozônio.....	86

Figura 17: Alteração no dispositivo de detecção. ....	87
Figura 18: Representação do experimento realizado para determinação da permeabilidade. ....	90
Figura 19: Dependência da concentração de ozônio em função do tempo: autodecomposição. ....	93
Figura 20: Dependência de $\ln[O_3]$ em função do tempo para avaliação da cinética proposta pela equação (20). ....	94
Figura 21: Fotografia comparativa entre os estéreis da mineração de carvão (A) e urânio (B). ....	95
Figura 22: Aplicativo desenvolvido no <i>software Mathematica®</i> , para facilitação da determinação da permeabilidade em colunas. ....	96
Figura 23: Concentração de ozônio em função do tempo na saída da coluna. ....	98
Figura 24: Concentração de ozônio em função do tempo na saída da coluna para umidade de 2,8%. ....	100
Figura 25: Perfil de concentração na coluna no instante final da simulação (1.200 segundos). ....	101
Figura 26: Concentração de ozônio em função do tempo na saída da coluna para umidade de 8,7%. ....	103
Figura 27: Foto da pilha-piloto construída para avaliação do avanço do ozônio. ....	104
Figura 28: Comparação entre as pressões verificadas antes e após a passagem do ar comprimido pelo Venturi. ....	105
Figura 29: Geometria criada para o modelo com identificação dos contornos e local de verificação de dados (Pontos de detecção). ....	106
Figura 30: Concentração de ozônio em função do tempo nos pontos de detecção: Comparativo entre as medidas experimentais e o modelo. .	106
Figura 31: Representação tridimensional do modelo de injeção de ozônio em uma pilha de estéril de mineração de carvão, decorridos 610 segundos. ....	107
Figura 32: Projeto da pilha-piloto de estéril de mineração de urânio para inserção de ozônio. ....	108
Figura 33: Foto da pilha-piloto de estéril de mineração de urânio, construída a partir do trabalho realizado com o estéril de mineração de carvão. ....	109
Figura 34: Geometria criada para o modelo com identificação dos contornos e local de verificação de dados (Fronteira de detecção). ....	110
Figura 35: Concentração de ozônio em função do tempo na fronteira de detecção: Comparativo entre as medidas experimentais e o modelo. .	112



Figura 36: Representação tridimensional do modelo de injeção de ozônio em uma pilha de estéril de mineração de urânio, no tempo 1.200 segundos.....	113
Figura 37: Planejamento do espaçamento entre sondas supondo a disponibilização mínima de 4 atmosferas na linha de ar comprimido.	114
Figura 38: Fotografia do experimento qualitativo para investigar a dispersão do ozônio na pilha-piloto.....	116



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tecnologias convencionais para remoção de metais de efluentes.....	39
Tabela 2: Algumas propriedades físicas e químicas do ozônio.....	49
Tabela 3: Constantes de velocidade de reação para alguns compostos orgânicos, obtidas nas condições normais de temperatura e pressão.....	53
Tabela 4: Estudos que abordaram a modelagem matemática da oxidação química <i>in situ</i> utilizando ozônio.....	67
Tabela 5: Efeitos da permeabilidade do solo na oxidação química <i>in situ</i> .....	73
Tabela 6: Permeabilidade, porosidade e umidade das colunas utilizadas para validação experimental da modelagem matemática.....	97
Tabela 7: Dados gerais de entrada para o modelo da coluna preenchida com estéril de mineração de carvão.....	98
Tabela 8: Dados gerais de entrada para o modelo da coluna preenchida com estéril de mineração de urânio na umidade de 2,8%.....	100
Tabela 9: Dados gerais de entrada para o modelo da coluna preenchida com estéril de mineração de urânio na umidade de 8,7%.....	102
Tabela 10: Relação entre a pressão na rede de ar comprimido e pressão resultante na sonda de injeção.....	111
Tabela 11: Dados gerais de entrada para o modelo da pilha de estéril de mineração de urânio.....	111



## LISTA DE SÍMBOLOS

$K_{perm}$	Coefficiente de Permeabilidade
$R_1$	Cinética da autodecomposição do ozônio
$R_2$	Cinética da interação estéril-ozônio
$k_1$	Coefficiente cinético da autodecomposição do ozônio
$k_2$	Coefficiente cinético da interação estéril-ozônio
$[O_3]$	Concentração de ozônio
$m_s$	Massa de estéril de mineração
$V$	Volume ocupado pelo estéril de mineração
$c$	Concentração de uma espécie química em um reator tubular
$u$	Vetor Velocidade
$D$	Coefficiente de difusão
$p$	Pressão
$\varepsilon_p$	Porosidade
$Q_{br}$	Fonte ou desaparecimento de massa
$F$	Influência da gravidade ou forças de volume
$\mu$	Viscosidade dinâmica do fluido
$\rho$	Massa específica
$n$	Vetor normal unitário
$N_{O_3}$	Fluxo mássico de ozônio
$\Delta P$	Queda de pressão
$L$	Comprimento do meio poroso
$Q$	Velocidade superficial do fluido
$P_1$	Pressão na entrada da coluna
$P_2$	Pressão na saída da coluna
$Q_m$	Vazão Mássica
$A$	Área de seção transversal da coluna

$m_{gás}$	Massa de gás
$T$	Temperatura
$R_g$	Constante universal dos gases
$V_{reservatório}$	Volume do reservatório
$t$	Tempo
$C_1$	Coeficiente linear

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>25</b>
1.1 Objetivo Geral.....	26
1.2 Objetivos Específicos.....	26
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>28</b>
2.1 Histórico da Mineração de Carvão na Região de Criciúma.....	29
2.2 Histórico da Mineração de Urânio no Planalto de Poços de caldas..	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
2.3 Visão Geral Sobre a Drenagem Ácida de Mineração.....	33
2.3.1 <i>Acidithiobacillus Ferroxidans</i> .....	37
2.3.2 Tratamentos da Drenagem Ácida de Mineração.....	37
2.4 Contaminações de Solos.....	40
2.4.1 Fontes de Contaminação do Solo e das Águas Subterrâneas.....	42
2.4.2 Problemas Gerados pela Presença das Áreas Contaminadas.....	43
2.5 Disposição de Resíduos Sólidos de Mineração.....	44
2.5.1 Tipos de Resíduos.....	44
2.5.2 Caracterização dos Resíduos.....	45
2.5.3 Aspectos Climáticos.....	46
2.6 Oxidação Química <i>In Situ</i> Utilizando Ozônio.....	46
2.6.1 Reações em Fase Gasosa.....	51
2.6.2 Cinética da Reação do Ozônio com Contaminantes.....	52
2.7 Interações na Subsuperfície Relativas à Oxidação Química <i>In Situ</i> Utilizando Ozônio.....	54
2.7.1 Influência dos Óxidos Metálicos.....	55
2.7.2 Influência da Matéria Orgânica Natural.....	55
2.8 Interações Relativas ao Transporte de Ozônio.....	56
2.8.1 Características Reacionais do Ozônio na Região Subterrânea.....	56
2.8.2 Condições Subsuperficiais que Afetam o Transporte do Ozônio.....	58
2.9 Aspersão de Ozônio ( <i>Ozone Sparging</i> ).....	61
2.9.1 Transferência de Massa do Ozônio e Reação.....	65
2.10 Modelagem da Oxidação Química <i>In Situ</i> Utilizando Ozônio.....	66
2.11 Permeabilidade do Estéril de Mineração à Mistura Ar-Ozônio.....	72
2.12 Considerações Sobre o Presente Estudo.....	73
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>76</b>
3.1 Experimento com Coluna de Estéril de Mineração de Carvão.....	77
3.2 Experimento com Coluna de Estéril de Mineração de Urânio.....	79
3.3 Experimento com Pilha-Piloto de Estéril de Mineração de Carvão.....	79

3.3.1 Determinação da Pressão no Contorno de Entrada para o Experimento com Pilhas de Estéreis.....	81
3.4 Experimento com Pilha-Piloto de Estéril de Mineração de Urânio.....	81
3.5 Sonda de Injeção de Ozônio.....	82
3.6 Equacionamentos dos Modelos para Coluna e Pilha de Estéril.....	83
3.7 Autodecomposição do Ozônio.....	86
3.8 Detecção do Ozônio.....	87
3.9 Experimento de Determinação da Porosidade e Permeabilidade.....	88
3.9.1 Equacionamento para Determinação da Permeabilidade.....	88
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>92</b>
4.1 Autodecomposição do Ozônio.....	93
4.2 Determinação da Permeabilidade de Colunas Preenchidas com Estéril de Mineração e Urânio.....	95
4.3 Experimento Com Coluna – Estéril Mineração De Carvão.....	97
4.4 Experimento com Coluna – Estéril Mineração de Urânio.....	99
4.5 Experimento com Pilha-Piloto de Estéril de Mineração de Carvão.....	104
4.5.1 Planejamento da Pilha-Piloto de Estéril de Mineração de Urânio.....	108
4.6 Experimento com Pilha-Piloto de Estéril de Mineração de Urânio.....	109
<b>5 CONCLUSÃO.....</b>	<b>117</b>
<b>6 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>119</b>
<b>TRABALHOS PUBLICADOS.....</b>	<b>133</b>



# 1 INTRODUÇÃO

A instalação de um empreendimento mineral usualmente proporciona à comunidade localizada em sua área de influência o aumento da oferta de emprego e renda, da disponibilidade de bens e serviços, da arrecadação de impostos e a melhoria da qualidade de vida. Em contrapartida pode também significar alterações indesejáveis na paisagem e nas condições ambientais.

A superação da contradição representada pelos benefícios e custos ambientais associados à instalação de um empreendimento mineral é um dos desafios mais importantes a serem solucionados no início do século XXI. A incorporação dos princípios do desenvolvimento sustentável ao projeto, instalação, operação e descomissionamento destes empreendimentos certamente faz parte da solução. Dentre estes princípios, devem ser privilegiados métodos de produção mais limpa, de minimização do consumo de materiais e energia e geração de efluentes, além da maximização de benefícios sociais.

Neste cenário a atividade de extração de grande parte dos minérios com presença de sulfetos, tais como carvão, cobre, ouro e urânio, está associada com a geração da drenagem ácida de mina (DAM), que causa sérios danos ambientais aos recursos hídricos e à biodiversidade (AZAPAGIC A.,2004). A geração de DAM ocorre quando minerais sulfetados, em especial a pirita ( $\text{FeS}_2$ ), são expostos ao ar e água. Como fator agravante, microrganismos do tipo ferroxidantes, tais como o *Acidithiobacillus ferroxidans*, podem acelerar o processo de geração de DAM em um fator maior que  $10^6$  em relação às condições abióticas (SINGER, P.C. e STUMM, W.,1970).

Uma possível saída para mitigar a geração de DAM deve buscar a inativação microbiológica do estéril de mineração. No entanto, a ação antimicrobiana de um sistema de aplicação de um agente oxidante abaixo da superfície (oxidação química *in situ*) não tem sido investigada (JEFFREY L., *et al.*, 2011). O ozônio, por se tratar de um gás, é fácil de ser entregue tanto para constituintes não saturados como para constituintes parcialmente/completamente saturados. A boa solubilidade em água do ozônio (cerca de 10 vezes maior que a do oxigênio) aumenta sua ação oxidativa. Sua ação antimicrobiana também é incrementada à medida que o teor de água, no material a ser aplicado ozônio, aumenta. De fato a ozonização exerce excelente ação antimicrobiana, sendo utilizado inclusive para desinfecção de microrganismos resistentes.

Assim, a eliminação de bacilos ferroxidantes, por meio de injeção de ozônio diretamente em estéreis de mineração surge como alternativa tecnológica para minimizar a geração de DAM.

Por outro lado, o ozônio ao se decompor gera oxigênio para a oxidação de sulfetos, o que pode contribuir para a produção de DAM. Outra dificuldade é que o teor de água no estéril, que auxilia na desinfecção de microrganismos por carrear ozônio dissolvido à medida que é incrementado, dificulta a permeação gasosa. Desta forma é imprescindível que se estude o sistema de aplicação e transporte do ozônio na subsuperfície, já que neste caso a quantidade de ozônio e o raio de alcance devem considerar a máxima atividade antimicrobiana e exercer baixa ação oxidante nos sulfetos, esperando-se ainda minimização do efeito do oxigênio gerado na decomposição do ozônio, pela baixa solubilidade do oxigênio na água em relação à do ozônio.

Neste sentido, este trabalho teve o objetivo de desenvolver e validar um modelo matemático de previsão do alcance do ozônio em colunas e pilhas de estéril de mineração de carvão e urânio, utilizando um software comercial de simulação numérica, para contribuir com o dimensionamento do sistema de aplicação de ozônio. Para investigar o comportamento deste gás nesta situação, o modelo envolveu a cinética de interação entre ozônio e o estéril de mineração (incluindo a autodecomposição do ozônio) em experimento com coluna preenchida com este material. Para investigar a eficácia da ozonização em campo foi realizada uma simulação numérica tridimensional axissimétrica com validação experimental em pilhas em escala-piloto.

## **1.1 Objetivo Geral**

Desenvolver modelagem matemática para avaliar os efeitos de avanço/dispersão do gás ozônio a partir de sua injeção em pilhas de estéril de mineração de carvão e urânio buscando potencializar a aplicação deste gás para minimizar o meio biótico que promove a geração da drenagem ácida.

## **1.2 Objetivos Específicos**

- Desenvolver um modelo matemático baseado nos princípios de transporte de massa em meios porosos e na cinética de decomposição do ozônio em colunas preenchidas com estéril de mineração de carvão e urânio;

- Validar experimentalmente o modelo desenvolvido para os experimentos em coluna;
- Utilizar os parâmetros obtidos com o experimento em coluna para criar um modelo axissimétrico que represente uma pilha tridimensional de estéril de mineração;
- Validar o modelo tridimensional por meio da realização de experimentos em pilhas-piloto;
- Determinar o espaçamento ideal entre sondas de injeção de ozônio para aplicação em campo.



## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Este capítulo apresenta primeiramente um breve histórico da mineração de carvão e urânio e o principal impacto ambiental causado por esta atividade: a geração de DAM. Este problema foi a “força motriz” para o estudo apresentado neste trabalho ainda que os resultados da investigação quanto à redução da produção de DAM, não sejam abordados. Assim, como este trabalho tem por enfoque avaliar a dispersão do ozônio na subsuperfície, os assuntos relativos a este transporte em sistemas porosos heterogêneos serão apresentados ao longo desta seção. Um breve histórico e a visão geral sobre a DAM também serão abordados.

### **2.1 Histórico da Mineração de Carvão na Região de Criciúma**

A mineração de carvão no Brasil iniciou-se, oficialmente, no ano de 1861, no município de Lauro Müller – SC (LOPES, SANTO & GALATTO, 2009). Inicialmente o carvão era explorado por uma empresa inglesa que após algum tempo de extração, considerou o carvão catarinense de baixa qualidade o que acabou por inibir o interesse inglês. Por volta de 1855, foi aberta uma mina no Rio Grande do Sul para produção de carvão extraído em Arroio dos Ratos e em meados de 1863, a mineração de carvão nas localidades de Candiota e Hulha Negra ocorriam em minas de encosta e às margens de cursos de água (ORLANDI FILHO, KREBS & GIFFONI, 2002; SIECESC, 2010).

Concomitante com a Primeira Guerra Mundial ocorreu um grande aumento na exploração de carvão nacional. Nessa época, os ramais ferroviários foram ampliados e novas empresas de mineração foram inauguradas: em 1917 entra em operação a Companhia Brasileira Carbonífera Araranguá (CBCA); em 1918, a Companhia Carbonífera Urussanga (CCU); em 1921, surgem a Companhia Carbonífera Próspera e a Companhia Carbonífera Ítalo-Brasileira; e em 1922, a Companhia Nacional Mineração Barro Branco (ORLANDI FILHO, KREBS & GIFFONI, 2002; SIECESC, 2010).

Uma segunda etapa de alta exploração ocorreu no Governo Getúlio Vargas, com a construção da Companhia Siderúrgica Nacional – CSN e pela política Nacional para o consumo de carvão (CETEM, 2001), o decreto determinava o uso de 20% de carvão nacional em sua operação, na composição do coque. Na década de 70, com a crise do petróleo, as atenções voltaram-se novamente para o uso do carvão

nacional e o governo, através do Programa de Mobilização Energética – PME, incentivou o consumo do carvão nacional (KOPPE & COSTA, 2008). Porém, no início da década de 90, ocorreu a privatização do Complexo Siderúrgico Nacional e com ela o decréscimo da produção de carvão metalúrgico (mais de 15% do total) (LOPES, SANTO & GALATTO, 2009). Cabe ressaltar que o início da exploração de carvão mineral em Santa Catarina se deu com a escavação manual de inúmeras bocas de minas nas encostas, onde afloram as camadas de carvão. Estas escavações eram realizadas com o uso de ferramentas manuais, portanto nas porções mais alteradas e brandas da camada se tornava possível a exploração, mas com o avanço das galerias o minério se tornava muito duro para ser explorado manualmente. Assim, eram abandonadas as frentes de lavras, dando-se início a abertura de uma nova boca de mina (AMARAL, KREBS & PAZZETTO, 2009). Observa-se hoje no município de Criciúma - SC que muitas dessas bocas de minas abandonadas continuam com DAM desde sua abertura. A Figura 1 ilustra uma foto de um depósito de rejeito de minério de carvão situado às margens do rio Sangão, no distrito de Rio Maina, próximo a Criciúma.

Figura 1: Rejeito de minério de carvão situado às margens do rio Sangão em Criciúma-SC



Fonte do autor

## **2.2 Histórico da Mineração de Urânio no Planalto de Poços de Caldas**

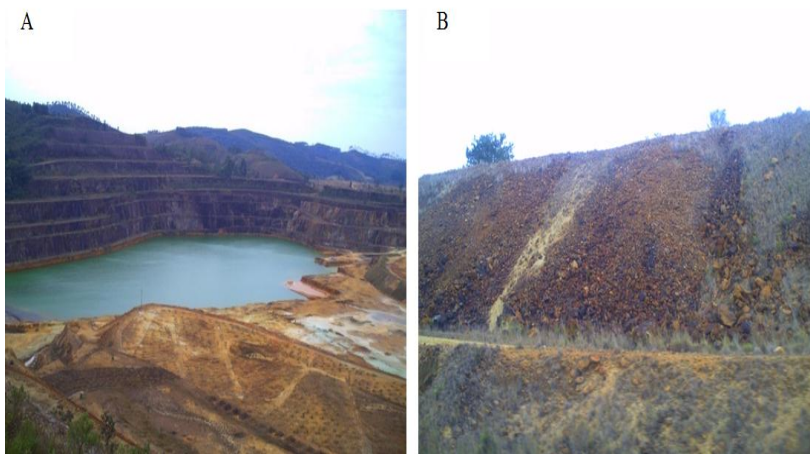
O Planalto de Poços de Caldas surgiu com importância econômica por volta de 1887 quando Orville Derby e outros pesquisadores estrangeiros mencionaram em suas pesquisas a presença de minerais de zircônio (NUCLEBRÁS, 1982). Em 1952, técnicos do “United States Geological Survey – USGS”, constataram que amostras de caldasito (zirconita + baddeleyíta) do Brasil, eram fortemente radioativas, algumas apresentando altos teores de urânio (FRAENKEL et al., 1985). Em 1956 foi criada a CNEN (Comissão Nacional de Energia Nuclear), que em 1959 iniciou a construção de uma usina na cidade de Poços de Caldas para a produção de concentrado de urânio a partir do tratamento físico-químico do caldasito. No ano de 1960 a construção foi paralisada em consequência da imprecisão e insuficiência de reservas de urânio e problemas no tratamento (FRAENKEL et al., 1985; CIPRIANI, 2002). No final da década de 60 foram descobertas as jazidas de urânio nos municípios de Poços de Caldas e Caldas. Esta última originou o CIPC - Complexo Mínero-Industrial de Poços de Caldas (CIPRIANI, 2002). Em 1971 o governo brasileiro criou a Companhia Brasileira de Tecnologia Nuclear – CBTN, ligada ao Ministério de Minas e Energia. A CBTN, em 1974, concluiu a instalação da Usina Piloto de Beneficiamento (FRAENKEL et al., 1985; CIPRIANI, 2002). A CBTN foi transformada em Empresas Nucleares Brasileiras – Nuclebrás, em função do Acordo Nuclear do Brasil com a Alemanha, em 1975. Neste mesmo ano foi decidida a implantação do Complexo Mínero-Industrial de Poços de Caldas, a partir da determinação do processo de extração e cubagem de reservas da jazida do Cercado (FRAENKEL et al., 1985; CIPRIANI, 2002). Em 1976, foi contratada a empresa francesa UPUK para elaboração do projeto básico da mina e da unidade de beneficiamento.

O decapeamento da mina foi iniciado em 1977 pela empreiteira Construtora Andrade Gutierrez, juntamente com o início da construção das instalações. O CIPC foi oficialmente inaugurado em 1982, iniciando a operação comercial. Em 1988 a Nuclebrás e algumas subsidiárias foram extintas, e foi criada a Indústrias Nucleares do Brasil S.A. – INB. A mina e o Complexo Industrial operaram até outubro de 1995, quando ocorreu a paralisação definitiva da lavra e tratamento de minério de urânio no CIPC.

Em 1996 houve a montagem de novos equipamentos e adaptações das unidades industriais do CIPC. Em 1998 a INB solicitou a licença de operação para o tratamento químico da monazita. Neste mesmo ano teve início a deposição das lamas na cava da mina. Essas lamas eram obtidas originalmente por neutralização, usando cal, de águas coletadas do pátio de minério, que continham baixos teores de urânio, visando a descontaminação e o aproveitamento do urânio contido. Elas são basicamente compostas de hidróxidos de metais como ferro, alumínio, manganês, além das espécies radioativas, numa matriz de sulfato de cálcio.

As Figuras 2A e 2B ilustram respectivamente a deposição destas lamas na cava da mina Osamu Utsumi e uma das tantas pilhas de estéril de mineração que estão espalhas pelo CIPC.

Figura 2: Deposição de lamas na cava da mina de urânio (A) e uma pilha de estéril advinda da mineração de urânio. (B)



Fonte: Do autor

Em dezembro de 2002 foi assinado pela INB-Caldas um termo de Compromisso com o IBAMA, referente ao licenciamento ambiental das instalações do Complexo Industrial, tendo como intervenientes, a CNEN – Comissão Nacional de Energia Nuclear, a FEAM – Fundação Estadual do Meio Ambiente e o Município de Caldas, com o objetivo de viabilizar os testes de processamento da monazita e estabelecer as diretrizes para o licenciamento ambiental do processamento contínuo



destas. O Termo de Compromisso criou para a INB-Caldas, dentre outras obrigações, a de definir medidas efetivas para recuperar as áreas degradadas existentes na Unidade de Tratamento de Minérios – UTM de Caldas, decorrentes das atividades anteriores às atualmente pretendidas pela empresa (produção de concentrados de terras raras).

### **2.3 Visão Geral Sobre a Drenagem Ácida de Mineração**

A oxidação dos sulfetos que pode dar lugar ao surgimento de DAM é um processo natural acelerado pela movimentação de materiais sólidos, característica dos processos de lavra e beneficiamento. As atividades de escavação e desmonte de rochas alteram as condições de permeabilidade ao ar, facilitando o contato do oxigênio com a superfície do material reativo. O rebaixamento do lençol d'água em minas superficiais e subterrâneas tem efeito semelhante, uma vez que expõe à penetração de oxigênio áreas que inicialmente encontravam-se inundadas (RITCHIE, 1994). Esta oxidação de sulfetos é inicialmente uma reação de cinética lenta e não é a única condição necessária à formação de drenagem ácida. Uma característica deste processo oxidativo é a catálise de microorganismos que atuam principalmente quando o pH da água atinge valores inferiores a 3,5.

A cinética dos processos geoquímicos envolvidos na geração da drenagem ácida pode ser afetada por fatores tais como concentração de oxigênio na superfície da partícula de sulfeto, granulometria das partículas, superfície específica do mineral sujeito à oxidação, presença de microrganismos, temperatura, concentração do íon férrico, pH do meio, etc (ROBERTSON, 1994). Para que estes fatores atuem plenamente, no entanto, é necessário que haja oxigênio disponível no interior da pilha de resíduos ao longo de todo o processo de oxidação. A quantidade deste reagente, por sua vez, depende da porosidade e da presença de água nos poros da pilha. Na prática, o oxigênio pode ser transportado para o interior dos depósitos de resíduos segundo os seguintes mecanismos: a) dissolvido na água da chuva; b) por difusão através dos poros preenchidos com ar e c) pela ação do vento sobre as pilhas.

O ácido produzido durante a oxidação de sulfetos pode ser consumido em reações com outros componentes naturais eventualmente presentes no resíduo tais como os carbonatos e aluminossilicatos (HUTCHINSON e ELLISON, 1992; MENDONÇA *et al.*, 2001). A matéria orgânica eventualmente presente nos estéreis e rejeitos de

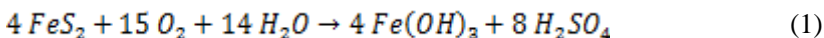
mineração tem também potencial para retardar a DAM. Além de competir com os sulfetos pelo consumo de oxigênio, a matéria orgânica, ao se oxidar, produz gás carbônico (CO<sub>2</sub>), que tende a expulsar o oxigênio dos poros do resíduo. Pequenos índices de precipitação pluviométrica são também um fator inibidor da DAM.

Portanto em resumo, drenagens ácidas de mina ocorrem quando são satisfeitas simultaneamente as seguintes condições (HUTCHINSON e ELLISON, 1992):

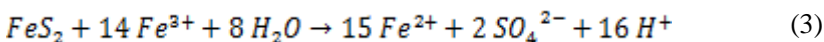
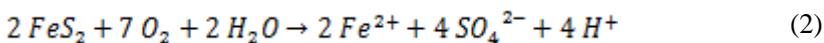
- O resíduo contém sulfetos em quantidade suficiente para reagir química e biologicamente, gerando ácido em volume e velocidade maior que aquela pela qual pode ser neutralizado pelos álcalis presentes no meio;
- As propriedades físicas dos resíduos são tais que permitem a infiltração de água e oxigênio em quantidade suficiente para promover a ocorrência de reações químicas e biológicas;
- O clima é úmido o bastante para que a água da chuva se infiltre e percole através do resíduo e/ou o resíduo esteja localizado em uma área exposta às águas que o atravessam, transportando o ácido ao meio ambiente.

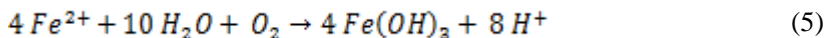
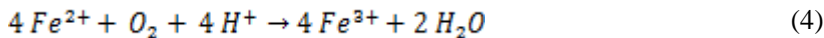
Embora a pirita seja mais amplamente citada nos estudos de DAM, vários outros sulfetos são frequentemente encontrados em rejeitos de mineração. Observa-se que esses minerais têm em comum, quando de sua oxidação, a produção de ácido sulfúrico.

Tomando como exemplo a pirita, o processo de geração de DAM pode ser representado de forma global e simplificado pela equação (1):



Na realidade, a oxidação da pirita é um processo que ocorre em vários estágios, alguns dos quais simultâneos, em função do tempo de exposição ao oxigênio atmosférico, dos processos microbiológicos e das condições predominantes no interior da pilha ou depósito de resíduos. As reações químicas associadas a estes estágios são comumente representadas pelas equações (2),(3),(4) e (5):





A oxidação direta da pirita pelo oxigênio e água ocorre segundo a equação (2). A velocidade dessa reação é dependente da superfície da pirita exposta ao oxigênio, da concentração de oxigênio no meio e da temperatura. Além do oxigênio, a oxidação da pirita pode se ocorrer pela presença do íon férrico ( $Fe^{3+}$ ) em solução (equação (3)). Esse processo é também denominado oxidação indireta. Segundo Singer e Stumm (1970), essa é uma reação rápida desde que exista íon férrico em concentração suficiente para que ela ocorra. À medida que este íon presente no sistema é consumido, a velocidade de oxidação decresce e passa a ser dependente da velocidade de produção desse íon, representada pela equação (4).

Segundo Apello e Postma (1994) a cinética da oxidação do íon ferroso ( $Fe^{2+}$ ) a férrico ( $Fe^{3+}$ ), representada pela equação (4), além de dependente do pH, é afetada também pela ação de microrganismos em especial as do tipo *Acidithiobacillus ferroxidans*. Para valores de pH acima de 4, a velocidade de oxidação do íon ferroso aumenta rapidamente com o aumento do pH. Entretanto, nestas condições o íon férrico não estará disponível para oxidação da pirita, tendendo a precipitar como hidróxido férrico (equação (5)). Para pH inferior a 4,5, a velocidade de oxidação do íon ferroso é mais lenta.

Os microrganismos *Acidithiobacillus ferroxidans* podem acelerar a produção de íon férrico num fator maior que  $10^6$  em relação aos sistemas puramente abióticos. Entretanto, em função do exposto acima, este efeito só é observado para baixos valores de pH (NORDSTROM, 1982).

De acordo com Vaz (2003), dois terços da malha hidrográfica da região de Criciúma estão comprometidos. Os rios da região apresentam valores de pH abaixo de 3 e elevados teores de sulfatos de ferro, além disso há locais assoreados pela deposição de finos e ultrafinos do carvão, com acentuada turbidez e concentrações de sólidos sedimentáveis.

Ainda segundo o autor supracitado, os rejeitos piritosos quando abandonados comprometem áreas superiores a 5.000 hectares na região carbonífera e a lixiviação destas pilhas contribui para a acidificação do solo e das águas superficiais. Na Figura 3 pode-se visualizar os impactos gerados pela DAM no rio Sangão (A) e os rejeitos oriundos da

mineração/beneficiamento do carvão expostos ao meio ambiente, ambos em Criciúma – SC(B). Ainda nesta figura vê-se uma lagoa formada pelo efluente ácido que escoa das pilhas de estéril de mineração de urânio na INB-Caldas-MG (C).

Figura 3: Impactos ambientais gerados pela DAM. (Rio Sangão em Criciúma (A), rejeitos oriundos da mineração/beneficiamento do carvão expostos ao meio ambiente em Criciúma (B), lagoa formada pelo efluente ácido que escoa das pilhas de estéril de mineração de urânio (C) em Caldas- MG)



Fonte: Do Autor

### 2.3.1 *Acidithiobacillus Ferroxidans*

O microrganismo *acidithiobacillus ferroxidans* foi descoberto em águas ácidas de minas de carvão em 1957 (RODRIGUES, 2001 e MURTA, 2005). TEIXEIRA et al. (2002) descrevem o microrganismo como uma espécie acidófila que apresenta como metabolismo central à oxidação de sulfetos metálicos, enxofre reduzido e íons ferrosos, como forma de obtenção de energia para o seu metabolismo. A *acidithiobacillus ferroxidans* é termófila, com temperatura ideal de proliferação em torno de 50°C. Ela é também uma bactéria gram-negativa, obrigatoriamente autotrófica e aeróbica. Estas bactérias são móveis e possuem flagelos polares. Com pH em torno de 3,5, as populações bacterianas acidófilas, começam a se multiplicar, catalisando a transformação de  $Fe^{+2}$  em  $Fe^{+3}$  e favorecendo um ciclo bastante rápido entre as equações 4 e 5, que se processa até a degradação total da pirita (PASTORE & MIOTO, 2000 e FAGUNDES, 2005). A presença destes microrganismos pode aumentar ou diminuir a velocidade das reações de oxidação e, conseqüentemente, elevar ou reduzir a taxa de geração ácida. SENGUPTA (1993) apresenta fatores adicionais que influenciam e determinam a atividade bacteriana e a taxa de geração ácida associada, nos casos em que a aceleração bacteriológica é significativa, como a energia de ativação bacteriológica, a densidade populacional bacteriana, a taxa de crescimento populacional, a concentração de nitrato, a concentração de amônia, o teor de dióxido de carbono e concentrações de inibidores bacteriológicos.

### 2.3.2 Tratamentos da Drenagem Ácida de Mineração

O tratamento de efluentes contaminados com metais pode ser feito através de processos que incluam neutralização, técnicas eletroquímicas, precipitação química, oxi-redução, processos de troca-iônica utilizando-se solventes orgânicos ou resinas sintéticas, carvão ativado e tecnologias com emprego de membranas (VOLESKY, 1988). De acordo com Gaikwad & Gupta (2008), os tratamentos da DAM podem ser divididos em duas grandes classes de metodologias:

- Tratamento passivo: reações naturais, químicas e biológicas, que ocorrem em um reator químico-microbiológico controlado.
- Tratamento ativo: adição mecânica de álcalis para aumentar o pH e precipitar os metais.

O tratamento típico é a neutralização da DAM com cal ou agentes similares, porém esse processo gera resíduos (lamas) provenientes da precipitação de hidróxidos dos metais (CAMPANER & SILVA, 2009; FENG, ALDRICH & TAN, 2000; JENKE & DIEBOLD, 1983). Segundo Neto *et al.*, (2005), o lodo resultante da neutralização da DAM é classificado conforme a NBR 10004/2004, como Resíduo Não Inerte – Classe II A. A sua disposição em aterros exige a impermeabilização com argila e geomembrana de polietileno de alta densidade, sistema de drenagem e tratamento dos efluentes e um programa de monitoramento com custos elevados como qualquer resíduo classe II A. Um tratamento alternativo é a precipitação seletiva, nesse processo controla-se o pH de forma a precipitar-se somente o metal desejado em cada faixa de pH. Os metais então podem ser recuperados e comercializados (WEI *et al.*, 2005).

Além dos tratamentos supracitados, outras técnicas têm sido estudadas para o tratamento de efluentes de uma forma geral: Gao *et al.* (1995) estudaram a remoção de zinco, cádmio, cobre e chumbo através de troca iônica, já Xie *et al.* (1996) aliaram a extração iônica a biossorção e trabalharam com metais como ouro, alumínio, cádmio, cobre, cromo, cobre, mercúrio, níquel, chumbo, selênio e zinco obtendo bons resultados com remoção superior a 85%. Utgikar *et al.* (2000) também pesquisaram a biossorção de zinco e cobre em concentrações de 700 mg.L<sup>-1</sup> e conseguiram captar 74 mg de metais.

Wei *et al.* (2005), Matlock *et al.* (2002) e Feng *et al.* (2000), estudaram com sucesso a precipitação de ferro, manganês e alumínio. Já Costa *et al.* (2009), utilizando resíduos da fabricação de vinho, removeram 91% de Fe, e 97% de Zn e Cu. Elliott, Ragusa, & Catcheside (1998), utilizando microrganismo sulfato redutor em um sistema de remediação de DAM, removeram 14% de sulfato.

Remoções acima de 85% para ferro, alumínio e níquel foram alcançadas por Bernier *et al.* (2005) com tratamento passivo. Zagury *et al.* (2006), utilizando tratamento passivo biológico, removeram 94% ou mais de ferro, manganês, cádmio, níquel e zinco. A utilização de algas como biomassa para adsorção de zinco, cobre e cádmio foi estudada por Rose *et al.* (1998) e os resultados obtidos variam de 60 a 85% de remoção dos metais. Chartrand *et al.* (2003) trabalharam com a remoção de ferro e cobre através de tratamento eletroquímico e obtiveram bons resultados, entre 80 e 90%, de capitação.

Outros métodos de tratamento foram estudados como adsorção (ERDEM *et al.*, 2004), tratamento anaeróbico e atividade microbiana (TSUKAMOTO, KILLION & MILLER, 2004), utilização de resíduo

orgânico (CHANG *et al.*, 2000), reator anaeróbico de fluxo (LA *et al.*, 2003), reator de leito fluidizado (UMITA, *et al.*, 1996) entre outros.

As tecnologias tradicionais para a remoção de metais pesados como precipitação química, troca iônica, membranas e extração por solvente, são normalmente muito caras (para alta eficiência) ou de baixa eficiência (CAYLLAHUA e TOREM, 2008). Zouboulis, Loukidou e Matis (2004) compilaram as vantagens e desvantagens das metodologias de tratamento de efluentes convencionais e os resultados são apresentados na Tabela 1.

Novas tecnologias que reduzam as concentrações de metais pesados do meio ambiente a níveis aceitáveis com custos acessíveis foram pesquisadas (CAYLLAHUA e TOREM, 2008). A busca por processos adsorptivos específicos para remoção de metais de efluentes de atividades de mineração tem sido feita objetivando de um lado a descontaminação do efluente a ser lançado no ambiente e, de outro lado, a recuperação desses metais (GARCIA Jr, 1997).

Tabela 1: Tecnologias convencionais para remoção de metais de efluentes

<b>Método</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
Precipitação Química	Simples; Relativamente Barato;	Dificuldade de separação; Disposição da lama resultante; Baixa Eficiência;
Tratamento eletroquímico	Recuperação do metal;	Altas concentrações de metais; Sensível a presença de compostos interferentes;
Osmose Reversa	Possível reciclagem do efluente;	Altas pressões; Alto custo; Saturação da membrana;
Extração iônica	Efetividade; Recuperação do metal;	Alto custo; Sensível a presença de partículas interferentes;
Adsorção	Adsorventes convencionais;	Baixa eficiência para alguns metais;

Fonte: (adaptado de ZOUBOULIS, LOUKIDOU e MATIS, 2004)

## 2.4 Contaminações de Solos

O conceito da proteção dos solos foi o último a ser abordado nas políticas ambientais dos países industrializados, bem após os problemas ambientais decorrentes da poluição das águas e da atmosfera terem sido tematizados e tratados.

O solo foi considerado por muito tempo um receptor ilimitado de substâncias nocivas descartáveis, como o lixo doméstico e os resíduos industriais, com base no suposto poder tampão e potencial de autodepuração, que leva ao saneamento dos impactos criados. Porém essa capacidade, como ficou comprovado posteriormente, foi superestimada e, somente a partir da década de 70, direcionada maior atenção a sua proteção. Dentro desse assunto, o conceito de "Áreas Contaminadas", como sendo um local cujo solo sofreu dano ambiental significativo que o impede de assumir suas funções naturais ou legalmente garantidas, é relativamente recente na política ambiental dos países desenvolvidos, o mesmo ocorrendo no Brasil.

Beaulieu (1998) descreve que o mundo industrializado começou a se conscientizar dos problemas causados pelas áreas contaminadas no final da década de 70 e início da década de 80, após a ocorrência de "casos espetaculares", como "Love Canal", nos Estados Unidos; "Lekkerkerk", na Holanda; e "Ville la Salle", no Canadá. Após esses eventos foram criadas políticas e legislações em vários países, províncias e estados.

Ao mesmo tempo, percebeu-se que o passivo ambiental é maior que o esperado, ameaçando exceder as previsões e as abrangências dos danos causados por ele. Na Alemanha, os custos ecológicos relacionados a problemas do solo foram calculados em cerca de US\$ 50 bilhões, sendo quase o dobro dos custos ecológicos relacionados à poluição das águas e do ar (US\$ 33 bilhões) – (DER SPIEGEL, 1993). Pelos cálculos da Comunidade Européia, foram identificadas cerca de 300.000 áreas contaminadas nos 12 países membros, estimando um total de 1.500.000 áreas potencialmente contaminadas (EEA, 1999).

A complexidade do problema exige sem dúvida uma atenção especial por parte das esferas política e administrativa. Uma pesquisa do Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento revelou que, apesar de 78% dos países consultados considerarem a contaminação do solo um problema sério, somente 28% dos países possuem regulamentos e procedimentos que tratam do assunto (BUTLER, 1996).

A conceituação do assunto "áreas contaminadas" representa o primeiro passo em direção à criação de estruturas políticas, legais e



institucionais e serve para a conscientização de toda a sociedade para que novas áreas contaminadas não sejam geradas.

Uma área contaminada pode ser definida como uma área, local ou terreno onde há comprovadamente poluição ou contaminação, causada pela introdução de quaisquer substâncias ou resíduos que nela tenham sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados de forma planejada, acidental ou até mesmo natural. Nessa área, os poluentes ou contaminantes podem concentrar-se em regiões subsuperficiais nos diferentes compartimentos do ambiente, por exemplo no solo, nos sedimentos, nas rochas, nos materiais utilizados para aterrar os terrenos, nas águas subterrâneas ou, de uma forma geral, nas zonas não saturada e saturada. Os poluentes ou contaminantes podem ser transportados a partir desses meios, propagando-se por diferentes vias, como, por exemplo, o ar, o próprio solo, as águas subterrâneas e superficiais, alterando suas características naturais ou qualidades e determinando impactos negativos e/ou riscos sobre os bens a proteger, localizados na própria área ou em seus arredores.

Segundo Sánchez (1998), na literatura especializada internacional e nacional são empregados vários termos que podem ser considerados sinônimos do termo "área contaminada", como, por exemplo, "sítio contaminado", "terrenos contaminados", "solos contaminados" e "solo poluído".

Outro termo normalmente encontrado na literatura especializada, principalmente quando se trata de áreas mineradas e de grandes obras civis, é o termo "área degradada". Sánchez (1998) diz ainda que dando enfoque ao compartimento solo, o termo "degradação" é o termo mais amplo e engloba o termo "poluição". Esse autor considera, por exemplo, que o termo "degradação do solo" significa a ocorrência de alterações negativas das suas propriedades físicas, tais como sua estrutura ou grau de compactidade, a perda de matéria devido à erosão e a alteração de características químicas devido a processos como a salinização, lixiviação, deposição ácida e a introdução de poluentes.

Dessa forma, pode-se definir uma área degradada como uma área onde ocorrem processos de alteração das propriedades físicas e/ou químicas de um ou mais compartimentos do meio ambiente. Portanto, uma área contaminada pode ser considerada um caso particular de uma área degradada, onde ocorrem alterações principalmente das propriedades químicas, ou seja, contaminação.

## 2.4.1 Fontes de Contaminação do Solo e das Águas Subterrâneas

As áreas contaminadas e os problemas gerados devido à existência destas podem ser originados a partir de uma enorme quantidade de tipos de fontes potenciais de contaminação, pois na maioria das atividades humanas são geradas substâncias, resíduos e/ou efluentes com potencial para contaminar os diferentes compartimentos do meio ambiente, destacando-se, neste estudo, o solo e as águas subterrâneas.

Fetter (1993) apresenta uma complementação do relatório do Congresso americano, "Protecting the Nation's Ground Water from Contamination, the Office of Technology Assessment (OTA)", de 1984, mostrando as fontes de contaminação das águas subterrâneas que podem ser consideradas também como fontes de contaminação do solo, classificadas em seis categorias:

- a primeira categoria é constituída por fontes projetadas para descarga de substâncias no subsolo, incluindo tanques sépticos e fossas negras (normalmente descarregam efluentes de origem doméstica, vários tipos de compostos orgânicos e inorgânicos); poços de injeção de substâncias perigosas, águas salgadas da exploração de petróleo, etc. (a contaminação das águas subterrâneas pode ocorrer devido à má construção do poço ou falhas de projeto); aplicação de efluentes municipais ou industriais no solo, lodos de tratamento de água utilizados como fertilizantes, resíduos oleosos de refinarias ("landfarming");

- na segunda categoria estão incluídas as fontes projetadas para armazenar, tratar e/ou dispor substâncias no solo, na qual estão incluídas as áreas de disposição de resíduos (aterros sanitários e industriais, lixões, botas-fora, etc.); lagoas de armazenamento e tratamento de vários tipos de efluentes industriais; depósitos ou pilhas de resíduos de mineração; tanques de armazenamento de substâncias, aéreos ou subterrâneos;

- na terceira categoria estão enquadradas as fontes projetadas para reter substâncias durante o seu transporte, como oleodutos, tubulações para o transporte de esgoto e efluentes industriais; transporte de substâncias químicas, como combustíveis por meio de caminhões e trens;

- na quarta categoria estão as fontes utilizadas para descarregar substâncias como consequência de atividades planejadas, na qual estão incluídas a irrigação ou fertirrigação de lavouras, aplicação de pesticidas e fertilizantes na lavoura; percolação de poluentes atmosféricos;

- a quinta categoria é constituída por fontes que funcionam como um caminho preferencial para que os contaminantes entrem em um aquífero, como, por exemplo, poços de produção de petróleo e poços de monitoramento com falhas de construção e projeto;
- na sexta categoria estão posicionadas as fontes naturais ou fenômenos naturais associados às atividades humanas, das quais pode-se citar a interação entre águas subterrâneas e superficiais contaminadas, a ocorrência natural de substâncias inorgânicas nas águas subterrâneas e a intrusão salina. A esta sexta categoria pode ser adicionada a contaminação do solo e das águas subterrâneas ocasionada pelos gases de processos produtivos, ou outras fontes de poluição atmosférica (por exemplo, veículos automotivos), quando estes, contendo substâncias perigosas de alta toxicidade, podem ser lançados à atmosfera e se infiltrarem no solo, carreados pelas águas de chuva.

#### **2.4.2 Problemas Gerados pela Presença das Áreas Contaminadas**

Vários são os problemas gerados pelas áreas contaminadas. SÁNCHEZ (1998) aponta quatro problemas principais: existência de riscos à segurança das pessoas e das propriedades, riscos à saúde pública e dos ecossistemas, restrições ao desenvolvimento urbano e redução do valor imobiliário das propriedades.

Um dos primeiros problemas a ser reconhecido como de grande importância é a contaminação das águas subterrâneas utilizadas para abastecimento público e domiciliar, além do comprometimento de aquíferos ou reservas importantes de águas subterrâneas. A literatura especializada em todo o mundo descreve inúmeros casos de contaminação das águas subterrâneas por diferentes tipos de fontes de contaminação.

Como consequência da presença de áreas contaminadas podem ser geradas condições favoráveis para o acúmulo de gases em residências, garagens e porões a partir de solos e águas subterrâneas contaminadas por substâncias voláteis originadas, por exemplo, de vazamentos de combustíveis ocorridos em postos de serviço ou pela produção de gases, como o metano, em áreas de disposição de resíduos urbanos.

Segundo SÁNCHEZ (1998), a existência de áreas contaminadas gera não somente problemas evidentes, com a ocorrência ou a possibilidade de explosões e incêndios, mas também ocasiona danos ou riscos à saúde das pessoas e ecossistemas, ocasionados por processos

que se manifestam, em sua maioria, a longo prazo, provocando: o aumento da incidência de doenças em pessoas expostas às substâncias químicas presentes em águas subterrâneas coletadas em poços; contato com a pele e ingestão de solos contaminados por crianças ou trabalhadores, inalação de vapores e consumo de alimentos contaminados (hortas irrigadas com águas contaminadas ou cultivadas em solo contaminado e animais contaminados).

A presença de uma área contaminada pode representar também a limitação dos usos possíveis do solo, induzindo restrições ao desenvolvimento urbano e problemas econômicos relativos ao valor dos imóveis.

## **2.5 Disposição de Resíduos Sólidos de Mineração**

Resíduos sólidos contendo sulfetos produzidos em instalações de mineração e beneficiamento, quando dispostos de forma inadequada podem gerar drenagens ácidas de mina. A prevenção, minimização e tratamento destas drenagens requer um sistema de gestão que estabeleça critérios para escolha do local e forma de disposição. Estes critérios são estabelecidos a partir da análise de fatores tais como o tipo de resíduo, suas características físicas, químicas e mineralógicas e seu potencial de geração de ácidos além de aspectos específicos da área de disposição (clima, geologia, distância em relação aos cursos d'água, etc). A análise destes fatores condiciona a necessidade da implantação de obras de engenharia para redução de percolado e estruturas de retenção de contaminantes que visam a proteção dos recursos hídricos na área do empreendimento (RITCEY, 1989).

### **2.5.1 Tipos de Resíduos**

Resíduos sólidos gerados das operações de lavra e processamento mineral podem ser classificados preliminarmente em estéreis e rejeitos. Estéreis são materiais de cobertura, camadas intermediárias ou circundantes do mineral de interesse, extraídos fisicamente através do uso de explosivos ou escavadeiras e muitas vezes dispostos em pilhas sem estruturas de contenção. As pilhas deste resíduo são, em geral, de granulometria bastante variada e, na ausência de compactação, apresentam elevada porosidade, o que facilita a penetração de oxigênio gasoso e águas pluviais em seu interior.

Rejeitos são resíduos sólidos resultantes das operações de beneficiamento e metalurgia extrativa. Uma vez que estas implicam em

cominuição e classificação do minério, os rejeitos apresentam distribuição granulométrica pouco dispersa e usualmente mais fina que os estéreis. São frequentemente depositados em áreas confinadas (barragens ou bacias) dotadas de estruturas de contenção.

O estéril das operações de lavra de minérios caso contenha sulfetos e seja submetido a condições de disposição inadequadas, pode ser potencialmente gerador de DAM.

### **2.5.2 Caracterização dos Resíduos**

A caracterização física, química, mineralógica e a identificação da potencial geração da drenagem ácida de resíduos de mineração são essenciais para gestão dos impactos ambientais da disposição. A determinação das propriedades físicas contribui para o estabelecimento de práticas adequadas de empilhamento tais como a definição da altura e inclinação dos taludes, além de medidas para a redução da erosão pela ação da água e do vento. Permite também definir as condições de uso dos resíduos em estruturas de contenção e, através de ensaios específicos, prever a permeabilidade das pilhas de resíduos às águas pluviais e aos contaminantes dissolvidos, o que é de particular importância para o desenvolvimento de projetos envolvendo a prevenção e controle da DAM.

A caracterização química de um resíduo é realizada através da determinação das concentrações analíticas de seus constituintes. Os resultados desta determinação podem auxiliar na tomada de decisão quanto a procedimentos especiais de disposição. Estes procedimentos podem ser impostos pela legislação aplicável à jurisdição onde está localizada a empresa e/ou pelas normas técnicas e práticas corporativas que ela adota (NBR 1328, 1993; NBR 1329, 1993).

Ensaio complementares de caracterização química podem ainda ser realizados de forma a avaliar a solubilização e transporte dos constituintes do resíduo, nas condições de disposição. Estes consistem na lixiviação dos resíduos e comparação de sua composição antes e após o ensaio. Detalhes acerca da metodologia destes e outros ensaios correlatos são apresentados em EPA, 1992 e em Yong *et al.*, 1992.

A caracterização mineralógica, por sua vez, permite determinar os minerais que constituem o resíduo e sua forma de ocorrência (formato da partícula, distribuição no sólido, etc). Estas informações, entre outras, contribuem para estabelecer hipóteses sobre os mecanismos de geração

e neutralização de ácido, o que auxilia na definição de estratégias de disposição.

A realização de ensaios de caracterização de resíduos com o fim específico de determinar o potencial de geração de drenagens ácidas não é, presentemente, prática amplamente disseminada no País. Algumas empresas de mineração realizam ensaios de previsão da ocorrência de DAM e adotam medidas preventivas, como parte de sua estratégia de gestão ambiental. Em países como o Canadá e em alguns estados dos EUA, testes de previsão da DAM foram incorporados aos processos de licenciamento de empreendimentos minerais (MEI/Canadá, 1997; CURTIS, 1999).

As condições naturais predominantes na região onde se localiza o depósito, tais como as formações geológicas subjacentes, clima e proximidade de corpos hídricos são também relevantes para a gestão da disposição dos resíduos, no que diz respeito à geração de DAM.

### **2.5.3 Aspectos Climáticos**

A água de chuva que não evapora nem escoar superficialmente, mas infiltra-se e percola através do resíduo, constitui-se no principal veículo de transporte de substâncias químicas para além da área de disposição. Particularmente nos climas úmidos, onde a precipitação anual excede os 600 mm, a quantificação da percolação e da subsequente formação do percolado é importante para a prevenção e mitigação da formação de drenagens ácidas. É a partir desses valores que devem ser dimensionadas as estruturas de retenção de contaminantes e as obras de engenharia que visam a redução da produção de percolado.

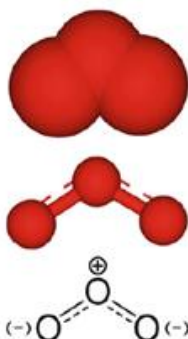
Nos climas semiáridos e áridos, particularmente em áreas onde a precipitação média anual é inferior a 250 mm, estes cuidados são usualmente menos importantes. É fundamental a realização de um balanço hídrico na área do empreendimento como parte integrante do projeto de disposição de resíduos.

## **2.6 Oxidação Química *In Situ* Utilizando Ozônio**

A oxidação química *in situ* utilizando ozônio envolve a introdução deste gás na subsuperfície para degradar, via de regra, contaminantes orgânicos prejudiciais à saúde humana. Ozônio ou trioxigênio é um oxidante forte, gás em condições atmosféricas, e alótropo triatômico (O<sub>3</sub>) do oxigênio, que possui menos estabilidade que

o diatômico  $O_2$ . A Figura 4 representa sua estrutura molecular. O ozônio pode reagir com compostos orgânicos por meio de duas vias reacionais predominantes: reação direta entre o ozônio e compostos orgânicos ou decomposição catalítica para formar radicais livres, que podem então reagir com os contaminantes orgânicos. A oxidação direta pode ocorrer na fase gasosa (REISEN e AREY, 2002) e na fase aquosa, por dissolução de ozônio na água (HOIGNÉ e BADER, 1983a, b; HOIGNÉ, *et al* , 1985). Reações envolvendo radicais livres podem ocorrer tanto na fase aquosa (LANGLAIS *et al.*, 1991) como na fase gasosa (CHOI, *et al.*, 2002; REISEN e AREY , 2002).

Figura 4: Estrutura molecular do ozônio.



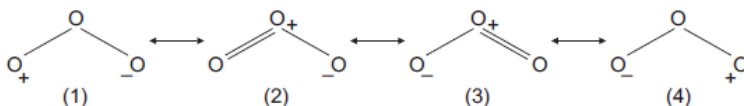
Fonte: Jeffrey L., *et al.*, 2011

O caráter fortemente oxidante da molécula de ozônio confere habilidade para reagir prontamente com grande variedade de grupos funcionais orgânicos e organometálicos, originando subprodutos de menor peso molecular, muitas vezes mais biodegradáveis que seus precursores. Sua presença pode remover substâncias responsáveis pela cor, gosto e odor, além de microrganismos resistentes a outras técnicas de desinfecção e traços de metais de transição (MAUSTELLER, 1989). Além disso, o ozônio pode reagir ambas as fases aquosa e gasosa. Como as reações podem ocorrer em duas fases, assim como através de processos de reação direta e radicais livres, a química de ozônio é complexa. Isto cria uma variedade de diferentes vias de reação, através da qual um contaminante orgânico pode ser degradado. Como resultado, o ozônio tem aplicabilidade a uma vasta gama de contaminantes.

(STAEHELIN, *et al*, 1984; TOMIYASU, *et al*, 1985 ; LANGLAIS, *et al*, 1991)

A estrutura química do ozônio possui quatro modos de ressonância, representados na Figura 5, sendo os componentes (1) e (4) os principais contribuintes para seu comportamento altamente reativo, em razão da tendência eletrofilica do átomo de oxigênio terminal com apenas seis elétrons. A reação ocorre mediante a quebra de ligações  $\pi$  carbono-carbono e subsequente transferência dos elétrons liberados nesse processo para o átomo de oxigênio deficiente (EVANS, 1972).

Figura 5: Representação das estruturas de ressonância da molécula de ozônio.



Fonte: Evans (1972).

As propriedades físicas e químicas do gás ozônio (Tabela 2) controlam a sua transferência e transporte de massa. O limite de solubilidade teórica do ozônio na água é dependente tanto da temperatura como da concentração de ozônio na fase gasosa. A solubilidade em água aumenta com concentrações mais elevadas de ozônio na fase gasosa e diminui com o aumento da temperatura. As concentrações de ozônio nunca alcançam o limite de solubilidade na fase aquosa, devido a reações de decomposição na água, especialmente sob condições alcalinas (LANGLAIS, *et al*, 1991). Em sistemas ambientais envolvendo solos e lençol freático, onde minerais catalíticos e compostos orgânicos reagem com o ozônio, as reações de decomposição são mais rápidas.



Tabela 2: Algumas propriedades físicas e químicas do ozônio.

<b>Propriedade</b>	<b>Valor</b>	
Massa Molar (g.mol <sup>-1</sup> )	48	
Forma Física <sup>a</sup>	Gás incolor	
Massa Específica <sup>a</sup> (g.L <sup>-1</sup> )	2,106	
<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Constante de Henry(atm.m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>Solubilidade limite na água<sup>a</sup>, sendo o gás constituído de 5% em massa de ozônio em oxigênio puro(mg.L<sup>-1</sup>)</b>
0	35	46,3
5	44,8	36,2
10	57,4	28,3
15	75,6	21,5
20	93,4	17,4
25	118	13,7
30	149,5	10,9
35	186,8	8,69

<sup>a</sup>condições padrão de temperatura e pressão 273,15K e 100.000 Pa

Fonte: Jeffrey L., *et al.*, 2011

Dentre os desinfetantes alternativos ao cloro, o ozônio tornou-se notório nas últimas décadas em função da implementação de padrões cada vez mais restritivos em relação aos subprodutos da cloração e por sua elevada efetividade mesmo na inativação de microrganismos patogênicos de difícil extinção.

Devido a esta diversidade de mecanismos de reação, o ozônio pode degradar uma grande quantidade de contaminantes orgânicos. Como o ozônio é um gás nas condições normais de temperatura e pressão, pode ser entregue diretamente na zona vadosa. Isto representa uma vantagem sobre os oxidantes que atuam em fase líquida, pois neste caso existe uma limitação na capacidade de atingir o contato com os contaminantes em meios porosos insaturados. O ozônio também pode ser entregue diretamente para a zona saturada através de poços de aspersão. Desta maneira o sucesso do tratamento de contaminantes é uma função do contato efetivo entre oxidante e o meio saturado do subsolo, o que representa um desafio devido a distribuição complexa do gás com as tecnologias típicas de aspersão *in situ* (HULING e PIVETZ ,

2006). Este tipo de injeção do ozônio em solos nitidamente serve para a oxidação de contaminantes voláteis sendo que aplicações que visam esterilização microbiológica em meio porosos utilizando este gás não foram estudadas. Para o caso em que o objetivo é a oxidação de contaminantes uma vantagem é que o subproduto da decomposição do ozônio é o oxigênio, que é um importante receptor de elétrons utilizados em processos de biodegradação aeróbica. (FOGEL e KERFOOT , 2004; AHN, *et al*, 2005; JUNG *et al*, 2008). Portanto o ozônio, para degradação microbiológica, pode ser um excelente esterilizante e ao mesmo tempo um fornecedor de oxigênio para manutenção do metabolismo microbiológico.

No entanto, a oxidação química *in situ* utilizando ozônio possui limitações. O ozônio é muito instável para ser fabricado, armazenado ou transportado para um sítio de aplicação, por isso deve ser gerado no local e injetado no subsolo imediatamente após a geração. O método mais comum usado para produzir grandes quantidades de ozônio é o método de descarga de corona, onde o ozônio é produzido a partir de um fluxo de ar ou oxigênio puro que atravessa duas placas carregadas eletricamente. Oxigênio gasoso puro também pode ser gerado no local a partir do ar.

A diluição do ozônio com o próprio ar, utilizando um compressor, pode ser usada para aumentar a vazão de injeção na subsuperfície. Assim, os custos associados com reagentes na oxidação química *in situ* utilizando ozônio são tipicamente mínimos. Em vez disso, os principais custos associados com o oxidante são os equipamentos e energia elétrica necessária para sua geração (HULING e PIVETZ, 2006). Outra característica da oxidação química *in situ* utilizando ozônio que pode representar uma limitação é o requisito para a geração deste gás no local. Grandes geradores de ozônio comerciais ainda são limitados em potência, produzindo, no máximo 50 kg de ozônio por dia.

Embora múltiplos geradores possam ser empregues para gerar mais oxidante, a capacidade de dose de grandes massas de oxidante no subsolo durante períodos de tempo curtos é menor com o ozônio do que com outros oxidantes utilizados na oxidação química *in situ*. Assim, os locais que necessitam de doses maiores do oxidante irão exigir durações mais longas de injeção, o que pode afetar a rentabilidade do ozônio. Durações de aplicação variam tipicamente de 3 a 18 meses, dependendo do nível de características específicas de contaminação e local. No entanto, o fato de que a injeção de ozônio é conduzida ao longo de um período de tempo, oferece diversas vantagens. A capacidade de

concentrar os esforços de injeção em pontos críticos que surgem ao longo do tempo de tratamento pode ajudar a superar os desafios na caracterização de distribuições de contaminantes antes do tratamento. Além disso, através da manutenção de condições de oxidação agressivas durante um período mais longo, contaminantes de difícil degradação podem ser destruídos mais facilmente pelo ozônio se comparado a outros oxidantes.

A oxidação química *in situ* utilizando ozônio é, portanto uma tecnologia de recuperação eficaz se definida corretamente para as condições do local. O tratamento eficaz da subsuperfície está ligado a um contato efetivo entre o oxidante e o contaminante. Como em outras tecnologias de remediação *in situ*, a distribuição eficaz do ozônio é uma forte função de permeabilidade e heterogeneidade, o que pode prejudicar o contato efetivo. Isto é especialmente verdade na zona saturada, onde o ozônio é injetado na água subterrânea, que é particularmente sensível a variações nas condições do subsolo. Sítios que são heterogêneos ou dominados por baixa permeabilidade terão uma distribuição de ozônio mais irregular do que aqueles que são altamente permeáveis e homogêneos. A distribuição de ozônio irregular pode levar a resultados mais variáveis. Outra consideração é a compatibilidade do ozônio com o meio. À semelhança de outros oxidantes, o ozônio pode reagir com substâncias que não são alvo do tratamento em meios porosos (por exemplo, a matéria orgânica natural, que pode afetar a sua estabilidade e transporte no subsolo). Se o lençol freático tem alta demanda de oxidante, a eficiência de oxidação de contaminantes pode ser baixa por causa de reações paralelas improdutivas. A eficiência das reações de oxidação química *in situ* será maior e mais rentável em locais onde a água subterrânea tem moderada a baixa demanda de oxidante.

### **2.6.1 Reações em Fase Gasosa**

Uma vez que o ozônio em estado gasoso é levado à região subterrânea, as reações podem ocorrer tanto nas fases gasosa quanto aquosa. Alguns autores avaliaram reações de ozônio em fase gasosa, neste contexto de tratamento de *in situ* (LUSTER-TEASLEY, *et al*, 2009; HSU e MASTEN, 2001). Eles verificaram que o pH do solo e o teor de umidade influenciam na eficácia da oxidação dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos em solos não saturados. Em solos secos, com o aumento do pH, a remoção aumenta, e a remoção de

pireno foi mais lenta em solos úmidos, com a eficiência diminuindo à medida que o teor de umidade aumenta.

Evidências adicionais da importância de reações em fase gasosa com ozônio na oxidação química *in situ* existem nos dados de Choi, *et al.* (2000), Dunn e Lunn (2002), Goi e Trapido (2004) e Jung, *et al.* (2004), que observaram a redução na degradação do contaminante com o aumento do teor de umidade. De fato, com o incremento do conteúdo de água ocorre a redução do contato gás-sólido entre os contaminantes não-voláteis e o ozônio e também promove o consumo do ozônio pela fase aquosa.

Reações em fase aquosa são importantes na oxidação química *in situ* utilizando ozônio, especialmente quando aplicados à zona saturada. Quando o ozônio em fase gasosa está em contato com a água no subsolo, o processo de transferência de massa ocorre, movendo-se a massa de ozônio da fase gasosa para a fase aquosa. Este processo que será descrito com maior detalhe na seção 2.9, é conduzido pela diferença de concentração de ozônio nas duas fases tentando alcançar o equilíbrio. No entanto, como o ozônio é altamente reativo em sistemas aquosos, este equilíbrio nunca é atingido. Processos de decomposição exercem uma constante procura para o oxidante e os parâmetros químicos que dirigem estes processos de decomposição, tais como pH, temperatura, e reagentes orgânicos e inorgânicos, determinam a concentração de equilíbrio do ozônio em água. Em princípio, o ozônio pode reagir com esses compostos através da reação direta ou via radicais livres. Ambos os mecanismos de reação são importantes em sistemas aquosos, mas, dependendo das condições e dos contaminantes, um dos dois mecanismos pode ser dominante.

### **2.6.2 Cinética da Reação do Ozônio com Contaminantes**

Dado o forte potencial de oxidação do ozônio e das espécies de oxigênio reativas que podem ser derivadas a partir da sua decomposição, há um grande número de reações químicas com contaminantes orgânicos, e lençóis freáticos que são termodinamicamente favoráveis. No entanto, a eficácia global da oxidação por ozônio é altamente dependente das cinéticas de reação. Reações de oxidação direta entre o ozônio e um substrato orgânico, em particular, têm geralmente a característica de ser uma cinética de reação de segunda ordem. As constantes cinéticas de reações de muitos compostos orgânicos específicos com ozônio já foram determinadas. Por exemplo, Hoigné e Bader (1983 a,b) relataram constantes de velocidade de reação para

muitos compostos orgânicos e inorgânicos com ozônio em fase aquosa (Tabela 3).

Tabela 3: Constantes de velocidade de reação para alguns compostos orgânicos, obtidas nas condições normais de temperatura e pressão.

<b>Contaminante</b>	<b>Coefficiente cinético de reação com Ozônio (<math>\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}</math>)</b>	<b>Fonte (Referência)</b>
Nitrobenzeno	0,09	Hoigné e Bader (1983a)
Clorobenzeno	0,75	
Benzeno	2	
Tolueno	14	
Fenol	1.300	
Naftaleno	3.000	
Tricloroeteno	17	
Anilina	90	Hoigné e Bader (1983b)
n-Cresol	12-30	
2-Clorofenol	1,1	
4-Clorofenol	600	
Nitrofenol	<50	

Além destas reações que ocorrem de maneira direta, existem ainda as que ocorrem via radicais livres. Estes (derivados da decomposição do ozônio), especialmente radicais hidroxila, também obedecem a uma cinética de reação de segunda ordem. No entanto esta via pode ser complexa devido à formação das reações de propagação de radicais livres, bem como a formação de diferentes espécies de radicais e intermediários de reação. Neste sistema de tratamento oxidativo, radicais livres e outros intermediários de reação podem surgir e ter curta duração, assim muitas vezes não são identificados ou quantificados, tendo uma influência significativa sobre a reação. Assim, uma modelagem sob estas condições é dificultada.

Outra consideração é que na prática os sistemas não são ideais (puramente um contaminante), e abrangem misturas complexas de diferentes materiais, como por exemplo: matéria orgânica natural, minerais inorgânicos e outros componentes, que podem reagir com o ozônio, tornando a cinética mais complexa. Estes vários componentes competem pelo ozônio e os seus radicais livres de modo que não é possível prever facilmente a remoção de contaminantes com base somente na cinética. Em vez disso, os modelos cinéticos devem considerar tipicamente múltiplas reações simultâneas com estes vários

componentes, a fim de prever de forma eficaz concentrações de ozônio e a degradação de contaminantes (CHOI *et al.*, 2002; SHIN *et al.*, 2004).

Devido à complexidade destas cinéticas, modelos empíricos simplificados são frequentemente utilizados, fazendo com dados experimentais aproximações para cinética de primeira ordem para qualquer decomposição de ozônio ou degradação de contaminante.

A temperatura também pode afetar a eficácia da oxidação química *in situ* ao utilizar ozônio. Em geral, a cinética da reação aumenta com a temperatura. Este incremento pode ter como vantagem a oxidação de contaminantes, mas as reações não produtivas, como a autodecomposição, podem ser aceleradas, caracterizando uma desvantagem.

Embora as temperaturas no subsolo possam ser consideradas constantes, há circunstâncias em que pode ocorrer um aumento significativo de temperatura durante a ozonização devido a reações exotérmicas associadas com o oxidante. Por exemplo, Dunn e Lunn (2002) observaram a progressão de uma frente de temperatura através de uma coluna unidimensional (1-D), contendo solo seco, com temperaturas atingindo 200°C, em grande parte, atribuído à oxidação da matéria orgânica natural. Em solos úmidos, esta frente temperatura foi menor, com aumentos de cerca de 10°C, o que indica que a umidade do solo atenua o potencial de aumento da temperatura.

Assim, em configurações geológicas subsuperficiais, é muito menos provável que um grande aumento de temperatura possa ocorrer. Quando isso ocorre, Dunn e Lunn (2002) observaram maior eficácia na remoção do contaminante.

## **2.7 Interações na Subsuperfície Relativas à Oxidação Química *In Situ* Utilizando Ozônio**

Enquanto a reação química do ozônio é complexa até mesmo em sistemas aquosos simples ou em sistemas de fase gasosa, essa complexidade é agravada pelas interações do ozônio com sólidos e lençóis freáticos. Estas interações podem ter implicações importantes para a eficácia e eficiência da oxidação química *in situ* usando ozônio. Algumas interações podem ser produtivas, tais como catálise, para formar radicais livres, ao passo que outras podem não ser produtivas, tal como o consumo do oxidante por espécies não alvo. Esses fenômenos são brevemente descritos nas seções 2.8.1 e 2.8.2.

### 2.7.1 Influência dos Óxidos Metálicos

Vários autores têm relatado a degradação de contaminantes em solos comparando a sistemas que envolvem meios laboratoriais limpos, tais como esferas de vidro e sílica pura (CHOI, *et al*, 2002; JUNG, *et al.*, 2004). Algumas destas experiências envolveram pré-tratamento a alta temperatura para eliminar a matéria orgânica natural e assegurar que ela não influencie no papel de consumir ozônio. Isto indicou uma forte evidência de que a presença de minerais no solo, que ocorrem naturalmente, proporcionam um mecanismo para a degradação de contaminantes. Vários estudos em fase gasosa da catálise do ozônio fornecem evidências para esta validação. Andreozzi, *et al.*, (1996) e Naydenov e Mehandjiev (1993) investigaram a degradação por ozônio de contaminantes orgânicos suportados em dióxido de manganês. Óxidos de manganês são minerais onipresentes no solo, de modo que invariavelmente estão disponíveis para catálise do ozônio durante a oxidação química *in situ*. No entanto, nenhum destes autores identificou as espécies reativas envolvidas nestes sistemas de oxidação, de modo que não é claro se o domínio é da oxidação direta com ozônio ou alguma forma de mecanismo via radical livre.

### 2.7.2 Influência da Matéria Orgânica Natural

O ozônio é também conhecido por interagir com a matéria orgânica natural. Neste caso as reações ocorrem predominantemente do ozônio proveniente da fase gasosa. Hsu e Masten (2001) relataram que a matéria orgânica natural necessita uma grande demanda de ozônio, retardando o seu transporte através de meios porosos saturados. Eles relataram que cerca de 5,4 miligramas de ozônio foram consumidos por miligrama de matéria orgânica natural. Isto tem implicações na eficácia da remediação via oxidação química *in situ*.

Kainulainen, *et al.*, (1994) observaram que camadas de substâncias orgânicas foram extensivamente degradadas pelo ozônio em componentes menores. Por exemplo, o tamanho molecular médio de substâncias orgânicas foi reduzido em uma ordem de grandeza depois da ozonização.

Embora o aumento da demanda de ozônio possa impactar a eficiência da reação, esta degradação da matéria orgânica pode ser vantajosa para o tratamento de contaminantes. Componentes de substâncias húmicas podem ficar sorvidos disponibilizando

contaminantes hidrofóbicos para a oxidação, levando a uma maior eficácia global do tratamento. Além disso, pode haver vantagem para a oxidação de matéria orgânica natural em termos de tratamento de contaminantes. Ohlenbusch, *et al.*, (1998) também observou que os produtos de degradação das substâncias húmicas oxidadas por ozônio foram mais biodegradáveis que as substâncias orgânicas naturais, possivelmente criando um substrato capaz de promover a biodegradação.

Assim, a oxidação da matéria orgânica natural pode ser uma desvantagem à medida que é necessário mais ozônio para o tratamento de meios ricos em matéria orgânica natural e uma vantagem por promover outros mecanismos de reação e de degradação capazes de destruir contaminantes.

## **2.8 Interações Relativas ao Transporte de Ozônio**

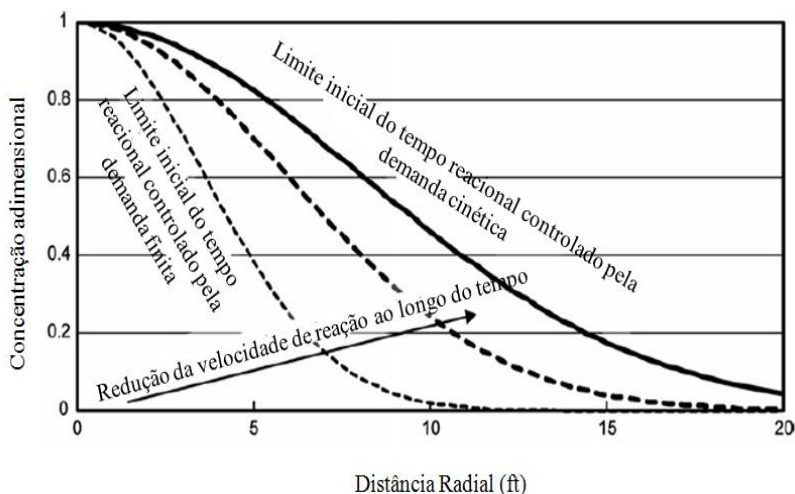
O ozônio ao ser inserido na subsuperfície interage com uma vasta gama de componentes presentes nesta região. A seguir serão reportadas algumas características e fatores que influenciam no transporte do ozônio.

### **2.8.1 Características Reacionais do Ozônio na Região Subterrânea**

Em geral, há duas características reacionais comumente observadas no regime transiente que afetam o transporte de ozônio. A primeira é um mecanismo de "demanda finita", que é relativa à diminuição do consumo de ozônio com o tempo; a segunda é um mecanismo de longo prazo: a "demanda cinética". Isto é resultado do consumo de ozônio via reações catalíticas. A matéria orgânica natural e os contaminantes orgânicos e inorgânicos são associados com a demanda finita. Água e óxidos metálicos são reagentes que controlam o termo de longo prazo ("demanda cinética"). A implicação do mecanismo de "demanda finita" é que exposições ao ozônio alteram o comportamento do avanço que, gradualmente, alcança distâncias maiores através de meios porosos. Ao longo do tempo, a demanda se torna nula próxima do ponto de injeção (LIM, *et al.*, 2002). Este efeito é ilustrado conceitualmente na Figura 6 utilizando-se um modelo de análise de 2-D de transporte de ozônio radial descrito por Clayton (1998b).



Figura 6: Ilustração conceitual do aumento do raio de influência do ozônio ao longo do tempo, resultante do esgotamento gradual da demanda finita. Em última análise, o raio de influência do ozônio é controlado pela limitação imposta pela demanda cinética, que é persistente.



Fonte: Adaptado de Clayton (1998b).

O mecanismo de "demanda cinética" provoca uma demanda de ozônio em longo prazo resultante da decomposição catalítica que persiste ao longo do tempo (LIM, *et al.*, 2002; SHIN, *et al.*, 2004) e, finalmente, controla o transporte de ozônio no limite final da oxidação. Ambos estes mecanismos foram caracterizados usando solo em testes laboratoriais de coluna e seguidos de simulação para avaliar o transporte de ozônio em condições de campo (SHIN, *et al.*, 2004). A injeção de ozônio no domínio do modelo envolveu uma disposição de cinco poços de injeção e extração com espaçamentos de 1 e 2 metros. Usando as mesmas taxas de injeção, as simulações previram a oxidação completa de tricloroetileno (TCE) e matéria inorgânica do solo dentro de 23-28 h de injeção de ozônio para a configuração de 1 metro de espaçamento. Com espaços de 2 metros apenas 80% de remoção foi possível após 1600 h. Este resultado foi atribuído à catálise de ozônio ("demanda cinética") e seu efeito sobre a limitação de transporte de ozônio.

As interações entre os componentes responsáveis pelas demandas finitas e cinéticas podem causar efeitos de combinação. Por exemplo, um aumento no conteúdo de água do meio poroso pode limitar

o contato entre o ozônio e outras espécies reativas incrementando a velocidade e distância de transporte de ozônio, devido à baixa saturação do ar (CHOI, *et al.*, 2002). No entanto, alto conteúdo de água no meio poroso pode promover a transferência de massa de ozônio para a fase aquosa, que pode esgotar as concentrações da fase de gasosa e reduzir as distâncias de transporte do ozônio (SUNG e HUANG, 2002).

## **2.8.2 Condições Subsuperficiais que Afetam o Transporte do Ozônio**

As reações químicas e o transporte do ozônio são afetados por vários parâmetros em ambas as zonas insaturadas e saturadas. Parâmetros que afetam a velocidade da reação que envolvem o ozônio incluem principalmente o teor de água, pH, quantidade de matéria orgânica, concentrações e características de contaminantes, metais e espécies inorgânicas reativas e suas concentrações. Além disso, características hidrogeológicas e litológicas de meios porosos contribuem significativamente para processos de transporte do gás. A compreensão destas influências no transporte de ozônio é importante para a concepção de sistemas de entrega de ozônio.

### **2.8.2.1 Conteúdo de Água no Meio Poroso**

O conteúdo de água no meio poroso afeta o transporte do ozônio no subsolo de várias maneiras. A presença de água no espaço de poro reduz a saturação do ar, e, portanto, aumenta a velocidade de ozônio injetado (CLAYTON, 1998b; CHOI *et al.*, 2002). O teor de água elevado (saturação do ar reduzida) também reduz o contato gás-sólido e fornece uma limitação para a transferência de massa do ozônio, e, portanto, o contato com as espécies reativas associadas com as superfícies sólidas (matéria orgânica, óxidos metálicos, contaminantes) pode se tornar menos disponível para a reação (CHOI, *et al.*, 2002; JUNG, *et al.*, 2004).

A decomposição do ozônio é muito mais rápida na fase aquosa do que na fase gasosa, devido à forte reação catalisada pelo íon hidróxido. Por exemplo, a semi-vida típica do ozônio na fase gasosa e aquosa (pH= 7; 20°C) é de 3 dias e 20 min, respectivamente. Estes valores baseiam-se na única decomposição térmica; nenhum efeito de parede, umidade, carga orgânica, ou outros efeitos catalíticos são considerados. Outras espécies químicas dissolvidas, como cálcio e manganês, também podem reagir com o ozônio. Portanto, este gás

dissolvendo-se na fase aquosa pode sofrer uma decomposição catalítica, diminuindo seu transporte.

Assumindo que o contaminante alvo é solúvel e predominantemente encontrado na fase aquosa, o conteúdo de água desempenha um importante papel em assegurar o contato entre o ozônio e o contaminante.

Por outro lado, assumindo que o contaminante alvo é associado com o material da fase sólida, o teor de água pode limitar o contato entre o ozônio e o contaminante. Por exemplo, foi observada redução na eficácia do tratamento de contaminantes como petróleo bruto à medida que o teor de umidade do solo é incrementado (DUNN e LUNN, 2002; GOI e TRAPIDO, 2004; ZHANG *et al.*, 2005; O'MAHONY *et al.*, 2006). No geral, um teor de água ótimo no meio poroso depende de condições específicas do local.

### **2.8.2.2 Conteúdo de Matéria Orgânica Natural**

A oxidação da matéria orgânica natural pelo ozônio na zona insaturada limita as distâncias de transporte subsuperficial deste gás (HSU e MASTEN, 2001; CHOI, *et al.*, 2002; LIM *et al.*, 2002; JUNG, *et al.*, 2004; ZHANG, *et al.*, 2005). Hsu e Masten (2001) mediram uma demanda de 5,4 miligramas de ozônio para oxidar cada miligrama de matéria orgânica. Esta cinética de oxidação da matéria orgânica foi determinada como sendo de segunda ordem, de primeira ordem para cada reagente. Estudos com coluna mostraram uma redução de 30% de matéria orgânica como resultado da injeção de ozônio (SHIN *et al.*, 2004). Isto indica que a demanda total deste gás inclui a oxidação parcial do conteúdo de matéria orgânica no solo. Solos que são altamente orgânicos ou possuem água subterrânea são susceptíveis a inviabilidade técnica e econômica da oxidação química *in situ* usando ozônio. Intervalos de injeção e prazos mais longos de tratamento podem ser necessários para superar a alta demanda de ozônio em locais com grande quantidade de matéria orgânica.

### **2.8.2.3 Concentrações de Contaminante**

As altas concentrações de contaminantes podem limitar o transporte de ozônio, devido à demanda exercida pelas reações (CHOI, *et al.*, 2002; ZHANG, *et al.*, 2005). Neste caso, é importante para o planejamento e estratégia, que geralmente consiste em diminuir a

distância entre pontos de aplicação e aumentar o tempo de injeção. Uma redução no transporte de ozônio foi medida durante a ozonização de diesel em solos (1500 miligramas por quilograma) (CHOI, *et al.*, 2002) e também com concentrações relativamente baixas de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (50 mg/kg) (ZHANG, *et al.*, 2005). Estes resultados demonstram que meios porosos altamente contaminados exigem um período de tempo mais longo do que a ozonização em solos levemente contaminados para alcançar o objetivo do tratamento.

#### **2.8.2.4 Óxidos Metálicos e Outros Minerais**

Minerais, especialmente óxidos de ferro e manganês, reagem com o ozônio no transporte subsuperficial e limitam o alcance deste gás. (LIN e GUROL, 1998; JUNG, *et al.*, 2004; SHIN, *et al.*, 2004). Espécies minerais reagem com ozônio em reações não-catalíticas (compostos sulfídicos) e exercem uma "demanda finita". Óxidos de ferro e manganês parecem ser de natureza catalítica e podem exercer uma "demanda cinética" para o ozônio. Em alguns estudos, óxidos metálicos agem como catalisadores de ozônio e resultam na oxidação mais rápida do contaminante, sugerindo que o aumento da formação de radicais livres melhora a degradação do contaminante (NAYDENOV e MEHANDJIEV, 1993; ANDREOZZI, *et al.*, 1996; CHOI, *et al.*, 2002; JUNG, *et al.*, 2004). No entanto, sítios contaminados que contêm grande conteúdo de minerais de ferro e manganês ou alta quantidade de minerais reduzidos podem enfrentar desafios para alcançar o contato suficiente do ozônio devido a estes consumidores potenciais de oxidante.

#### **2.8.2.5 Transporte na Zona Vadosa**

O transporte na zona vadosa de gases injetados (principalmente de ar) foi avaliado no contexto de *bioventing* (LEESON e HINCHEE, 1996a, b). Na zona vadosa o par gás/solo está interligado dentro da estrutura subsuperficial de poros, e o fluxo de gás está ligado ao gradiente de pressão. O fluxo de gás na zona vadosa é muito mais controlável do que o fluxo de líquidos e representa uma vantagem no tratamento *in situ* utilizando ozônio. No entanto, o transporte na zona vadosa deste gás injetado com ar está fortemente limitado pelas reações que o ozônio é suscetível. Em geral, o transporte e reação deste gás na zona vadosa envolve a perda do ozônio gasoso com o tempo e a distância para a interface de transferência de massa e as reações em fase

aquosa e gasosa (CLAYTON, 2000a). Os dois fatores dominantes que limitam o transporte de ozônio são: (1) as taxas de reação do ozônio nas fases gasosa e aquosa e (2) as taxas de transferência de massa na interface.

### **2.8.2.6 Transporte na Zona Saturada**

*Air sparging* ou aspersão de ar (AHFELD, *et al.*, 1994; HEIN, *et al.*, 1997; JOHNSON, 1998; BROOKS, *et al.*, 1999) é uma tecnologia que foi rigorosamente investigada e compartilha semelhanças com o que pode ser chamado de “*ozone sparging*”, ou aspersão de ozônio. Essa similaridade entre as técnicas fornece uma visão do transporte de massa e os mecanismos de transferência de massa da aspersão de ozônio, que não foi rigorosamente investigado em sistemas subsuperficiais. O processo de injeção de ozônio na subsuperfície que envolve a transferência de massa de ozônio determina o sucesso ou fracasso do processo de tratamento.

## **2.9 Aspersão de Ozônio (*Ozone Sparging*)**

A injeção de ozônio na zona saturada é realizada utilizando poços de aspersão em que ar ou oxigênio puro contendo ozônio é injetado sob pressão. A aspersão de ozônio na subsuperfície é análoga a técnica de *air sparging*; assim, é razoável assumir que os processos de transporte e distribuição associados com o ar são aplicáveis ao ozônio (HULING e PIVETZ, 2006). Dado o número limitado de estudos sobre o transporte deste gás no subsolo, uma análise crítica da técnica de aspersão de ar pode ser usada para ajudar a avaliar o transporte de ozônio na zona saturada.

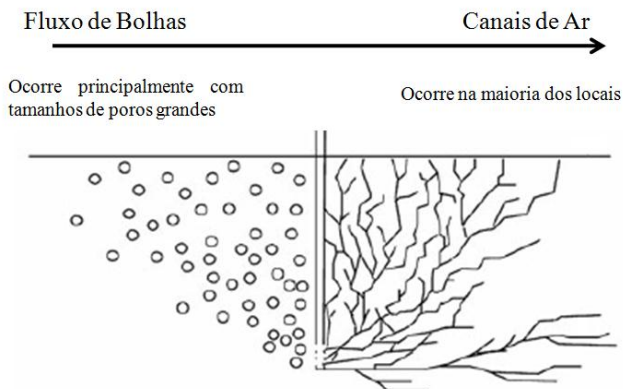
Em geral, a técnica de *air sparging* não resulta numa distribuição uniforme do ar que se estende radialmente a partir do poço de injeção. Em vez disso, a distribuição de ar é não uniforme e altamente controlada pela heterogeneidade subsuperficial, variação nas características estruturais do poro e tamanho de partículas do subsolo (DAHMANI, *et al.*, 1994; CLAYTON, 1998a; BROOKS, *et al.*, 1999; ELDER e BENSON, 1999; CHAO, *et al.*, 2008). O transporte de gás durante a aspersão de ar pode ocorrer por três processos diferentes: fluxo contínuo de gás em meios porosos parcialmente saturados, fluxo de gás em canais de ar discretos parcialmente saturados, e bolhas de gás.

Em meios porosos com grandes tamanhos de partículas, que resulta em grandes dimensões dos poros, bolhas de ar podem mover-se para cima pela flutuação porque a força de impulsão de uma bolha discreta pode exceder a pressão capilar do ar de entrada (DAHMANI, *et al.*, 1994; CLAYTON, 1998a). Fluxo de bolhas só ocorre em meios de formações grosseiras, com pressões muito baixas de ar na entrada. Dahmani, *et al.* (1994) observaram, em um estudo de laboratório que, quando o tamanho de partícula é superior a 4 milímetros consistente com o tamanho de uma areia grossa, há formação de bolhas. No entanto, quando o tamanho de partícula foi reduzido para 0,75 mm, não foi observado formação de bolhas nos canais de escoamento.

Nos meios extremamente grosseiros, onde bolhas se formam, as implicações para o transporte e eficiência de cobertura do oxidante são muito diferentes. As bolhas migram para cima e para fora num padrão em forma de cone em meio homogêneo grosseiro, resultando em níveis mais elevados de contato com os materiais do aquífero (CHAO *et al.*, 2008). No entanto, onde o fluxo de bolhas ocorre, há formação de bolhas maiores coalescendo das pequenas bolhas e, eventualmente, o fluxo de gás em canais de ar é limitado lateralmente e verticalmente.

Em granulometrias intermediárias e distribuições de tamanho de poros que são típicas da maioria dos locais, é esperado que o fluxo de ar ocorra num número limitado de canais de ar. As diferenças entre o fluxo de bolhas e o fluxo por canal de ar são conceitualmente ilustradas na Figura 7, que mostra uma representação simplificada da subsuperfície considerando ausente a heterogeneidade. Atualmente, uma investigação em escala de campo que demonstre o transporte por bolhas lateralmente não existe.

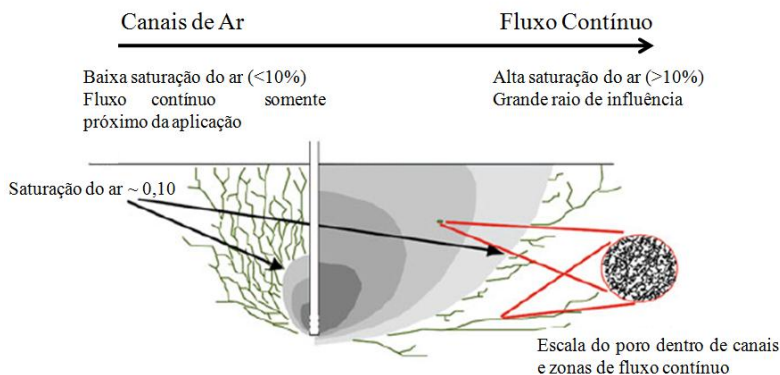
Figura 7: Diferenças entre o fluxo de bolhas e por canais de ar



Fonte: Adaptado de JEFFREY L., *et al.*, 2011

Num sistema ideal, como ilustrado na Figura 7, os canais de ar formam uma rede interligada em forma de V (ELDER e BENSON, 1999; CHAO, *et al.*, 2008). No entanto, o transporte de gás (ar injetado ou ozônio) na zona saturada da maioria dos locais é caracterizado como um sistema de transporte não-ideal, onde a distribuição é heterogênea, dificultando a caracterização (AHFELD, *et al.*, 1994; Hein, *et al.*, 1997). Uma vez que o fluxo por canais de ar é esperado à medida que se tem menores tamanhos de partícula, este regime é previsivelmente dominante na maioria dos locais onde é realizada a aspersão de ar ou ozônio. (HULING e PIVETZ, 2006). Clayton (1998a) mostrou que a saturação de ar medida em campo, quando é baixa (<10%), é consistente com a formação de canais discretos. Clayton e Nelson (1995) descreveram a medição de saturação do gás no subsolo em campo e o ozônio dissolvido durante a aspersão de ozônio e descobriram que saturações de ar e concentrações de ozônio dissolvido foram elevados após 20 minutos do início da aspersão. Clayton e Nelson (1995) sugeriram que isso resultou da penetração maior do ar com pressões mais elevadas antes do avanço do gás ao lençol freático. Eles, bem como Johnson *et al.* (2001), e outros autores sugeriram que uma aspersão pulsada é geralmente benéfica para maior alcance do oxidante.

Figura 8: Idealização dos regimes de canais de ar e fluxo contínuo



Fonte: Adaptado de Jeffrey L., *et al.*, (2011)

Em um estudo de campo com areia fina e uniforme Clayton (1998a) mostrou que a pressão de injeção de ar necessária para propagar o fluxo de ar subsuperficial está acima da pressão capilar do ar de entrada e que uma região de fluxo de ar uniforme e elevada saturação de ar desenvolve o oposto a uma rede de canais discretos. Isto é mostrado conceitualmente na Figura 8, a qual é uma representação simplificada de uma subsuperfície sem heterogeneidade.

Na presença de heterogeneidade subsuperficial, seria de esperar que as diferenças nas propriedades do meio poroso levariam a formação de caminhos preferenciais, resultantes da limitação da continuidade do fluxo em regiões com características heterogêneas. Clayton (1998a) encontrou que medidas de campo e laboratoriais da saturação de ar para as condições de fluxo contínuo eram muito mais elevadas (<10-30%) consistente com a formação de uma região de saturação do ar relativamente mais uniforme ao contrário de canais de ar discretos, separados por regiões completamente saturadas por água. Em campo, saturações de ar em torno de 30% foram medidas em areia fina a uma distância de até 7 metros a partir do ponto de injeção. Este resultado implica que, enquanto o fluxo de ar por meio de canais seja controlado pela heterogeneidade, a aspersão de ozônio pode ser mais eficiente em locais de partículas finas, pois a saturação de ar mais elevada resultará numa maior transferência de massa do ozônio e de contato mais uniforme deste oxidante com contaminantes. No entanto, em lugares



onde a permeabilidade é baixa, geralmente locais argilosos, a aspersão de ozônio é dificultada, e muitas vezes impraticável.

Na realidade, a heterogeneidade subsuperficial irá controlar fortemente a distribuição gasosa. O raio de influência neste contexto não é uniforme ou radialmente simétrico em torno de um ponto de injeção. Além disso, para o fluxo por canais de ar, que é mais típico, canais de ar distribuídos de forma heterogênea deixam grandes volumes de água entre os canais de ar não alcançados pela remoção (*air stripping*) e mecanismos de transferência de massa (AHFELD, *et al.*, 1994). Dadas as similaridades entre a aspersão de ar e de ozônio, é razoável supor que o tratamento oxidativo também não é uniforme entre os poços de aspersão do ozônio. Medidas de ozônio dissolvido efetuadas por Clayton e Nelson (1995) em água subterrânea não indicaram um padrão espacial uniforme. Em geral, o raio de influência do ozônio na água subterrânea durante a aspersão *in situ* não é bem documentado ou bem compreendido.

### **2.9.1 Transferência de Massa do Ozônio e Reação**

Geralmente assume-se que a transferência de massa do ozônio e compostos orgânicos voláteis entre as fases aquosa e gasosa ocorre por difusão na interface gás-água. O espaçamento entre os canais de ar, na escala de poro (fluxo contínuo) ou na escala macro (canais de ar), define o comprimento do caminho de difusão para a transferência de massa, que controla a taxa de transferência. Esta transferência quando ocorre da fase gasosa para a fase aquosa tem como força motriz as diferenças de concentração de ozônio entre as fases. Como é de se esperar, a transferência de massa do ozônio da fase de gasosa para fase aquosa aumenta com a maior concentração de ozônio na fase gasosa e com menor concentração na fase aquosa. Onde há a canalização de ar, a remoção de voláteis por *air sparging* ocorre mais rapidamente em regiões próximas dos canais de ar do que nas regiões saturadas de água entre os canais (JOHNSON, 1998). É razoável supor que a oxidação de contaminantes ocorre por mecanismos de transferência de massa semelhantes: (1) a difusão e a volatilização de contaminantes para dentro dos canais de ar / ozônio, onde ocorrem as reações de oxidação em fase gasosa e (2) a difusão do ozônio na fase aquosa onde reações de oxidação ocorrem com os contaminantes.

A complexidade dos processos de transporte e de transferência de massa do borbulhamento de gás sob a maioria, se não todos, dos

ambientes subsuperficiais torna a previsão da eficácia da aspersão direta de ozônio na zona saturada desafiadora. Em um estudo, a volatilização do contaminante durante o *air sparging* foi limitado a uma zona localizada na proximidade de um canal de gás, e a concentração de compostos orgânicos voláteis, fora da zona de transferência de massa permaneceu relativamente constante (BRAIDA e ONG, 2001). Este resultado foi atribuído a limitações de difusão que são afetados pela difusividade do contaminante, o tamanho de partícula, e a uniformidade do material. Foi relatado que a constante da lei de Henry e o fluxo de ozônio através do canal de ar tem pouco impacto. Em contraste, no que diz respeito à transferência de massa de oxigênio em sistemas de *air sparging*, o fluxo de ar e constantes da lei de Henry foram relatados como tendo um efeito significativo (CHAO, *et al.*, 2008). Nestes casos, não é claro até que ponto a extensão de canais de gás variam com o fluxo do mesmo. A quantidade de canais teria um impacto na transferência de massa global. Dada a taxa de reação rápida do ozônio na fase aquosa e um tempo limitado de difusão, é pouco provável que o ozônio se difundiria a distâncias significativas fora desta região de fluxo (canal de ozônio).

A velocidade de reação do ozônio é um fator primordial que controla o transporte subterrâneo deste oxidante. A taxa de decomposição aquosa do ozônio tem sido mostrada como uma função do pH, assim como concentrações de óxidos metálicos, contaminantes e matéria orgânica natural (LANGLAIS, *et al.*, 1991; CHOI, *et al.*, 2002; LIM, *et al.*, 2002). Com o aumento destas quantidades, a reação de consumo de ozônio é incrementada, diminuindo as distâncias de transporte, ou raio de influência.

## **2.10 Modelagem da Oxidação Química *In Situ* Utilizando Ozônio**

A modelagem da oxidação química *in situ* usando ozônio oferece a vantagem de permitir a previsão da eficácia deste oxidante e otimização do projeto antes da execução da ozonização em campo. No entanto, esta modelagem é um desafio, porque os modelos baseados em dados de campo são limitados, a busca por dados adicionais pode ser dispendiosa e muitas hipóteses simplificadoras devem ser feitas, as quais podem introduzir incerteza aos resultados. Assim, a modelagem da injeção de ozônio não é amplamente realizada e avaliada. No entanto, vários estudos têm feito previsões de transporte de ozônio e remediação utilizando métodos analíticos e numéricos. A maioria destes têm-se centrado sobre o transporte do ozônio e tratamento em sistemas simples,

especialmente com pequena saturação de água, como podem ser encontrado na zona vadosa (insaturada) (CLAYTON, 1998b; HSU e MASTEN, 2001; KIM e CHOI, 2002; SUNG e HUANG, 2002; SHIN, *et al.*, 2004). No entanto, vários autores analisaram os sistemas mais complicados, lidando com a transferência de massa do ozônio a partir da fase gasosa para a fase aquosa, assim como reações de ambas as fases, o que pode ser mais representativo da aspensão de ozônio no lençol freático (CLAYTON, 1998b; SUNG e HUANG, 2002).

A Tabela 4 apresenta uma série de modelos propostos por vários autores para o transporte reativo do ozônio e os processos por eles considerados. Estes estudos fornecem informações úteis sobre os aspectos da oxidação química *in situ*, especialmente o comportamento de transporte do ozônio. Por exemplo, muitos desses estudos têm sido observados, e confirmaram com validação experimental, que a matéria orgânica natural e os minerais do solo retardam o transporte do ozônio significativamente devido ao consumo deste oxidante com fases reativas (HSU e MASTEN, 2001; KIM e CHOI, 2002; SHIN, *et al.*, 2004).

Assim, o ponto de espaçamento de injeção é uma consideração importante do projeto, pois as propriedades do meio determinam as distâncias de transporte eficazes que podem ser alcançados.

Outros autores também exploraram a influência da transferência de massa de ozônio na fase aquosa sobre o transporte de ozônio, que tem implicações importantes para o tratamento de sistemas na zona saturada (CLAYTON, 1998b; KIM e CHOI, 2002; SUNG e HUANG, 2002). No entanto, todos estes modelos consideraram apenas uma única fase móvel (gás), na maioria dos casos, eles assumem como sendo os contaminantes imóveis (não voláteis) e concentram esforços em sistemas teóricos.

Tabela 4: Estudos que abordaram a modelagem matemática da oxidação química *in situ* utilizando ozônio.

<b>Estudo</b>	<b>Domínio</b>	<b>Tipo de modelo</b>	<b>Processos Incluídos</b>	<b>Resultados</b>
Clayton (1998b)	2D	Análítico	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Fluxo radial do gás a partir do ponto de injeção;</li> <li>-Decaimento de primeira ordem para o ozônio;</li> </ul>	Modelo simples pode oferecer previsão conservadora do raio de influência do ozônio
	1D	Numérico	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Advecção em fase gasosa do ozônio e contaminantes voláteis;</li> <li>-Limitação da taxa de transferência de massa entre as fases gasosa e aquosa para contaminante e ozônio;</li> <li>-Limitação da taxa de desorção do contaminante no solo;</li> <li>-Reação de segunda ordem entre o ozônio e contaminantes nas fases gasosa e aquosa;</li> </ul>	Modelo teórico de transporte de ozônio através de um canal de gás 1-D com contaminantes voláteis ou semi-voláteis. Inicialmente, a reação próxima do ponto de injeção limita a distribuição, mas o transporte de ozônio aumenta com o tempo à medida que os substratos reativos são esgotados. No entanto, as reações de decomposição, provavelmente, fornecem um limite máximo para o transporte de ozônio. Uma quantidade de contaminante volátil escapou do tratamento com emissões evasivas
			-Advecção em fase gasosa do ozônio somente incluindo fluxo de gás	Modelo limitado a contaminantes imóveis. Não houve diferença

Hsu e Masten (2001)	1D	Numérico	<p>compressível</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-Contaminante assumido como imóvel;</li> <li>- Reação de segunda ordem entre ozônio, contaminantes e matéria orgânica;</li> <li>-Fases foram agrupadas</li> <li>-Reações do contaminante e matéria orgânica modeladas como ocorrendo sequencialmente ou simultaneamente</li> </ul>	<p>significativa no transporte de ozônio entre os modelos de reação sequenciais ou simultâneos, já que a demanda causada pelo contaminante é menor em comparação com a demanda causada pela matéria orgânica.</p> <p>Matéria orgânica retarda significativamente o transporte do ozônio</p>
Kim e Choi (2002)	1D	Numérico	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Advecção e dispersão em fase gasosa somente para o ozônio</li> <li>-Contaminante assumido imóvel;</li> <li>-Reação de segunda ordem entre ozônio, contaminante e matéria orgânica;</li> <li>-Autodecomposição de primeira ordem do ozônio;</li> <li>-Transferência de massa do ozônio para fase aquosa utilizando três abordagens: modelo de equilíbrio,</li> </ul>	<p>A concentração de ozônio no estado estacionário após o avanço foi bem prevista por todas as três abordagens, mas tempos de avanço foram superestimados.</p> <p>A abordagem de equilíbrio foi sensível a Lei de Henry constante, enquanto a abordagem limitação da taxa de absorção foi sensível ao coeficiente global de transferência de massa. O modelo de fases agrupadas* previu atingir o estado estacionário mais rapidamente do</p>

<p>que as outras duas abordagens, devido à suposição de contato total, com as espécies reativas.</p>	<p>modelo de limitação da taxa de absorção, e modelo de fases agrupadas*</p>			
<p>Estimativa de parâmetros do modelo por meio de resultados experimentais e simulação 3-D ilustrando que a matéria orgânica, a autodecomposição e o material inorgânico retardam significativamente o transporte do ozônio. Mostraram que uma diminuição de duas vezes no espaçamento dos pontos de injeção resulta numa diminuição de 1.000 vezes no tempo de tratamento para remover um contaminante imóvel</p>	<p>-Advecção e dispersão em fase gasosa somente para o ozônio -Contaminante assumido imóvel -Reação de segunda ordem entre ozônio, contaminante e matéria orgânica Autodecomposição de primeira ordem do ozônio -Fases foram agrupadas;*</p>	<p>Numérico</p>	<p>1D e 3D</p>	<p>Shin, <i>et al</i>(2004)</p>

Sung e Huang (2002)	1D	Numérico	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Advecção e dispersão em fase gasosa somente para o ozônio;</li> <li>-Contaminante assumido imóvel</li> <li>-Reação de segunda ordem com o contaminante em fase aquosa;</li> <li>-Limitação da taxa de transferência de massa do ozônio para a fase aquosa;</li> <li>-Aprimoramento da transferência de massa devido as reações na camada aquosa;</li> <li>- Limitação da taxa de desorção do contaminante para a fase aquosa;</li> </ul>	<p>Modelo teórico do transporte do ozônio e degradação do contaminante não-volátil em um solo úmido insaturado. Reações concorrentes com matriz não foram consideradas. Encontraram os números de Peclet e Stanton têm efeitos significativos sobre o comportamento de transporte de ozônio em uma coluna 1-D.</p>
---------------------	----	----------	--	--

\*Fases agrupadas indicam que a reação nas fases gasosa ou líquida no solo não foram separadas, mas tratadas como únicas com uma constante de velocidade de reação empírica.

## 2.11 Permeabilidade do Estéril de Mineração à Mistura Ar-Ozônio

A permeabilidade do estéril à gases, que neste trabalho será denominada  $K_{perm}$  é um dos parâmetros físicos que determina o fluxo gasoso no solo. Do ponto de vista ambiental, esta medida de permeação tem sido utilizada na modelagem e na otimização de sistemas de extração de vapor para limpeza de solos contaminados com compostos orgânicos voláteis (POULSEN, *et al.*,1996; MOLDRUP, *et al.*,1998; KAWAMOTO, *et al.*,2006), bem como em estudos relacionados ao transporte, à perda e à emissão de gases com efeito estufa.

As medidas de permeabilidade são fortemente dependentes da estrutura do solo (TULI, *et al.*, 2005; IVERSEN, *et al.*,2001), particularmente em relação ao tamanho e à continuidade dos macroporos, justificando sua utilização na estimativa do espaço poroso que contribui para a transmissão de ar e água no solo. Apesar da elevada variabilidade espacial (POULSEN, *et al.*,2001), a permeabilidade pode discriminar os efeitos de diferentes práticas de manejo na estrutura do solo (FISH e KOPPI, 1994). Blackwell, *et al.*,(1990) e Groenevelt, *et al.*,(1984) integraram a permeabilidade e a porosidade ocupada com ar para quantificar modificações funcionais no sistema poroso decorrentes do manejo do solo e da atividade biológica. Sweeney, *et al.*,(2006) e Vogeler, *et al.*,(2006) utilizaram a permeabilidade para avaliar os efeitos da compactação pelo tráfego de máquinas. Aspectos funcionais da macroporosidade, bem como a continuidade e a tortuosidade dos poros, têm sido descritos por propriedades relacionadas ao fluxo de gases no solo, incluindo a permeabilidade (BALL, 1981; ROSEMBERG e MCCOY, 1990). Outros estudos têm utilizado este parâmetro para estimar a condutividade hidráulica do solo saturado e a difusividade do ar no solo, considerando que as medidas de permeabilidade são mais simples, rápidas e menos sujeitas a erros experimentais. (MOLDRUP, *et al.*,1999; IVERSEN, *et al.*, 2001; WELLS, *et al.*,2006).

Com relação com a oxidação química *in situ*, dentre as condições físicas da pilha de estéril ou solo contaminado a permeabilidade tem destaque por ser um indicativo da efetividade da oxidação. A Tabela 5 apresenta a relação entre esta propriedade e a oxidação química.



Tabela 5: Efeitos da permeabilidade do solo na oxidação química *in situ*.

Permeabilidade ( $m^2$ )	Efetividade da oxidação química
$K_{Perm} > 10^{-14}$	Efetivo para geralmente efetivo
$10^{-14} > K_{Perm} > 10^{-15}$	Possivelmente efetivo. Necessário levantar mais informações
$K_{Perm} < 10^{-15}$	Pouco efetivo para não efetivo

Fonte: Adaptado de USEPA (2004)

Corey (1986) e Iversen, *et al.*, (2001) relatam diferentes estudos e os respectivos métodos e equipamentos necessários para obter a permeabilidade. Entretanto, a maioria desses métodos requer o uso de instrumentos de medida de elevado custo e métodos complexos. Alguns autores sugerem a medida da permeabilidade por meio do estudo do fluxo do ar em equilíbrio dinâmico, o que adiciona dificuldade e complexidade à medida. Kirkham (1946) propôs um método mais simples, baseado no decréscimo da pressão de ar num reservatório em função do tempo. Esse método foi utilizado por Whelan, *et al.*, (1995), em amostras de solo, e por McKenzie e Dexter (1996) para a determinação da permeabilidade em agregados. McKenzie e Dexter (1996) efetuaram a medida também em amostras indeformadas e verificaram que a permeabilidade nessas amostras era maior do que aquela obtida em agregados individuais, aparentemente devido a caminhos preferenciais para o fluxo de gases entre os agregados que compõem a estrutura do solo na amostra. Método similar foi utilizado por Li *et al.* (2004) para medir a permeabilidade em amostras de asfalto. Nos trabalhos de Kirkham (1946), McKenzie e Dexter (1996) e Li, *et al.*, (2003), o decréscimo de pressão foi medido utilizando um manômetro de água.

## 2.12 Considerações Sobre o Presente Estudo

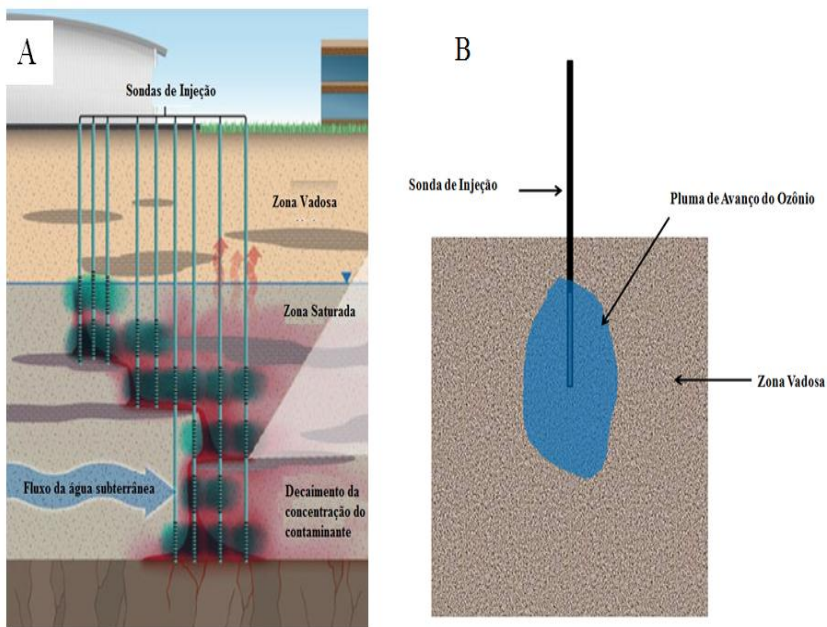
A proposta desta pesquisa é determinar o raio de influência do ozônio em pilhas de estéril de mineração. Esta determinação é parte dos esforços em minimizar a geração de DAM nas pilhas de bota-fora por meio da eliminação dos microrganismos catalisadores das reações que geram ácido sulfúrico a partir dos minerais sulfetados. Trata-se de um procedimento inovador de tratamento com ozônio por injeção do gás na massa de resíduos, de forma a eliminar o *Acidithiobacillus ferrooxidans*.

Por outro lado, a oxidação por ozônio na presença de água pode desencadear a solubilização do ferro da pirita e sua oxidação. A pesquisa deve, portanto estabelecer a aplicação do ozônio para resultar na mais significativa minimização da geração de drenagem ácida. Desta maneira o presente estudo busca a modelagem da dispersão do ozônio em fase gasosa em pilhas de estéril de mineração a fim de domínio tecnológico para um novo tipo de tratamento preventivo da geração de DAM.

Como se trata de um procedimento inovador, a literatura não reporta este tipo específico de tratamento. No entanto, de maneira análoga, existem diversos estudos em que os esforços se concentram na remediação de solos contaminados. Por esta razão, para facilitar a semelhança entre o que já existe e o que é proposto deve-se entender como contaminante o microrganismo que acelera a geração de DAM.

A seguir será realizada a descrição da oxidação química *in situ* que é focada em sistemas cujo objetivo é a remediação de solos contaminados. Neste caso há uma preocupação com a região que contém água subterrânea, já que o alastramento de contaminantes/poluentes se dá nesta região. Para a abordagem do presente trabalho esta região é desconsiderada já que pilhas de estéril de mineração compreendem a zona vadosa ilustrada na Figura 9B. Este é o local de interesse deste trabalho, pois a aplicação de ozônio visa à eliminação microbiológica na região onde o microrganismo “ataca” o mineral. Depois da ocorrência de intempéries o efluente ácido já é formado e carregado para a região subterrânea ou escoar para regiões fluviais. Assim a prevenção de formação de DAM não é mais necessária, uma vez que ela já existe, restando somente ações contingenciais.

Figura 9: Comparação entre os sistemas de oxidação química *in situ* para o tratamento convencional de contaminantes no subsolo (A) e para o presente trabalho de inativação microbiológica na zona vadosa (B).



Fonte: Jeffrey L., *et al.*, (2011) (A) e do autor (B)



### 3 MATERIAL E MÉTODOS

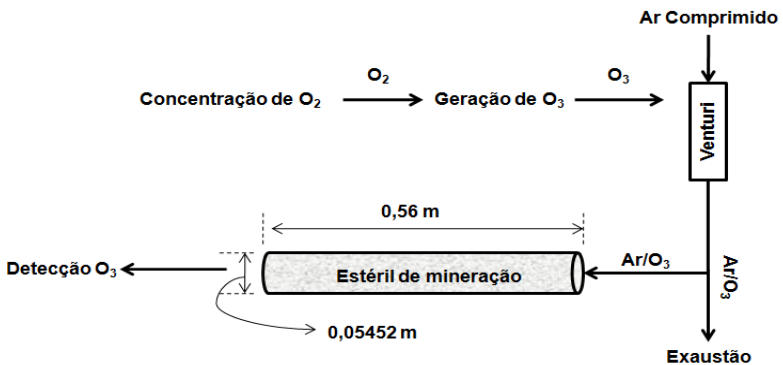
Neste trabalho foram realizados dois experimentos base para cada estéril de mineração (Carvão:Criciúma-SC e Urânio:Caldas-MG). Cada etapa consistiu em validar experimentalmente o modelo que representa o fenômeno. No primeiro, em escala de bancada, procurou-se utilizando uma coluna empacotada com estéreis de mineração, obter os parâmetros para construção do modelo/experimento com uma pilha-piloto do mesmo material. O segundo consistiu em analisar a injeção de ozônio em uma pilha-piloto de cada estéril avaliado na coluna. Assumiu-se que as condições do estéril utilizado na coluna foram idênticas às da pilha. Para isto, a umidade foi igual nos dois experimentos. Este é um dado importante, pois o conteúdo de água bloqueia a zona vadosa e pode interagir com o ozônio, dificultando o transporte. Assim, os mesmos parâmetros de transporte foram utilizados para os dois sistemas.

Juntamente com estas avaliações, foram realizadas medidas de permeabilidade e porosidade no experimento com coluna. Outra etapa consistiu em determinar a cinética da autodecomposição do ozônio. As próximas seções descrevem estes experimentos.

#### 3.1 Experimento com Coluna de Estéril de Mineração de Carvão

A Figura 10 ilustra o conceito do experimento realizado com coluna empacotada com estéril de mineração.

Figura 10: Experimento com coluna preenchida com estéril de mineração



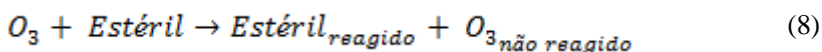
Fonte: Do autor

Ozônio foi produzido a partir de um fluxo de oxigênio recebendo descarga Corona utilizando um gerador de ozônio modelo BRO3-PLUS2.1 da marca *Brasil Ozônio*. Ar comprimido foi adicionado por meio de um injetor tipo Venturi. A mistura gasosa (ar+O<sub>3</sub>) foi ajustada na entrada com a concentração de ozônio de 0,00021 mol.m<sup>-3</sup>. Uma grande quantidade excedente desta mistura advinda do excesso de ar foi descartada para longe do ensaio por meio de tubulação de derivação, evitando interferência no sensor de detecção do ozônio. Este desvio foi necessário, pois a vazão de ar, na prática, é elevada. Neste caso a vazão deve ser baixa para que o controle sobre o experimento seja maior, dadas as proporções da coluna. A pressão na entrada, por ter sido relativamente pequena, foi medida com manômetro de água em U e se manteve constante em 150 Pa. A concentração de ozônio na saída foi monitorada por um sensor eletroquímico posicionado na extremidade final da coluna.

Para caracterização da coluna foram realizadas medidas de porosidade e permeabilidade. A porosidade foi determinada por inserção de etanol na coluna para determinar o volume ocupado pelos espaços vazios. A permeabilidade foi medida pelo método da pressão decrescente (PIRES A.S.,2009). Este método é detalhado no item 3.9. O modelo foi construído em geometria cilíndrica axissimétrica. De acordo com a literatura, em todo o leito, diante do número de fatores que podem contribuir para o consumo do ozônio, pode-se considerar que ocorrem duas reações principais de primeira ordem, sendo a primeira de autodecomposição do ozônio e a segunda relativa às interações entre a matriz porosa e o gás (WON-TAE SHINA,2004). Assim neste trabalho sugere-se que:



$$R_1 = -k_1 \cdot [O_3] \quad (7)$$



$$R_2 = -k_2 \cdot \frac{m_\varepsilon}{V} \cdot [O_3] \quad (9)$$

Onde  $R_1$  e  $R_2$  são as cinéticas das respectivas equações (6) e (8) ( $\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ ). O valor de  $k_1$  se refere ao coeficiente cinético da autodecomposição do ozônio ( $\text{s}^{-1}$ ) que foi determinado em experimento paralelo descrito na seção 3.7. O valor de  $k_2$  ( $\text{m}^3.\text{kg}_{\text{estéril}}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) foi resultado da própria validação experimental, sendo  $m_e$ ,  $V$  e  $[O_3]$  a massa de estéril de mineração (kg), o volume ocupado pelo estéril ( $\text{m}^3$ ) e a concentração de ozônio ( $\text{mol.m}^{-3}$ ) respectivamente.

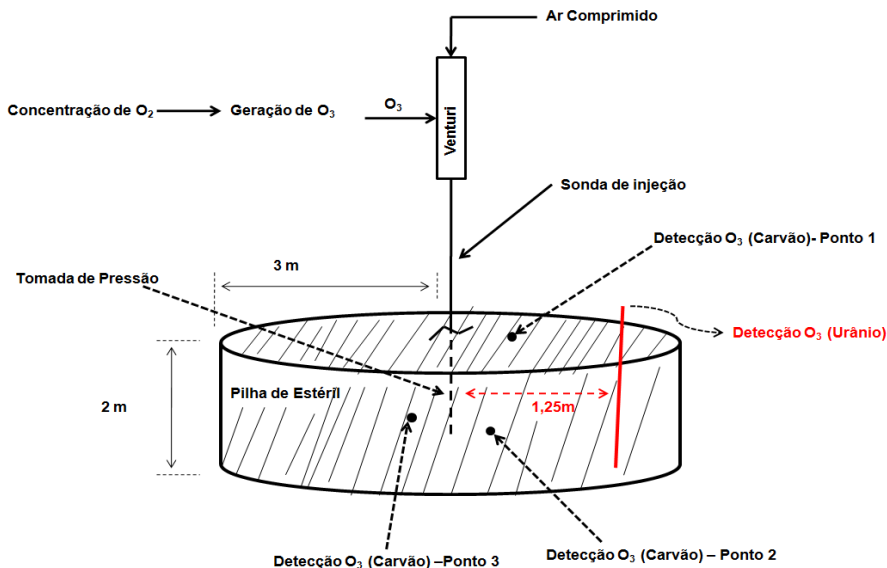
### **3.2 Experimento com Coluna de Estéril de Mineração de Urânio**

O experimento com o material de Caldas-MG foi realizado de maneira análoga ao descrito na seção anterior. Uma diferença é que o sensor utilizado para medir o ozônio neste experimento foi de maior faixa de detecção. Isto está descrito na seção 3.8. Ainda nesta etapa foi avaliada a influência da umidade do material (em dois níveis) no valor do coeficiente cinético relativo à interação ozônio-estéril ( $k_2$ ).

### **3.3 Experimento com Pilha-Piloto de Estéril de Mineração de Carvão**

A Figura 11 ilustra o conceito experimental criado para investigar o raio de influência do ozônio em pilha de estéril de mineração de carvão e urânio.

Figura 11: Experimento com pilha-piloto de estéril de mineração de carvão e urânio



Fonte: Do autor

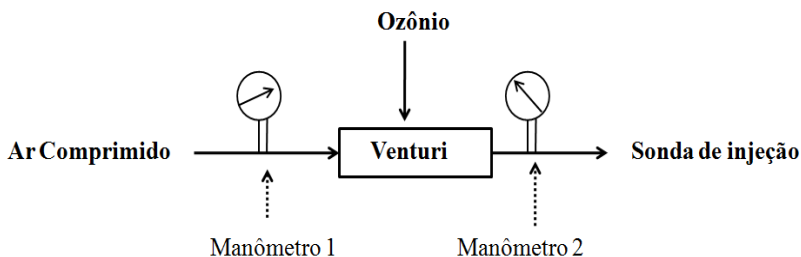
Neste experimento ar comprimido foi inserido em um dispositivo do tipo Venturi, onde em outra extremidade fez-se a entrada do ozônio. Esta mistura gasosa (Ar/Ozônio) foi inserida na pilha de estéril por meio de sonda de aplicação confeccionada para este fim. A descrição desta sonda e o método para determinação da pressão na interface gás-solo na sub-superfície no contorno de entrada são apresentados respectivamente nas seções 3.5 e 3.3.1. A concentração do ozônio foi monitorada em três pontos de diferentes distâncias radiais (em relação à posição da sonda) e profundidades, como mostrado na Figura 11. Estes pontos foram denominados: Ponto 1 (0,5 m distância; 0,2 m profundidade); Ponto 2 (0,5 m distância; 0,3 m profundidade); e Ponto 3 (0,4 m distância; 0,24 m profundidade). Analogamente ao experimento com a coluna, realizou-se um procedimento computacional onde o problema foi modelado para simular as condições reais.



### 3.3.1 Determinação da Pressão no Contorno de Entrada para o Experimento com Pilhas de Estéreis

Como comentado na seção 3.3 o ozônio foi inserido utilizando um Venturi (específico pra gases). Neste dispositivo, o ar em movimento constante dentro de um duto uniforme comprime-se momentaneamente ao encontrar uma zona de estreitamento diminuindo sua pressão. Neste ponto gera-se um vácuo capaz de fazer a sucção do ozônio, embora este gás seja oferecido pelo equipamento gerador com pressão positiva. Um esquema explicativo é ilustrado na Figura 12.

Figura 12: Representação do sistema de medida de pressão para o experimento com pilhas de estéreis



Fonte: Do autor

O dispositivo Venturi impõe uma perda de carga significativa na corrente adjacente de ar comprimido. Isto faz com que a pressão medida no manômetro 2 seja muito menor do que a verificada no manômetro 1. Esta relação de pressões foi investigada para que na prática, dada uma pressão disponível na linha de ar comprimido, se saiba a pressão oferecida na sonda, que é a pressão de interesse para este estudo.

### 3.4 Experimento com Pilha-Piloto de Estéril de Mineração de Urânio

O experimento realizado em Criciúma-SC contribuiu para o dimensionamento de uma pilha-piloto com estéril de mineração de urânio. De maneira análoga ao descrito na seção anterior, o raio de influência do ozônio foi monitorado.

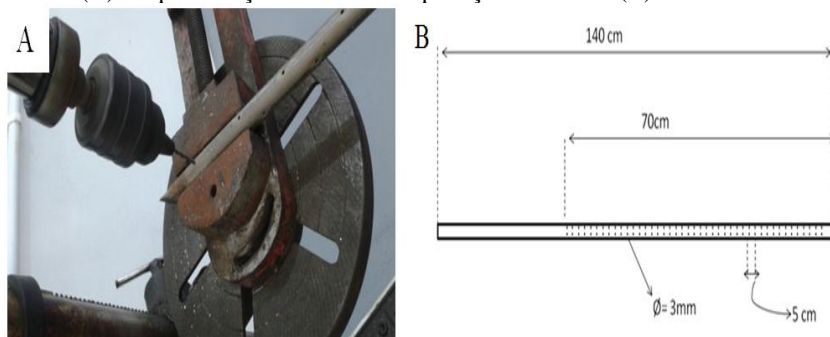
Por se tratar de um material de difícil perfuração, não foi possível estipular pontos de detecção do oxidante como foi realizado

com o estéril de mineração de carvão. Para isto, a concentração de ozônio foi monitorada em uma fronteira situada a 1,25 metros de distância do ponto de aplicação. Neste local foi inserida uma sonda (semelhante à de injeção) e o detector posicionado na sua extremidade. Esta distância foi estabelecida após sucessivos testes que indicaram o local que seria compatível com a faixa de detecção. A parte em vermelho da Figura 11 ilustra esta configuração. Foram realizadas simulações computacionais e desenvolvido o modelo efetuando análises relativas a diferentes pressões aplicadas na sonda de injeção. Uma avaliação qualitativa foi realizada utilizando a reação química instantânea do ozônio com o iodeto de potássio.

### 3.5 Sonda de Injeção de Ozônio

A inserção de ozônio nas pilhas de estéril de mineração se deu por meio de uma sonda de aço inoxidável. Para isto, em um tubo deste material foram feitos orifícios de 3 milímetros de diâmetro com espaçamento de 5 centímetros, como ilustrado na Figura 13 (B). Este trabalho foi realizado por meio de perfuração com furadeira como mostra a Figura 13 (A).

Figura 13: Procedimento de perfuração/construção das sondas de aplicação de ozônio (A) e representação da sonda de aplicação de ozônio (B).



Fonte: Do autor

Outros tipos de sonda de injeção podem ser construídos. Este dispositivo foi projetado para garantir a entrega do ozônio na subsuperfície de pilhas-piloto, construídas para este trabalho. Para efeitos de comparativos, não foram atribuídas diferenças entre as sondas utilizadas.

Um comentário importante deve ser realizado sobre a pressão aplicada na sonda. Como mostrado na seção 3.3.1, a pressão fornecida na entrada do Venturi pela corrente de ar comprimido é reduzida após a passagem pelo estrangulamento do dispositivo injetor de ozônio (Venturi). Isto faz com que a pressão imposta na sonda seja pequena se comparada à fornecida por um compressor de ar. Neste sentido, a condição de pressão na entrada da pilha de estéril é a verificada pelo “manômetro 2” da Figura 12. Outra possibilidade é a medida da pressão no próprio contorno de entrada. Isto foi realizado inserindo uma mangueira rente à sonda e verificando por analogia a um manômetro de água em “U” a pressão no contato gás/estéril. Esta forma alternativa de se determinar a pressão no contorno se mostrou semelhante à pressão medida no “manômetro 2” da Figura 12 por se tratar de pressões baixas e a perda de carga exercida pelos furos da sonda ser mínima.

### 3.6 Equacionamentos dos Modelos para Coluna e Pilha de Estéril

Para os dois experimentos (coluna e pilha) o equacionamento é baseado no modelo para reator tubular, sendo alterado o domínio e condições de entrada/contorno. Foi utilizado o software COMSOL *Multiphysics*<sup>®</sup>. O módulo computacional, intitulado “*Reacting flow, Diluted species*” implementa o balanço de massa segundo a equação (10):

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla c = \nabla \cdot (D \nabla c) + R \quad (10)$$

Nesta equação  $c$  é a concentração da espécie ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ),  $R$  é expressão da cinética de reação ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $\mathbf{u}$  é o vetor velocidade ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) e  $D$  é o coeficiente de difusão ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) que foi estimado com base na literatura, e considerado isotrópico (BRUCE E., 2008). O valor adotado foi adequado para representar os dados experimentais. O primeiro termo à esquerda na equação (10) corresponde ao acúmulo da espécie. O segundo termo representa o transporte advectivo devido a um campo de velocidades. No lado direito da equação (10), o primeiro termo descreve o transporte por difusão, que representa a interação entre a espécie diluída (ozônio) e o solvente (ar) e o segundo termo do lado direito representa a reação química, importante a destacar. Considerou-se que ocorrem duas reações químicas (vide seção 3.1): a

autodecomposição do ozônio, e a reação global relativa às interações entre ozônio e o estéril de mineração.

O fluxo em meio poroso é governado por uma combinação das equações da continuidade e da conservação da quantidade de *momentum*. São as chamadas equações de Brinkman (M. LE BARS.,2006) (equações (11) e (12)).

$$\frac{\partial(\varepsilon_p \rho)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho u) = Q_{br} \quad (11)$$

$$\frac{\rho}{\varepsilon_p} \left( \frac{\partial u}{\partial t} + (u \cdot \nabla) \frac{u}{\varepsilon_p} \right) = -\nabla p + \nabla \left[ \frac{1}{\varepsilon_p} \left\{ \mu (\nabla u + (\nabla u)^T) - \right. \right. \quad (12)$$

$$\left. \left. \frac{2}{3} \mu (\nabla \cdot u) I \right\} \right] - \left( \mu K_{p\text{erm}}^{-1} + \frac{Q_{br}}{\varepsilon_p^2} \right) u + F$$

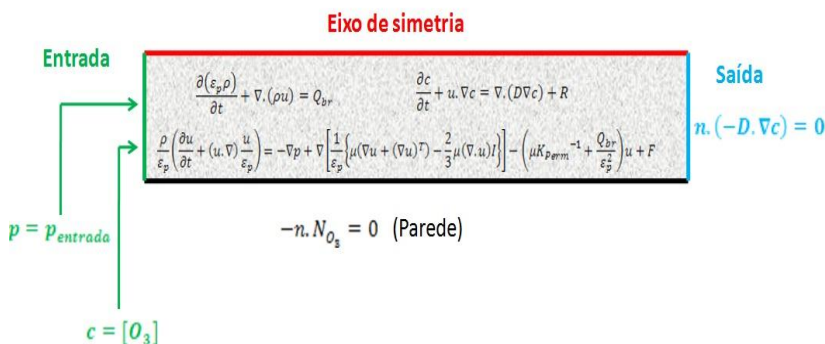
Onde  $p$  é a pressão (Pascal),  $\varepsilon_p$  é a porosidade (adimensional) e  $K_{p\text{erm}}$  é a permeabilidade do meio poroso ( $\text{m}^2$ ).  $Q_{br}$  e  $F$  referem-se respectivamente a uma fonte ou desaparecimento de massa ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ) e a influência da gravidade ou forças de volume ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$ ). Neste trabalho ambos os termos são desprezados, pois não há geração ou supressão de massa nos experimentos e o efeito gravitacional em gases é pequeno. Finalmente  $\mu$  e  $\rho$  são respectivamente a viscosidade dinâmica do fluido ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) e massa específica ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) que foram obtidas da literatura tomando como base Ar à 25°C, já que o ozônio neste caso é considerado um soluto. Nas saídas é assumido que a convecção domina o transporte de massa:

$$n \cdot (-D \cdot \nabla c) = 0 \quad (13)$$

Isto implica que o gradiente de concentração na direção perpendicular à saída é desprezível. Esta é uma hipótese comum para reatores tubulares com um alto grau de convecção. A condição elimina a necessidade de especificar uma concentração ou um valor fixo para o fluxo na fronteira de saída. O símbolo  $n$  se refere ao vetor normal unitário orientado para fora. Na condição de parede foi atribuída a nulidade do campo de velocidade, isto é, nestes contornos a espécie ozônio não “desliza”. As Figuras 14 e 15 mostram as equações

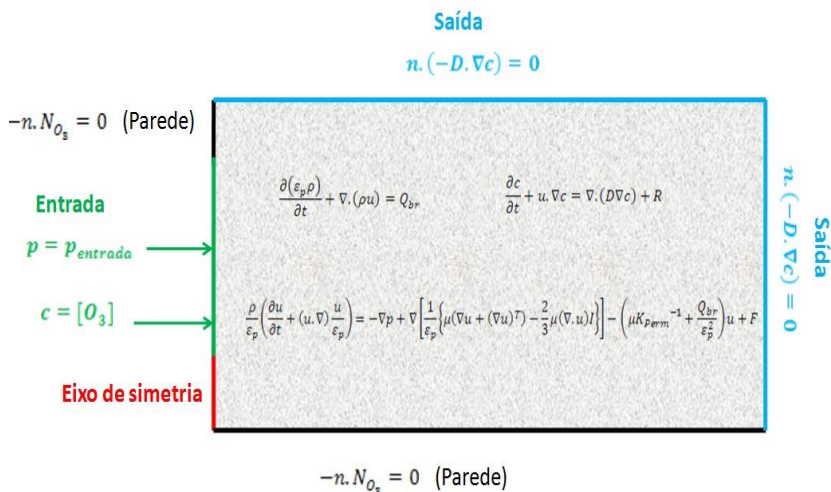
governantes e condições de contorno para os modelos referentes aos respectivos experimentos com coluna e pilha de estéril de mineração de carvão, utilizando simetria axial. Para o experimento com pilha de estéril de mineração de urânio a localização das saídas é alterada, já que neste caso a pilha foi construída de maneira diferente, como será explicado posteriormente.

Figura 14: Equações governantes e de contorno para o modelo que representa o experimento com coluna.



Fonte: Do autor

Figura 15: Equações governantes e de contorno para o modelo que representa o experimento com pilha de estéril de mineração de carvão.



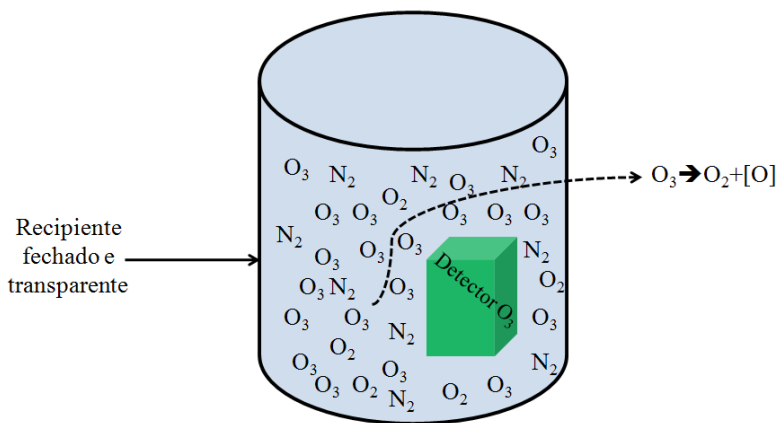
Fonte: Do autor

### 3.7 Autodecomposição do Ozônio

Neste trabalho é proposto um modelo de consumo de ozônio. Sabe-se que este gás é altamente reativo e existem inúmeras reações em que ele pode estar associado. Como já sugerido na seção 3.1, foi avaliado puramente a taxa de decréscimo do gás oxidante à medida que permeia o estéril. Assim, são considerados dois fatores responsáveis pela captura de ozônio, a saber: autodecomposição e a reação entre ozônio e estéril. De fato outros trabalhos fizeram a consideração de que ocorrem reações em paralelo (HSU e MASTEN, 2001; KIM e CHOI, 2002; SHIN, *et al.*, 2004)

Para determinar a autodecomposição do ozônio, em um reservatório fechado foi inserido este gás até uma concentração de  $5,01 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$  que foi atribuído o tempo zero. A dependência da concentração em função do tempo foi analisada fazendo analogia ao reator do tipo batelada, como ilustra a Figura 16.

Figura 16: Representação do experimento realizado para determinação da taxa de autodecomposição do ozônio



Fonte: Do autor

Nesta Figura, a reação química ilustrada é a mesma já representada pela equação (6). No entanto, esta representação pode não ser correta para descrever o decréscimo na concentração de ozônio, então uma consideração importante deve ser efetuada. De fato este oxidante se decompõe naturalmente em oxigênio, porém inúmeras

substâncias podem sofrer a incidência deste gás, contribuindo no seu consumo. Assim, a equação (6) pode ser entendida como:

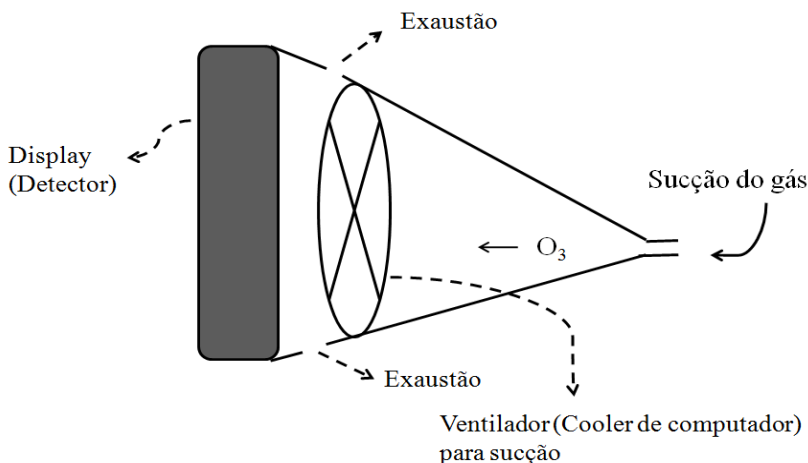


Assim, neste trabalho entende-se por autodecomposição o conjunto de reações associadas à depleção do ozônio em fase gasosa com aparente ausência de substâncias consumidoras deste gás.

### 3.8 Detecção do Ozônio

O dispositivo de detecção do ozônio, segundo manual do fabricante, utiliza um sensor eletroquímico para determinar a concentração deste gás no ar. No entanto, não existe um ponto específico no detector utilizado que indique onde está sendo lida a concentração. Por exemplo, o ponto onde o termopar faz a leitura da temperatura é característico e no caso do sensor sabe-se apenas que a região traseira do aparelho é a parte responsável pela medida. Assim, foi realizada uma alteração no dispositivo como ilustra a Figura 17.

Figura 17: Alteração no dispositivo de detecção.



Fonte: Do autor

O ventilador impõe uma pequena redução na pressão suficiente para captura do gás que será medido e em seguida mostrado no display

do detector. Esta sucção foi projetada para ser grande o suficiente para acelerar o transporte gasoso até o sensor eletroquímico e pequena o bastante para não interferir no escoamento presente nos experimentos com coluna e pilhas de estéril.

Nos experimentos envolvendo estéril de mineração de carvão foi utilizado um dispositivo cuja faixa de detecção é de zero até  $1,23 \cdot 10^{-4} \text{ mol.m}^{-3}$ . Esta faixa se mostrou insuficiente, sendo realizadas sucessivas diluições na corrente de ozônio a fim de colocá-la dentro do limite de detecção. Posteriormente, com estéril de mineração de urânio, foi adquirido um detector onde a concentração máxima detectável é maior:  $4,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.m}^{-3}$ .

### 3.9 Experimento de Determinação da Porosidade e Permeabilidade.

A porosidade foi determinada por inserção de etanol na coluna para determinar o volume ocupado pelos espaços vazios. A permeabilidade da matriz porosa foi medida pelo método da pressão decrescente. Este procedimento é possível conhecendo-se o decréscimo da pressão em função do tempo no interior de um recipiente de gás acoplado à amostra de estéril. À medida que a mistura ar/ozônio flui através da coluna, a pressão no interior do recipiente decresce. Um balanço é realizado na equação clássica de Darcy para o arranjo experimental da Figura 18. A próxima seção descreve o equacionamento para determinação da permeabilidade no experimento com coluna.

#### 3.9.1 Equacionamento para Determinação da Permeabilidade

Na dinâmica dos fluidos e hidrologia, a lei de Darcy é uma equação constitutiva fenomenológica derivada que descreve o fluxo de um fluido através de um meio poroso. A lei foi formulada por Henry Darcy com base nos resultados de experimentos, publicado em 1856 sobre o fluxo de água através de leitos de areia. Constitui também a base científica da permeabilidade de fluidos utilizados em ciências da terra. A equação de Darcy mostra que num escoamento monofásico lento, através de um meio poroso de comprimento ( $L$ ), a queda de pressão ( $\Delta P$ ) depende linearmente da vazão.

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{K_{perm}} \cdot q \quad (15)$$



Onde  $\mu$ ,  $q$  e  $K_{perm}$  são viscosidade, velocidade superficial do fluido (razão entre vazão e seção transversal do leito) e permeabilidade do leito respectivamente. A equação (15) é aplicável se o fluxo ocorre horizontalmente ou se os componentes gravitacionais podem ser negligenciados, como é a ocorrência deste trabalho. A equação (16) apresenta a forma diferencial da equação (15).

$$\frac{dP}{dL} = \frac{\mu}{K_{perm}} \cdot q \quad (16)$$

No caso do fluxo de gases no solo e, caso o fluxo seja viscoso, a equação (16) será válida apenas se for modificada para levar em consideração a compressibilidade do gás.

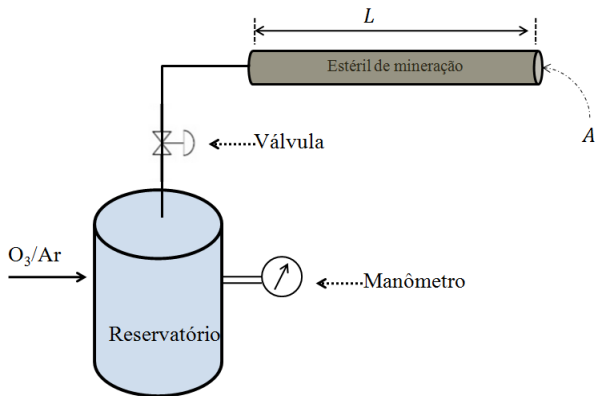
Para avaliar o efeito da compressibilidade, assume-se que a equação (16) é válida não somente para líquidos, mas também para gases. Entretanto, esta equação diferencial não pode ser integrada no caso de gases, como é feito no caso da água, uma vez que a velocidade superficial não é constante, ela aumenta à medida que o gás atinge pressões menores na extremidade do tubo, ou coluna. Para que a integração seja possível para gases, deve-se primeiramente estabelecer que o movimento de massa ao longo da coluna será constante quando atingido o equilíbrio dinâmico, e que o fluxo será isotérmico. Resolvendo analiticamente impondo as condições necessárias chega-se a:

$$K_{perm} = \frac{2 \cdot Q_m \cdot \mu \cdot L \cdot P_2}{\rho \cdot A \cdot (P_1^2 - P_2^2)} \quad (17)$$

Em que  $P_1$  e  $P_2$  são as respectivas pressões na entrada e saída da coluna,  $Q_m$  é a vazão mássica,  $\rho$  é a densidade do fluido na saída da coluna e  $A$  é a área de seção transversal.

A equação (17) é válida para fluxo de gases em solos em baixos gradientes de pressão. A permeabilidade da coluna à mistura ar-ozônio pode então ser determinada avaliando o decréscimo da pressão em função do tempo no interior de um recipiente com ar-ozônio acoplado à amostra de solo. À medida que o gás flui através da amostra, a pressão no interior do recipiente decresce. A Figura 18 ilustra o esquema experimental utilizado para a realização desta medida.

Figura 18: Representação do experimento realizado para determinação da permeabilidade.



Fonte: Do autor

Fazendo um balanço de massa para determinar a vazão que flui do reservatório para a coluna chega-se a:

$$\frac{dm_{gás}}{dt} = \frac{V_{reservatório}}{R_g \cdot T} \cdot \frac{dP}{dt} \tag{18}$$

Onde  $m_{gás}$  é a massa do gás,  $V_{reservatório}$  é o volume do reservatório,  $T$  a temperatura,  $R_g$  a constante dos gases e  $t$  é o tempo.

Igualando o primeiro termo da equação (18) ao  $Q_m$  da equação (17) e assumindo que a pressão na saída da coluna é igual à pressão atmosférica estabelece-se:

$$\frac{dP}{P^2 - P_a^2} = - \frac{K_{perm} \cdot A}{2 \cdot \mu \cdot L \cdot V_{reservatório}} \cdot dt \tag{19}$$

O sinal negativo é requerido uma vez que a pressão decresce com o incremento de tempo. Esta equação foi resolvida analiticamente no software *Mathematica*<sup>®</sup>, seguido da determinação do valor do coeficiente de permeabilidade por meio de ajuste para representação dos dados experimentais.

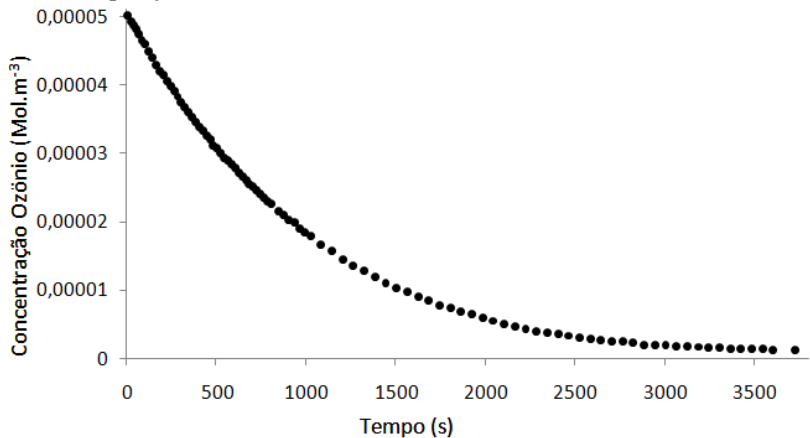


## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Autodecomposição do Ozônio

A Figura 19 ilustra a dependência da concentração de ozônio em função do tempo para o experimento que avaliou a cinética de decomposição do ozônio.

Figura 19: Dependência da concentração de ozônio em função do tempo: autodecomposição.



Percebe-se que o oxidante é instável naturalmente, como era esperado, tendo um tempo de existência no ar de aproximadamente 3.800 segundos. Obviamente, o ozônio por ser altamente reativo, é consumido por diversos fatores como a umidade presente no ar, componentes da parede do reservatório e outros efeitos catalíticos associados. No entanto, neste trabalho, estas contribuições para a degradação do ozônio não são particularizadas, sendo representadas por um único coeficiente cinético. Este termo foi determinado utilizando a suposição de cinética irreversível de primeira ordem. De fato este é um método tradicional de avaliação da lei de velocidade (FOGLER, 2008) e estudos têm demonstrado que esta é uma aproximação válida para a autodecomposição do ozônio (HSU e MASTEN, 2001).

Fazendo analogia a um reator batelada onde ocorre a reação genérica “A → B” ou equação (14), se a cinética for de primeira ordem então a equação (20) é válida:

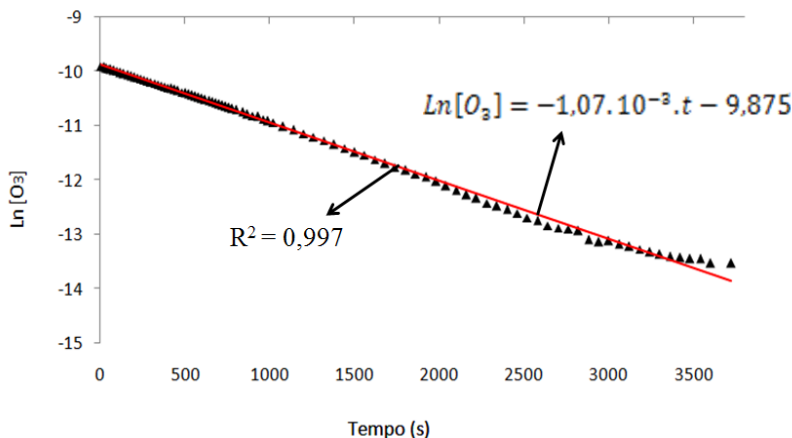
$$\frac{d[O_3]}{dt} = -k_1 \cdot [O_3] \quad (20)$$

Onde  $[O_3]$  é a concentração de ozônio,  $t$  é o tempo e  $k_1$  é a constante cinética de primeira ordem, como já comentado na seção 3.1. A solução desta equação diferencial impõe que:

$$\ln[O_3] = -k_1 \cdot t + C_1 \quad (21)$$

Onde  $C_1$  é uma constante de integração. Claramente a equação (21) representa uma função de reta onde a constante cinética é o coeficiente angular, e  $C_1$  o coeficiente linear. Portanto a validade da cinética proposta pode ser visualizada na Figura 20.

Figura 20: Dependência de  $\ln[O_3]$  em função do tempo para avaliação da cinética proposta pela equação (20).



A linha vermelha representa a função ajustada para os dados experimentais (dependência de  $\ln[O_3]$  com o tempo). Para isto há uma correlação de 99,7%. Portanto a proposta da lei cinética representada na equação (20) é adequada, sendo o valor de  $k_1$  de  $1,07 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Esta taxa de desaparecimento, atribuída à autodecomposição do ozônio será utilizada nas próximas seções como

um dos fatores contribuintes para sua degradação nos estéreis de mineração.

#### 4.2 Determinação da Permeabilidade de Colunas Preenchidas com Estéril de Mineração e Urânio

Diversas colunas foram avaliadas quanto à permeabilidade gasosa. Os resultados mostraram que esta propriedade pode estar ligada ao preparo da coluna, embora o esperado fosse que o estéril de mineração de carvão tivesse menor permeabilidade se comparado ao estéril de Caldas-MG, pois o material advindo da mineração de urânio é visivelmente mais granular e composto por pedregulhos (Figura 21), que aumentam a porosidade e consequentemente amplia a facilidade do escoamento.

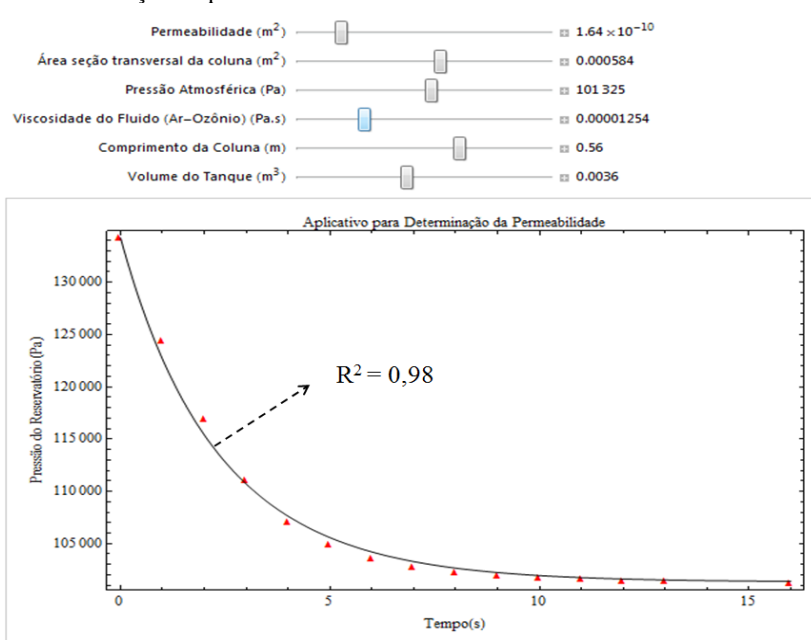
Figura 21: Fotografia comparativa entre os estéreis da mineração de carvão (A) e urânio (B).



Como a rotina de determinação da permeabilidade é repetitiva, uma vez que consiste na troca do material da coluna mostrada na Figura 18 (seção 3.9.1) e reprodução do experimento já detalhado anteriormente, foi desenvolvido um aplicativo no *software Mathematica*®, onde a inserção dos pontos experimentais, e demais termos da equação (19), proporciona a manipulação e determinação da permeabilidade. A Figura 22 ilustra a interface deste aplicativo onde os

dados inseridos estão ajustados para o caso de uma coluna preenchida com estéril de mineração de carvão.

Figura 22: Aplicativo desenvolvido no *software Mathematica*®, para facilitação da determinação da permeabilidade em colunas.



A viscosidade do gás utilizada nesta simulação foi obtida com base na teoria de Chapman-Enskog (CREMASCO,1998), tomando como único componente o Ar à temperatura ambiente, uma vez que o ozônio foi considerado um soluto. Esta ferramenta computacional foi de grande contribuição, pois a manipulação da equação (19) foi enormemente facilitada, simplificando a obtenção do valor do coeficiente  $K_{perm}$  para as colunas testadas.

A Tabela 6 indica a permeabilidade das colunas utilizadas para validação experimental que será apresentada nas seções 4.3 e 4.4.



Tabela 6: Permeabilidade, porosidade e umidade das colunas utilizadas para validação experimental da modelagem matemática.

<b>Material de preenchimento</b>	<b>Umidade (base seca)</b>	<b>Porosidade</b>	<b>Permeabilidade (<math>K_{Perm}</math>)</b>
Estéril Mineração Carvão	17%	0,20	$1,64.10^{-10} \text{ m}^2$
Estéril Mineração Urânio	2,8%	0,26	$7,30.10^{-11} \text{ m}^2$
Estéril Mineração Urânio	8,7%	0,25	$1,05.10^{-10} \text{ m}^2$

Como comentado anteriormente a troca do recheio da coluna pode afetar a propriedade relativa à permeação gasosa. Por se tratar de um material natural, a alta heterogeneidade pode fazer com que o que é visto na prática em pilhas, não se repita em colunas. Neste trabalho, a preparação da coluna seguiu a mesma rotina para as três condições avaliadas. Embora se esperasse que a permeabilidade fosse inversamente proporcional à umidade, o mesmo não se observou nas colunas preenchidas com estéril de mineração de urânio, sendo que o recheio da coluna com o incremento da umidade tornou a permeabilidade maior. Como esta é uma medida que está intimamente relacionada com a conectividade dos poros, esta incoerência pode estar relacionada com o próprio manejo da coluna.

#### **4.3 Experimento Com Coluna – Estéril Mineração De Carvão**

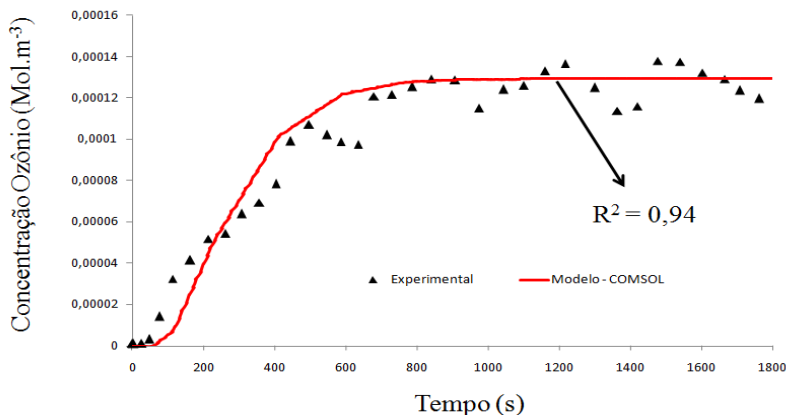
A Tabela 7 apresenta os parâmetros de entrada para o modelo com coluna preenchida de estéril mineração de carvão.

Tabela 7: Dados gerais de entrada para o modelo da coluna preenchida com estéril de mineração de carvão.

Parâmetro	Valor
$k_1$ – Coeficiente cinético (equação (7)) - Autodecomposição ( $s^{-1}$ )	$1,07.10^{-3}$
$k_2$ – Coeficiente cinético (equação (9)) ( $m^3.kg_{estéril}^{-1}.s^{-1}$ )	$1,07.10^{-3}$
$m_e$ – Massa de estéril – (kg)	0,350
$V$ – Volume da coluna – ( $m^3$ )	0,00034
$D$ – Coeficiente de difusão ( $m^2.s^{-1}$ )	$1.10^{-9}$
$\varepsilon$ – Porosidade- (adimensional)	0,20
$K_{perm}$ – Permeabilidade – ( $m^2$ )	$1,64.10^{-10}$
Concentração de ozônio na entrada ( $mol.m^{-3}$ )	0,00021
Pressão na Entrada (Pa)	150

O software COMSOL *Multiphysics*® resolve as equações numericamente pelo método de elementos finitos. Para a solução deste problema foi gerada uma malha com 1.174 elementos triangulares. A Figura 23 ilustra a dependência da concentração de ozônio em função do tempo na saída da coluna. O modelo desenvolvido mostrou 94% de concordância com os dados experimentais para o valor de  $k_2 = 1,80.10^{-6} m^3.kg_{estéril}^{-1}.s^{-1}$ .

Figura 23: Concentração de ozônio em função do tempo na saída da coluna.



Observa-se que o ozônio leva aproximadamente 80 segundos para chegar ao fim da coluna. A diferença entre a concentração aplicada na entrada ( $0,00021 mol.m^{-3}$ ) e a verificada na saída indica que o ozônio

é consumido à medida que se desloca na coluna. Este comportamento é esperado, pois o estéril de mineração contém inúmeras substâncias atacáveis pelo ozônio. Para descrever isto, o modelo estabelecido com duas reações de primeira ordem se mostrou satisfatório. O intervalo de tempo simulado foi de 1.800 segundos, já que o ensaio para validar o modelo alcançou regime estacionário com estabilidade neste período de tempo. Percebe-se também uma oscilação periódica nos dados experimentais que pode estar relacionada com pequenas variações na vazão de ar comprimido, que afeta diretamente a concentração de ozônio na entrada da coluna. Este experimento permitiu determinar o valor de  $k_2$ . Este valor, juntamente com o  $k_1$ , é utilizado no modelo que descreve a pilha de estéril de mineração, apresentado na seção 4.5. A demanda de ozônio exercida pelo estéril não foi avaliada neste caso, pois foi estabelecida sua ausência devido à ozonização esporádica da mesma coluna anteriormente à realização do experimento.

#### **4.4 Experimento com Coluna – Estéril Mineração de Urânio**

O dimensionamento da aplicação do ozônio está intimamente ligado às condições naturais e adversas que se pode encontrar em campo. Por essa razão, elegeu-se a umidade como uma variável que pode afetar drasticamente o consumo do oxidante. Assim, o coeficiente cinético inerente a equação (8) pode ser um indicativo da taxa de depleção do ozônio. A investigação se deu por análise do estéril submetido a dois valores de umidade, a saber: 2,8 e 8,7 %. A Tabela 8 ilustra os dados gerais de entrada para o modelo da coluna preenchida com estéril de mineração de urânio na umidade de 2,8%.

Tabela 8: Dados gerais de entrada para o modelo da coluna preenchida com estéril de mineração de urânio na umidade de 2,8%.

Parâmetro	Valor
$k_1$ – Coeficiente cinético (equação (7))- Autodecomposição ( $s^{-1}$ )	$1,07 \cdot 10^{-3}$
$k_2$ – Coeficiente cinético (equação (9)) ( $m^3 \cdot kg_{estéril}^{-1} \cdot s^{-1}$ )	$1,73 \cdot 10^{-6}$
$m_e$ - Massa de estéril – (kg)	0,534
$V$ – Volume da coluna – ( $m^3$ )	0,00034
$D$ – Coeficiente de difusão ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )	$1 \times 10^{-9}$
$\varepsilon$ – Porosidade- (adimensional)	0,26
$K_{perm}$ – Permeabilidade – ( $m^2$ )	$7,3 \times 10^{-11}$
Concentração de ozônio na entrada ( $mol \cdot m^{-3}$ )	0,000108
Pressão na Entrada (Pa)	150

As Figuras 24 e 25 ilustram respectivamente a concentração de ozônio em função do tempo na saída da coluna e a própria coluna no tempo 1.200 segundos, que foi o instante final da simulação.

Figura 24: Concentração de ozônio em função do tempo na saída da coluna para umidade de 2,8%.

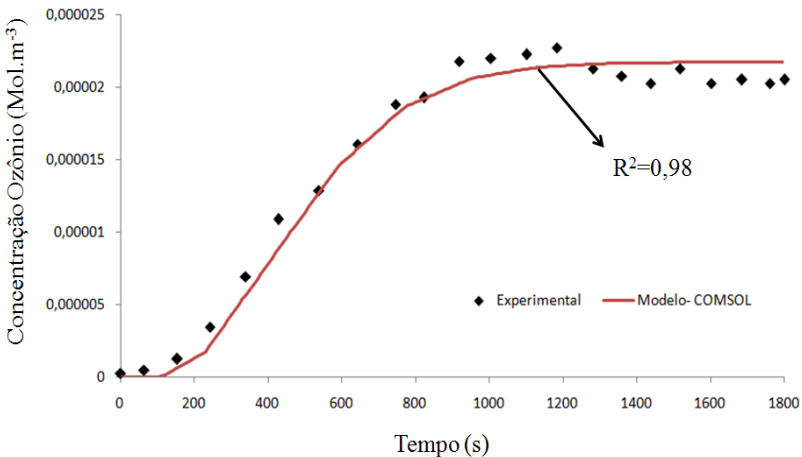
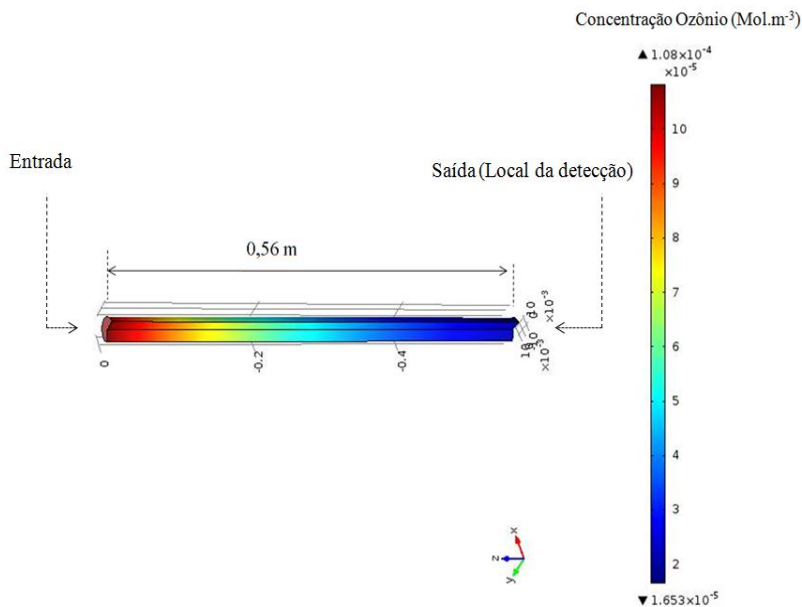


Figura 25: Perfil de concentração na coluna no instante final da simulação (1.200 segundos).



O intervalo de tempo simulado foi menor se comparado ao praticado com estéril de mineração de carvão, pois o estado estacionário foi atingido mais cedo. Isto pode ser explicado pelo coeficiente cinético  $k_2$ , que neste caso foi 4% menor, fazendo com que o ozônio fosse consumido de maneira menos ávida pela coluna se comparado ao estéril proveniente de Criciúma-SC. Este coeficiente ( $k_2=1,73.10^{-6} \text{ m}^3.\text{kg}_{\text{estéril}}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) foi estabelecido para esta coluna com correlação de 98%.

A Figura 25 ilustra ainda de forma colorida o perfil de concentração ao longo da coluna no instante final da simulação, onde o estado estacionário está estabelecido. Fica evidente a diferença entre a quantidade de ozônio inserida na entrada ( $0,000108 \text{ mol.m}^{-3}$ ) e a observada na saída, que é de aproximadamente  $2.10^{-5} \text{ mol.m}^{-3}$ . Este comportamento de consumo é esperado, pois inúmeras substâncias são atacáveis pelo ozônio e a coluna se transforma num leito catalítico de reações de captura do oxidante. Neste sentido as duas cinéticas de primeira ordem satisfazem o problema.

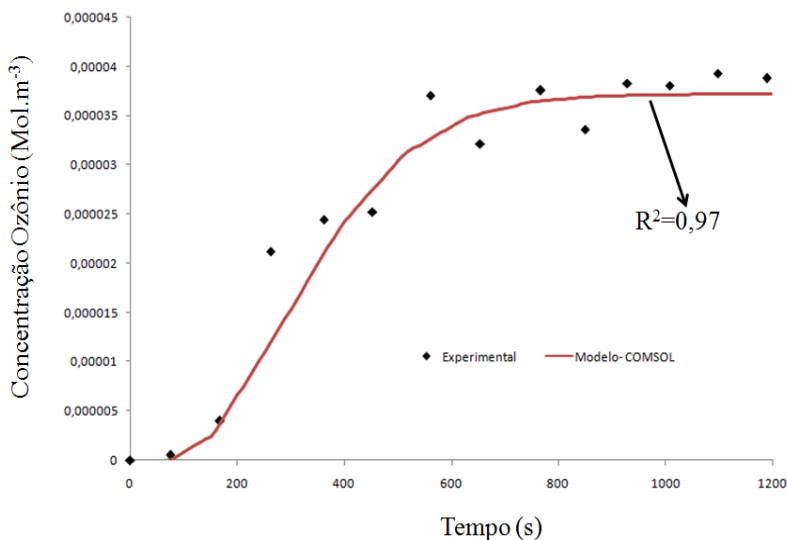
Para a coluna de umidade maior (8,7 %) foi realizado o mesmo procedimento computacional utilizando os dados da Tabela 9.

Tabela 9: Dados gerais de entrada para o modelo da coluna preenchida com estéril de mineração de urânio na umidade de 8,7%.

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
$k_1$ – Coeficiente cinético (equação (7))- Autodecomposição ( $s^{-1}$ )	$1,07 \cdot 10^{-3}$
$k_2$ – Coeficiente cinético (equação (9)) ( $m^3 \cdot kg_{\text{estéril}}^{-1} \cdot s^{-1}$ )	$3,30 \cdot 10^{-6}$
$m_g$ - Massa de estéril – (kg)	0,547
$V$ – Volume da coluna – ( $m^3$ )	0,00034
$D$ – Coeficiente de difusão ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )	$1 \cdot 10^{-9}$
$\varepsilon$ – Porosidade- (adimensional)	0,26
$K_{perm}$ – Permeabilidade – ( $m^2$ )	$1,05 \cdot 10^{-10}$
Concentração de ozônio na entrada ( $mol \cdot m^{-3}$ )	0,000247
Pressão na Entrada (Pa)	150

Apesar de ser um experimento em pequena escala, a reprodutibilidade exata das condições entre as duas colunas analisadas é difícil. Por se tratar de um material natural, mesmo realizando os procedimentos idênticos no preparo da coluna, se observam diferenças relativas ao escoamento do fluido, como é o caso da permeabilidade. Com a coluna que possui maior umidade (8,7%) foi observada uma permeabilidade 1,4 vezes maior. Na realidade o esperado seria o contrário, uma vez que a água bloqueia a zona vadosa obstruindo a continuidade dos poros causando maior dificuldade ao escoamento. No entanto, neste caso o preparo da coluna deve ter contribuído para o inverso. Com relação à simulação, isto não é problema, pois a permeabilidade é compilada juntamente a outros fatores apresentados na Tabela 9, e o valor de  $k_2$  não deve ser influenciado uma vez que é contraposto o obtido para a concentração do ozônio via modelo numérico e os dados experimentais. A Figura 26 ilustra a concentração de ozônio no fim da coluna para o caso de maior umidade. O perfil de concentração ao longo da coluna não é ilustrado, pois é semelhante ao da Figura 25.

Figura 26: Concentração de ozônio em função do tempo na saída da coluna para umidade de 8,7%.



O tempo de simulação foi de 1.200 segundos, que é idêntico ao apresentado com a coluna de umidade 2,8%. Este tempo se mostrou suficiente para representar o problema. Como nos outros casos, após a realização do procedimento de tentativa e erro, fez-se a obtenção de  $k_2$ , que teve o valor de  $3,30 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}_{\text{estérel}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  com coeficiente de ajuste  $R^2 = 0,97$ . Este coeficiente cinético é superior em aproximadamente duas vezes ao obtido no caso de umidade menor, o que indica a forte aliança entre os dois fatores (umidade e  $k_2$ ). De fato a água contida no estérel contribui para o consumo de ozônio por inserir a fase líquida como potencial local de reação. Além disso, a umidade pode ainda facilitar o mecanismo por radicais livres, em que a demanda de ozônio é nitidamente maior. Por essa razão o coeficiente cinético escolhido para representar o experimento com pilha-piloto deve ser cuidadosamente determinado de acordo com as características do material no momento da avaliação.

Outra observação importante a ser destacada é que a ordem do coeficiente cinético  $k_2$  para os experimentos com estéreis de mineração de carvão e urânio foi a mesma ( $10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}_{\text{estérel}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Os resultados

próximos independentes do recheio da coluna indicam que a depleção do ozônio, apesar dos inúmeros mecanismos de consumo possíveis, pode ser representada por duas cinéticas de primeira ordem, como está proposto neste trabalho.

#### 4.5 Experimento com Pilha-Piloto de Estéril de Mineração de Carvão

Para avaliar a dispersão do ozônio em uma pilha de estéril de mineração de carvão, foi construída uma pilha-piloto próxima ao laboratório onde os equipamentos estavam disponíveis. A Figura 27 mostra uma foto desta construção experimental.

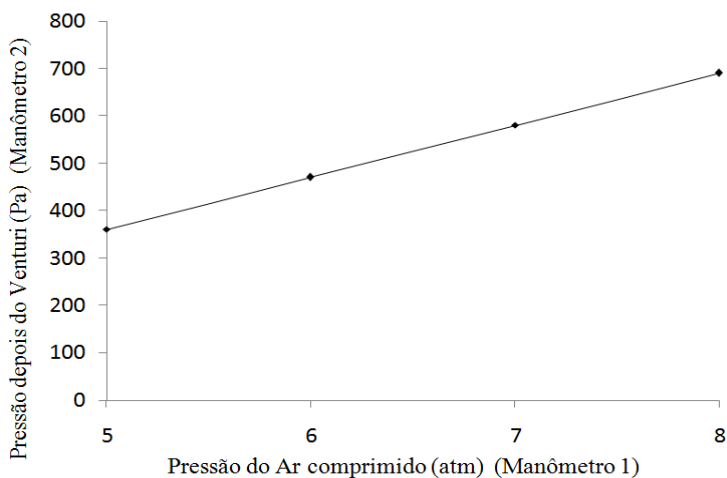
Figura 27: Foto da pilha-piloto construída para avaliação do avanço do ozônio.



Esta disposição é a mesma apresentada no esquema da Figura 11 (seção 3.3). Para realizar a simulação e validação do modelo referente a esta pilha de estéril foram utilizados os mesmos valores dos parâmetros do experimento com coluna (Tabela 7) à exceção de  $m_g$  e  $V$ , que foram determinados utilizando a massa específica do estéril ( $1.400 \text{ kg.m}^{-3}$ ), dadas as dimensões utilizadas para construção do modelo. A pressão foi verificada na entrada da sonda e constatada a compatibilidade com a Figura 28.



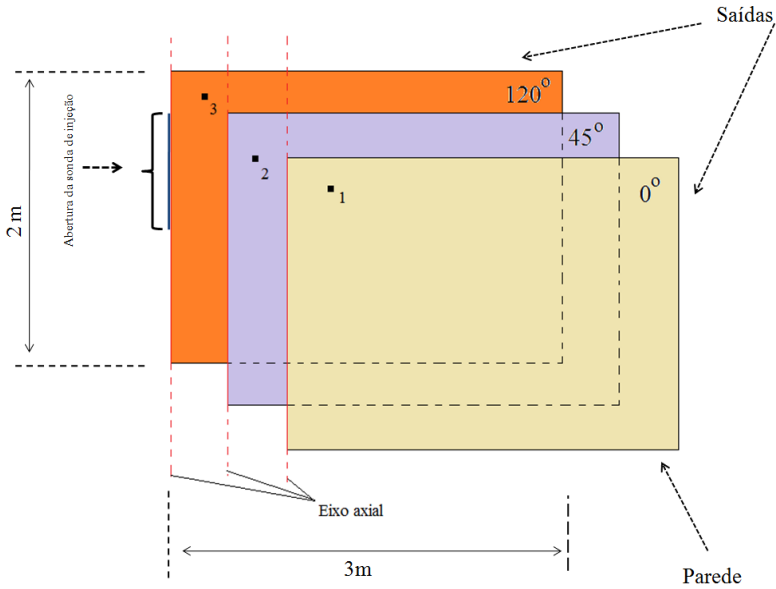
Figura 28: Comparação entre as pressões verificadas antes e após a passagem do ar comprimido pelo Venturi.



Como era de se esperar a diferença entre as pressões verificadas antes e depois do Venturi (Figura 12) é grande. A Figura 28 é importante para verificar que a relação entre as pressões, na faixa utilizada, é linear. A diminuição da pressão do ar comprimido após a passagem pelo estreitamento do Venturi é da ordem de mil vezes. Isto contribui para que o alastramento do ozônio seja delimitado a pequenas faixas radiais em relação ao local de aplicação, como será mostrado. O procedimento de leitura da concentração nos pontos indicados foi realizado com a pressão de ar comprimido em 5 atmosferas, o que corresponde a 360 Pascals na sonda.

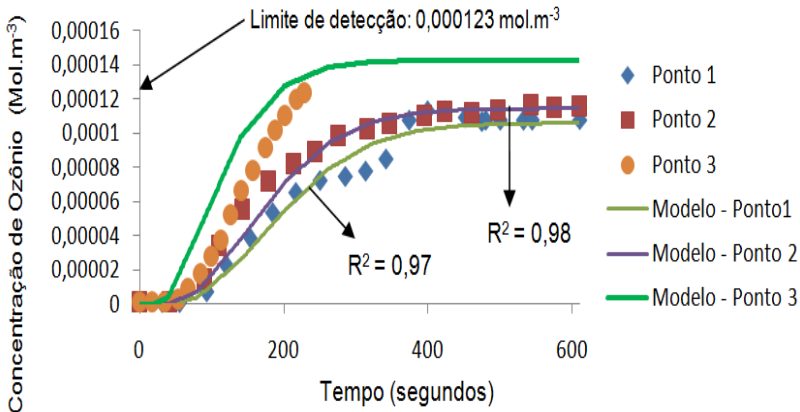
A solução computacional deste problema envolveu a geração de uma malha com 23.175 elementos triangulares. O modelo foi construído utilizando simetria axial. A identificação dos contornos e domínio é ilustrada na Figura 29.

Figura 29: Geometria criada para o modelo com identificação dos contornos e local de verificação de dados (Pontos de detecção).



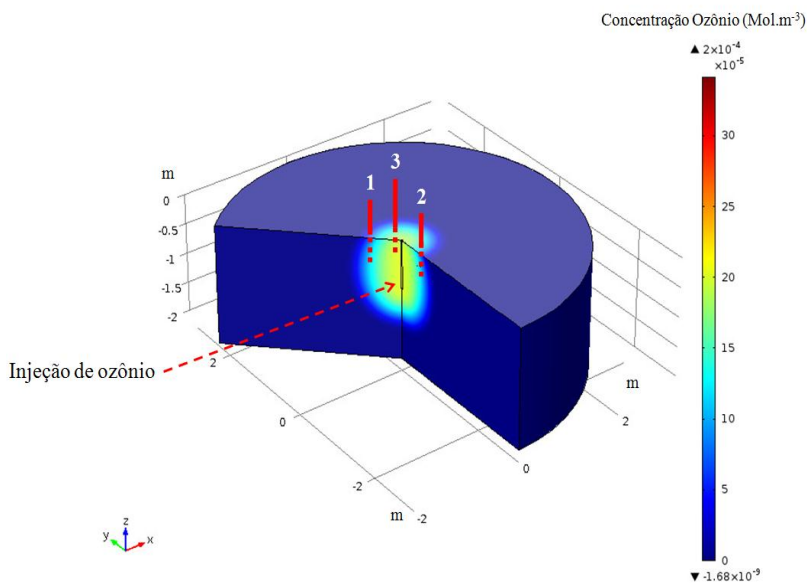
A Figura 30 ilustra a evolução da concentração de ozônio em função do tempo para os três pontos onde o ozônio foi monitorado.

Figura 30: Concentração de ozônio em função do tempo nos pontos de detecção: Comparativo entre as medidas experimentais e o modelo.



A concordância entre o modelo e os pontos experimentais nas curvas dos pontos localizados a 0,5 metros de distância da sonda de injeção foi satisfatória se comparada à dimensão do experimento. O ponto 3, localizado mais próximo da entrada, extrapolou o limite de detecção do sensor. Por esta razão, não foram realizadas medidas mais próximas à sonda, já que a concentração tende a ser o valor da concentração de entrada. Desta forma a compatibilidade entre o modelo e os pontos 1 e 2 demonstram que a modelagem matemática está adequada à situação real. Neste sentido, uma simulação numérica com parâmetros reais mostrou que o alcance deste gás fica limitado a uma pequena faixa radial, como ilustra a Figura 31.

Figura 31: Representação tridimensional do modelo de injeção de ozônio em uma pilha de estéril de mineração de carvão, decorridos 610 segundos.



O espalhamento é uniforme em torno da sonda e o ozônio tende a ascender pela região superior próximo ao local de injeção. Isto sugere que se deve buscar ação impermeabilizante no topo a fim de limitar a saída do gás por essa fronteira, tentando forçar seu avanço para as laterais, aumentando-se assim a região tratada. Esta simulação sugere ainda que as sondas de injeção devam ser distribuídas de forma equidistante, com afastamento máximo de 0,5 metros. Este modelo

auxilia no planejamento da disposição de sondas, que será detalhado nas próximas seções.

#### 4.5.1 Planejamento da Pilha-Piloto de Estéril de Mineração de Urânio

Este trabalho está num contexto onde o foco principal é a degradação ambiental gerada pela mineração de urânio em Caldas-MG. No entanto, alguns entraves referentes à segurança imposta resultante da radiação do local impuseram que o experimento com o material de Criciúma-SC fosse realizado preliminarmente. Então o domínio da técnica de inserção de ozônio *in situ* foi um pré-requisito para o início do trabalho com o estéril radioativo. Por essa razão os resultados da dispersão do ozônio no estéril de mineração de carvão balizaram a construção de uma pilha-piloto de outro material de propriedades diferentes, o estéril de mineração de urânio. Visivelmente este material tem características distintas em relação à permeação gasosa. Assim, devido a esta ordem cronológica e aos critérios observados anteriormente com o material de Criciúma-SC, foi estabelecido um sistema de entrega de ozônio que é ilustrado nas Figuras 32 e 33.

Figura 32: Projeto da pilha-piloto de estéril de mineração de urânio para inserção de ozônio.

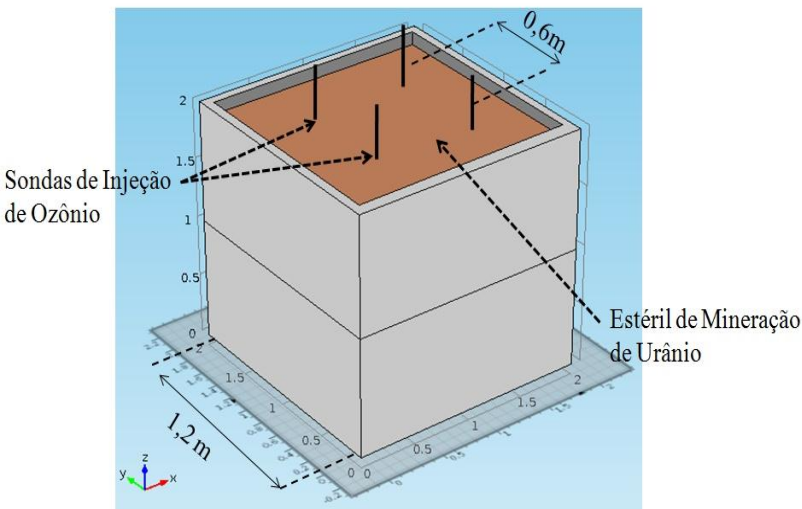


Figura 33: Foto da pilha-piloto de estéril de mineração de urânio, construída a partir do trabalho realizado com o estéril de mineração de carvão.

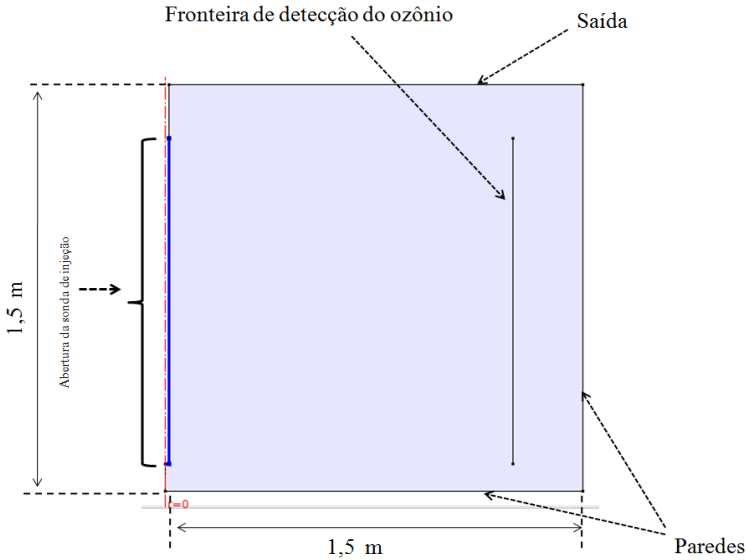


Este espaçamento entre as sondas foi determinado com base no raio de alcance do ozônio em pilhas de estéril de mineração de carvão, que como observado anteriormente, não é superior a 0,5 metros. Portanto foi estipulado com boa segurança que cada sonda de injeção de ozônio seria suficiente para cobrir um raio de 0,3 metros. Esta inferência se mostrou satisfatória ao analisar os resultados apresentados na próxima seção.

#### 4.6 Experimento com Pilha-Piloto de Estéril de Mineração de Urânio

O procedimento realizado neste caso foi análogo ao descrito na seção 4.5. Para a pilha-piloto de estéril de mineração de urânio, uma modificação no modelo se fez necessária, uma vez que as dimensões e condições de fronteira do experimento foram alteradas, como por exemplo, a colocação de paredes no entorno da pilha (Figura 33). A Figura 34 ilustra a geometria/domínio deste sistema construído no software COMSOL *Multiphysics*<sup>®</sup>.

Figura 34: Geometria criada para o modelo com identificação dos contornos e local de verificação de dados (Fronteira de detecção do ozônio).



Como já comentado na seção 3.6, nas paredes foi atribuído condição de não-deslizamento. Para reduzir o esforço computacional, foi considerada simetria axial em “ $r=0$ ”, ou seja, a geometria do retângulo ilustrada na Figura 34 corresponde a um cilindro (sólido de revolução). Esta atribuição pode ser realizada, pois o efeito alvo de observação ocorre longe da fronteira onde o cilindro não seria compatível com o paralelepípedo real da Figura 33.

Como na prática a pressão de ar comprimido é variável, a pressão na zona de injeção é também modificável. Por esta razão foi investigado a concentração do ozônio em função do tempo para quatro pressões diferentes na linha de ar comprimido. Assim, uma nova conversão de pressões foi efetuada para determinar a pressão praticável na sonda e então realizar a simulação numérica (Tabela 10).

Tabela 10: Relação entre a pressão na rede de ar comprimido e pressão resultante na sonda de injeção

<b>Pressão do ar comprimido (atm)</b>	<b>Pressão na sonda (Pa)</b>
5	360
6	470
7	580
8	690

Esta relação de pressões se mostrou idêntica ao ilustrado na Figura 28. Na verdade a pressão na sonda deveria depender do meio poroso, pois a obstrução que causaria dificuldade ao escoamento gasoso é dependente da característica do estéril. No entanto a diferença entre os materiais testados (estéreis de mineração de carvão e urânio) pouco influenciaram na pressão no contorno de entrada. A Tabela 11 apresenta demais parâmetros utilizados para a simulação computacional.

Tabela 11: Dados gerais de entrada para o modelo da pilha de estéril de mineração de urânio.

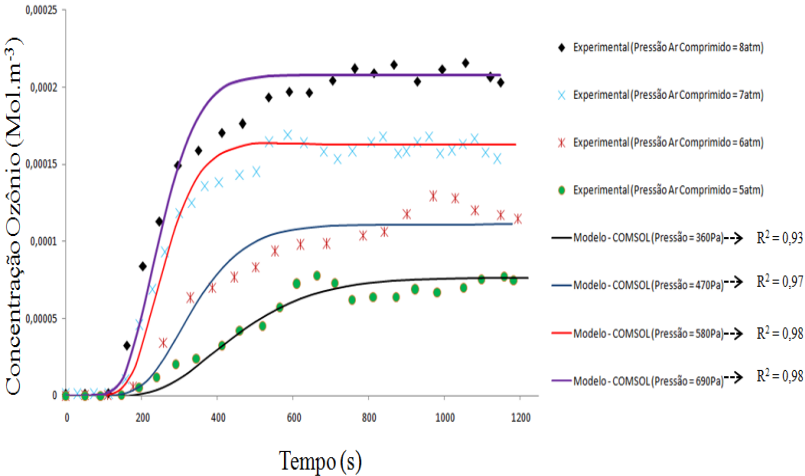
<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
$k_1$ – Coeficiente cinético (equação (7))- Autodecomposição ( $s^{-1}$ )	$1,07 \cdot 10^{-3}$
$k_2$ – Coeficiente cinético (equação (9)) ( $m^3 \cdot kg_{estéril}^{-1} \cdot s^{-1}$ )	$1,73 \cdot 10^{-6}$
$m_g$ - Massa de estéril – (kg)	4.328
$V$ – Volume da pilha – ( $m^3$ )	2,65
$D$ – Coeficiente de difusão ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )	$1 \times 10^{-9}$
$\varepsilon$ – Porosidade- (adimensional)	0,26
$K_{Perm}$ – Permeabilidade – ( $m^2$ )	$8,5 \times 10^{-10}$
Concentração de ozônio na entrada ( $mol \cdot m^{-3}$ )	0,00045
Pressão na Entrada (Pa)	Modificável (Tabela 10)

O coeficiente cinético relativo às interações entre o ozônio e o estéril foi escolhido como sendo da coluna com 2,8% de umidade, uma vez que a pilha-piloto, no momento da realização experimento de validação possuía umidade semelhante.

A Figura 35 apresenta a concentração de ozônio em função do tempo nos locais de detecção indicados nas Figuras 11 e 34,

correspondentes às medidas experimentais e resultados de simulação, respectivamente.

Figura 35: Concentração de ozônio em função do tempo na fronteira de detecção: Comparativo entre as medidas experimentais e o modelo.



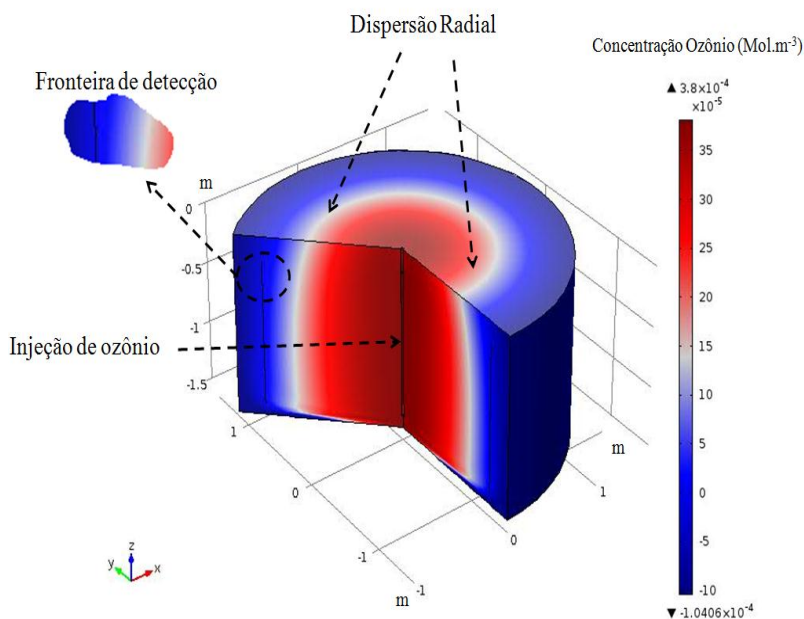
A adequação do modelo proposto frente aos resultados experimentais pode ser considerada bastante satisfatória devido às inúmeras condições adversas que surgem na escala estudada, como por exemplo, a umidade, permeabilidade e porosidade. Estes três fatores citados são contemplados no modelo matemático pelo coeficiente cinético ( $k_2$ ), permeabilidade ( $K_{perm}$ ) e porosidade ( $\epsilon$ ), respectivamente. Como variações climáticas e físicas afetam os parâmetros avaliados da dispersão do ozônio na subsuperfície é de se esperar que as curvas ilustradas na Figura 35 se modifiquem ao longo do tempo. Por essa razão a calibração do modelo deve ser realizada rotineiramente. A observação da Figura 35 permite ainda mostrar a influência da pressão no avanço do ozônio na pilha de estéril. Claramente um incremento na pressão do ar comprimido que carrega o oxidante faz com que ozônio em maior concentração se alastre em maiores dimensões radiais. É observado neste caso que o incremento de 1,6 vezes na pressão faz com que, na mesma fronteira (1,25m de distância da sonda), a concentração do gás seja aumentada em 4 vezes. Isto pode ser entendido, pois a pressão está relacionada com a velocidade que o fluido escoar no meio poroso, dessa forma um aumento



nessa força motriz torna o tempo de contato do oxidante com o estéril menor, provocando uma redução no consumo do ozônio e aumento da sua concentração em maiores distâncias na pilha.

Este trabalho está intimamente ligado à inativação microbiológica de bacilos ferroxidantes, e por isso o conhecimento da concentração/distribuição do agente antimicrobiano no local de aplicação é de fundamental importância. Dessa forma, a contribuição deste estudo envolve o desenvolvimento de uma ferramenta computacional poderosa para auxiliar no projeto de um sistema de oxidação química *in situ*. Como neste trabalho não foi determinado o tempo de contato e a concentração do ozônio necessária para a eliminação microbiana, fica, no entanto, estabelecida a possibilidade de realizar estudos de simulação como a ilustrado na Figura 36.

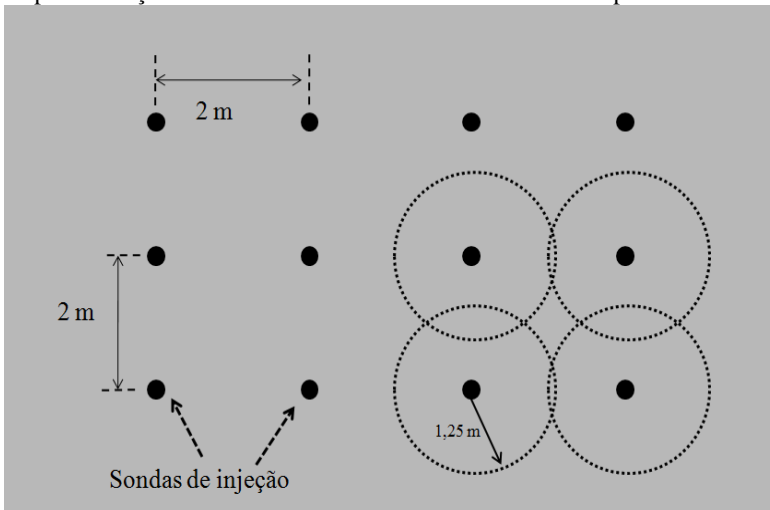
Figura 36: Representação tridimensional do modelo de injeção de ozônio em uma pilha de estéril de mineração de urânio, no tempo 1.200 segundos.



Uma situação bastante comum é a variação da pressão do ar comprimido disponível, uma vez que o dispositivo de compressão pode sofrer severas alterações durante seu funcionamento. Outra situação poderia estar relacionada com a ligação de sucessivas sondas de

aplicação à mesma fonte de ar comprimido atuando na redução da pressão efetivamente disponibilizada na subsuperfície da pilha. A simulação da Figura 36 mostra o caso de a pressão na sonda ser de 360 Pascals, o que imprime a necessidade do ar ser fornecido anteriormente ao Venturi na ordem de 4 atmosferas. Esta é uma pressão relativamente fácil de ser praticável, uma vez que compressores de ar atuam geralmente na faixa de 10 atm. Esta situação simulada oferece visualmente a determinação da distância entre sucessivas sondas para cobrir determinada área de interesse. Neste caso, vê-se que como o processo já alcançou o regime permanente após 1200 segundos, o ozônio é disponibilizado em concentração relativamente elevada numa distância máxima de 1,25 metros. Assim um esquema compatível com esta simulação pode ser visto na Figura 37:

Figura 37: Planejamento do espaçamento entre sondas supondo a disponibilização mínima de 4 atmosferas na linha de ar comprimido.

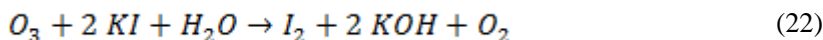


Esta figura exemplifica a disposição das sondas numa visão superior planejada. Como neste caso hipotético cada dispositivo de aplicação é capaz de fornecer ozônio em quantidade significativa a uma distância radial de 1,25 metros, tais sondas devem estar colocadas à máxima distancia de dois metros entre si. Dessa maneira, a Figura 37 mostra que apenas uma pequena área não estaria sendo contemplada pela presença de ozônio. No entanto esta é a situação em que é suposta a menor pressão disponível de ar comprimido. Outro comentário

importante é que o sistema de entrega com sonda de injeção é versátil, podendo ser alterada facilmente a disposição dos injetores para garantir uniformidade da distribuição do oxidante na área a ser tratada.

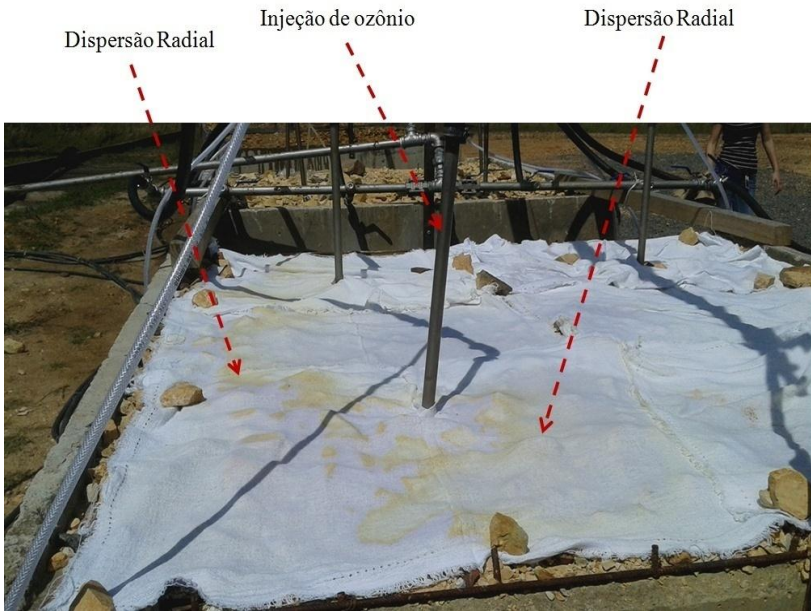
O gráfico tridimensional apresentado na Figura 36 mostra ainda grande quantidade de ozônio saindo pela parte superior da pilha imediatamente depois do local de aplicação. Isso indica que um bom artifício para aumentar o raio de ação do ozônio poderia ser a colocação de material impermeável sobre as pilhas de estéreis. Dessa forma ocorreria o aprisionamento do gás na subsuperfície forçando o avanço lateral por convecção/difusão. A fuga de ozônio pela superfície vizinha à sonda pode ser visualizada qualitativamente, conforme se mostra a seguir.

O ozônio reage instantaneamente com o iodeto de potássio formando o iodo segundo a equação (22).



A característica mais marcante desta reação é a formação da coloração marrom assim que o contato entre os dois reagentes acontece. Por essa razão, um tecido foi embebido numa solução de KI e este disposto na parte superior da pilha-piloto testada. Apenas uma sonda de aplicação foi ativada e como resultado vislumbrou-se o ilustrado na Figura 38.

Figura 38: Fotografia do experimento qualitativo para investigar a dispersão do ozônio na pilha-piloto.



Percebe-se de forma clara a ascensão do ozônio pela parte superior adjacente ao dispositivo de aplicação, sendo compatível com o mostrado pela simulação numérica ilustrada na Figura 36. Essa demonstração qualitativa serve para constatar a validade experimental do estudo proposto e ainda como ferramenta de análise grosseira da dispersão do ozônio na ausência de detectores.

## 5 CONCLUSÃO

O procedimento experimental em escala de bancada utilizando colunas preenchidas com estéreis de mineração permitiu a determinação de parâmetros para validação do modelo de previsão do avanço do gás ozônio no meio poroso subsuperficial.

Neste sentido a utilização de duas cinéticas de primeira ordem aliada às equações de Brinkman se mostrou satisfatória para descrever este fenômeno.

A autodecomposição do ozônio assim como a cinética de interação deste gás com os estéreis puderam ser descritos adequadamente por meio dos modelos propostos. A utilização de colunas ainda facilitou a aquisição da permeabilidade e porosidade. Neste aspecto, o método utilizado para determinar esta medida de permeação gasosa se mostrou adequado. Já a porosidade obtida por adição de etanol mostrou um valor semelhante entre as colunas produzidas para este estudo, indicando a reprodutibilidade do método de preenchimento das colunas.

O experimento com uma pilha-piloto de estéril de mineração de carvão balizou a construção de outro experimento com o estéril de mineração de urânio, utilizado para investigar a questão “microbiologia *versus* ozônio”. A avaliação do avanço do ozônio na pilha construída com estéril da cidade de Caldas-MG mostrou alta correlação com o modelo proposto, sendo que a pressão no contorno de entrada exibiu grande influência na dispersão radial do ozônio.

Outro fator que altera as condições de transporte do ozônio na subsuperfície é a umidade. Este efeito se mostrou inversamente proporcional, ou seja, quanto maior o teor de água no estéril, menor será o alastramento do oxidante.

As simulações com dados reais de campo mostraram que o projeto de disposição das sondas de aplicação de ozônio é altamente dependente dos fatores analisados, como por exemplo: a cinética, a permeabilidade e a pressão na entrada.

Uma observação qualitativa utilizando a reação instantânea entre o ozônio e o iodeto de potássio confirmou o comportamento previsto nas simulações computacionais.

Este trabalho forneceu uma ferramenta de previsão do alastramento do ozônio na subsuperfície. Estudos paralelos mostram em seus resultados grande influência do ozônio nos estéreis de mineração com relação à geração da drenagem ácida. No entanto os resultados não

são conclusivos com relação ao benefício da inserção deste gás nos estéreis. Por exemplo, com o estéril advindo da mineração de carvão os resultados indicaram um incremento na geração da drenagem ácida se comparado ao processo natural. Por outro lado se observou significativa eliminação microbiológica no material. O tratamento com ozônio é, portanto altamente dependente da dose aplicada. Assim, o presente trabalho contribui com o desenvolvimento de uma metodologia para a determinação das condições ideais de aplicação do ozônio que resultem na mais alta inativação microbiológica, sem influenciar no processo de oxidação dos minerais sulfetados.

Desta forma, como sugestão de trabalhos futuros está o estudo da interação do ozônio com microrganismos oxidantes de ferro. Neste contexto, seria oportuna uma descrição detalhada do benefício da inserção de ozônio em pilhas de estéreis de mineração visando mitigar a produção de drenagem ácida. Há ainda a possibilidade de investigar o processo de aceleração da produção de DAM. Nesta perspectiva, o ozônio poderia atuar de maneira a acelerar a formação do efluente ácido de forma a esgotar o potencial de geração da DAM.

## 6 REFERÊNCIAS

Ahfeld DP, Dahmani A, Ji W. A conceptual model of field behavior of air sparging and its implications for application. *Ground Water Monit Remediat* 14:132–139. 1994

Ahn Y, Jung H, Tatavarty R, Choi H, Yang J-W, Kim IS.. Monitoring of petroleum hydrocarbon degradative potential of indigenous microorganisms in ozonated soil. *Biodegradation* 16:45–56. 2005

Álvaro Pires da Silva, Tairone Paiva Leão, Cássio Antonio Tormena, Antonio Carlos Andrade Gonçalves. Determinação Da Permeabilidade Ao Ar Em Amostras Indeformadas De Solo Pelo Método Da Pressão Decrescente. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. 2009; 33:1535-45.

AMARAL, J. E.; KREBS, A. S. J. & PAZZETTO, M. B. Bocas de Minas de Carvão abandonadas em Santa Catarina. *In: XXIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa – Gramado, Rio Grande do Sul, 2009. Anais XXIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Rio Grande do Sul: 27 de setembro a 1º de outubro de 2009. v. 2, p. 397-402.*

Andreozzi R, Insola A, Caprio V, Marotta R, Tufano V. The use of manganese dioxide as a heterogeneous catalyst for oxalic acid ozonation in aqueous solution. *Appl Catal. A Gen* 138:75–81. 1996

APELLO C.A.J. ; POSTMA, D. *Geochemistry, Groundwater and Pollution* A. A. Balkema, Rotterdam, Brookfield, Netherlands, 1994.

Azapagic A. Developing a framework for sustainable development indicators for the mining and minerals industry. *Journal of Cleaner Production* 2004;12(6):639-62.

BALL, B.C. Pore characteristics of soils from two cultivation experiments as shown by gas diffusivities and air permeabilities and air-filled porosities. *J. Soil Sci.*, 32:483- 498, 1981.

BEAULIEU, M. The use of risk assessment and risk management in the revitalization of brownfields in North America: a controlled opening. *In: CONTAMINATEDSOIL'98, Edinburgh, 1998. Proceedings. London,*

The Reserch Center Karlsruhe (FZK), Netherlands Organization for Applied Scientific Research TNO and Scottish Enterprise, 1998, v.1, p. 51-59.

BERNIER, L. R. The potential use of serpentine in the passive treatment of acid mine drainage: batch experiments. *Environmental Geology*, v. 47, p. 670-684, 2005.

BLACKWELL, P.S.; RINGROSE-VOASE, A.J.; JAYAWAR DANE, N.S.; OLSSON, K.A.; MCKENZIE, D.C. & MASON, W.K. The use of air filled porosity and intrinsic permeability to characterize structure of macropore space and saturated hydraulic conductivity of clay soils. *J. Soil Sci.*, 41:215-228, 1990.

Braida WJ, Ong SK. Air sparging effectiveness: Laboratory characterization of airchannel mass transfer zone for VOC volatilization. *J Hazard Mater B87:241–258*. 2001.

Brooks MC, Wise WR, Annable MD.. Fundamental changes in in situ air sparging flow patterns. *Ground Water Monit Remediat* 19:105–113. 1999.

Bruce E. Poling, George H. Thomson, Daniel G. Friend, Richard L. Rowley, W. Vincent Wilding. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 8a Ed, 2008. Chapter 2, Physical and Chemical Data. p.1-517.

BUTLER, B.E. Consultation with national experts: managing contaminated land. *UNEP Industry and Development*, April June, 55-56, 1996.

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

CAYLLAHUA, J. E. B. & TOREM, M. L. Biosorption of nickel on *Rhodococcus opacus* from aqueous solution: determinations of equilibrium and kinetics parameters. *In: International conference clean technologies for the world mining industry*, 8th., 2008, Santiago. *Anais International conference clean technologies for the world mining industry*, 8th. Chile, 2008.



CHANG, I. S.; SHIN, P. K. & KIM, B. H.. Biological treatment of acid mine drainage under sulphate-reducing conditions with solid waste materials as substrate. *Water Research*, v. 34, p. 1269-1277, 2000.

Chao K-P, Ong SK, Huang M-C. Mass transfer of VOCs in laboratory-scale air sparging tank. *J Hazard Mater* 152:1098–1107. 2008.

Choi H, Lim H-N, Kim J, Hwang T-M, Kang J-W. Transport characteristics of gas phase ozone in unsaturated porousmedia for in-situ chemical oxidation. *J Contam Hydrol* 57:81–98. 2002.

Choi H, Lim HN, Kim J. Ozone-enhanced remediation of petroleum hydrocarboncontaminated soil. In Wickramanayake GB, Gavaskar AR, Chen ASC, eds, *Chemical Oxidation and Reactive Barriers: Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*. Battelle Press, Columbus, OH, USA, pp 225–232.2000.

CIPRIANI, M. Mitigação dos Impactos Sociais e ambientais Decorrentes do Fechamento Definitivo de Minas de Urânio. Tese (Doutorado em Geociências – Administração e Política de Recursos Minerais) – Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

Clayton WS. A field and laboratory investigation of air fingering during air sparging. *Ground Water Monit Remediat* 17:134–145. 1998a.

Clayton WS. Ozone and contaminant transport during in-situ ozonation. In Wichramanayake GB, Hinchee RE, eds, *Physical, Chemical, and Thermal Technologies*. Battelle Press, Columbus, OH, USA, pp 389–395. 1998b.

Clayton WS. Remediation of organic chemicals in the vadose zone – injections of gas phase oxidants: ozone gas. In Looney BB, Falta R, eds, *Vadose Zone Science and Technology Solutions*. Battelle Press, Columbus, OH, USA, pp 1049–1054. 2000a.

Clayton WS, Nelson CH. In Situ Sparging: Managing Subsurface Transport and Mass Transfer. *Proceedings, Superfund XVI Conference*, Washington, DC, USA, November 6–8, pp 1135–1144. 1995.

CETEM. CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL. Projeto conceitual para recuperação ambiental da bacia carbonífera Sul Catarinense. RT 33/2000 (Relatório técnico elaborado para o Siecesc). Revisão 01. jan. 2001. v. 1. Disponível em: <[http://siecesc.com.br/meio\\_ambiente/volume\\_001.pdf](http://siecesc.com.br/meio_ambiente/volume_001.pdf)>. Acesso em: 15 jun. 2015.

COREY, A.T. Air permeability. In: KLUTE, A., ed. *Methods of soil analysis: Physical and mineralogical methods*. 2.ed. Madison, American Society of Agronomy, 1986. p.1121- 1136.

COSTA, M. C.; SANTOS, E. S.; BARROS, R. J.; PIRES, C. & MARTINS, M. Wine wastes as carbon source for biological treatment of acid mine drainage. *Chemosphere*, v. 75, p. 831-836, 2009.

CREMASCO, Marco Aurélio. *Fundamentos de transferência de massa/ Marco Aurélio Cremasco*. Campinas, SP: UNICAMP, 1998. 741 p. (Livro-texto ) ISBN 85-268-0425-1

CURTIS, W.R.; DYER, K.L.; WILLIAMS JR., G.P. *A Manual for Training Reclamation Inspectors in the Fundamentals of Hydrology*, U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Northeastern Forest Experiment Station, Kentucky, USA, 1999.

Dahmani MA, Ahlfield DP, Ji W, Farrell M. Air sparging laboratory study. In Hinchee RE, ed, *Air Sparging for Site Remediation*. CRC Press, Boca Raton, FL, USA, pp 108–111. 1994.

DER SPIEGEL: revista alemã semanal, n. 16, p. 292, 1993. EEA - European Environment Agency: *Environment in den European Union at the turn of the century*. Appendix to the summary. Facts and findings per environmental issue, 42 p., Copenhagen, 1999.

Dunn JA, Lunn SR. *Chemical Oxidation of Bioremediated Soils Containing Crude Oil*. Proceedings, Third International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, CA, USA, May 20–23, Paper 2C-21. 2002.

Elder CR, Benson CH. Air channel formation, size, spacing and tortuosity during air sparging. *Ground Water Monit Remediat* 19:171–181. 1999.

ELLIOTT, P.; RAGUSA, S. & CATCHESIDE, D.. Growth of sulfate-reducing bacteria under acidic conditions in an upflow anaerobic bioreactor as a treatment system for acid mine drainage. *Water Research*, v. 32, p. 3724-3730, 1998.

EPA - U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY Batch - type Procedures for Estimating Soil Adsorption of Chemicals, Technical Resource Document, EPA/530/SW-87/006-F, p. 76- 86, Washington, USA , April 1992.

ERDEM, E.; KARAPINAR, N. & DONAT, R.. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 280, p. 309–314, 2004.

EVANS, F. L. Ozone in water and wastewater treatment. Michigan: Ann Arbor Science, 1972.

FAGUNDES, J.R.T. Balanço Hídrico do Bota-Fora BF4 da Mina Osamu Utsumi, INB, como Subsídio para Projetos de Remediação de Drenagem Ácida. 2005. Dissertação (Mestrado). Escola de Minas - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2005.

FENG, D.; ALDRICH, C. & TAN, H.. Treatment of acid mine water by use of heavy metal precipitation and ion exchange. *Minerals Engineering*, v. 13, p. 623-642, 2000.

FETTER, C.W. Contaminant hidrogeology. New York, Macmillan Publishing Company, 1993.

FISH, A.N. & KOPI, A.J. The use of a simple field air permeability as a rapid indicator of functional soil pore space. *Geoderma*, 63:255-264, 1994.

Fogel S, Kerfoot WB. Bacterial Degradation of Aliphatic Hydrocarbons Enhanced by Pulsed Ozone Injection. *Proceedings, Fourth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, Monterey, CA, USA, May 24–27, Paper 3B-05. 2004.

FOGLER, H. Scott. Elementos de engenharia das reações químicas. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 892p. ISBN 9788521613152

FRAENKEL, M.O.; SANTOS, R.C; LOUREIRO, F.E.V.L; MUNIZ, W.S. Jazida de Urânio no Planalto de Poços de Caldas – Minas gerais. In: DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUCAO MINERAL. Principais Depósitos Minerais do Brasil: Recursos Minerais Energéticos. Brasília : DNPM,. vol 1, cap. 5, p.89-103. 1985

GAIKWAD, R. W. & GUPTA, D.V. Review on removal of heavy metals from acid mine drainage. *Applied Ecology and Environmental Research*, v. 6, p. 81-98, 2008.

GAO, Y. L.; ARUP, K. S.& SIMPSON, D. A new hybrid inorganic sorbent for heavy metals removal. *Water Research*, v. 29, p. 2195-2205, 1995.

GARCIA Jr, O. Utilização de Microrganismos em Processos Bio-hidrometalúrgicos. In: I & II Encontros de Metalurgia, Mineração e Materiais da UFMG. Belo Horizonte, 1995. Anais I & II Encontros de Metalurgia, Mineração e Materiais da UFMG. Belo Horizonte, 1995.

Goi A, Trapido M. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil: The Fenton reagent versus ozonation. *Environ Technol* 25:155–164. 2004.

GROENEVELT, P.H.; KAY, B.D. & GRANT, C.D. Physical assessment of soil with respect to rooting potential. *Geoderma*, 34:101-114, 1984.

Hein GL, Gierke JS, Hutzler NJ, Falta RW. Three-dimensional experimental testing of a two phase flow-modeling approach for air sparging. *Ground Water Monit Remediat* 17:222–230. 1997.

Hoigné J, Bader H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water – I: Non-dissociating organic compounds. *Water Res* 17:173–183. 1983a

Hoigné J, Bader H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water – II: Dissociating organic compounds. *Water Res* 17:185–194. 1983b.

Hoigné J, Bader H, Haag WR, Staehelin J. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water – III: Inorganic compounds and radicals. *Water Res* 19:993–1004. 1985.

Hsu I-Y, Masten SJ. Modeling transport of gaseous ozone in unsaturated soils. *J Environ Eng* 127:546–554. 2001.

Huling SG, Pivetz BE. Engineering Issue: In-Situ Chemical Oxidation. EPA/600/R-06/072. U.S. Environmental Protection Agency Office of Research and Development, National Risk Management Research Laboratory, Cincinnati, OH, USA. 58 p. 2006.

HUTCHINSON, I.P.G.; ELLISON, R.D. *Mine Waste Management*, Lewis Publishers, Boca Raton, USA, 1992.

IVERSEN, B.V.; MOLDRUP, P.; SCHJONNING, P. & LOLL, P. Air and water permeability in differently textured soils at two measurement scales. *Soil Sci.*, 166:643-659, 2001b.

Jeffrey L. Heiderscheidt, Tissa H. Illangasekare, Robert C. Borden, Neil R. Thomson. *In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation*. 1a ed. New York. Chapter 6, Principles Of Isco Related Subsurface Transport And Modeling, p. 233-83. 2011.

JENKE, D. R. & DIEBOLD, F. E. Recovery of valuable metals from acid mine drainage by selective titration. *Water Research*, v. 17, n. 11, p. 1585-1590, 1983.

Johnson PC. Assessment of the contributions of volatilization and biodegradation to in situ air sparging performance. *Environ Sci Technol* 32:276–281. 1998.

Johnson PC, Johnson RL, Bruce CL, Leeson A. *Advances in situ air sparging/biosparging*. *Bioremediat J* 5:251–266. 2001.

Jung H, Kim J, Choi H. Reaction kinetics of ozone in variably saturated porous media. *J Environ Eng* 130:432–441. 2004.

Jung H, Sohn K-D, Neppolian B, Choi H. Effect of soil organic matter (SOM) and soil texture on the fatality of indigenous microorganisms in integrated ozonation and biodegradation. *J Hazard Mater* 150:809–817. 2008.

Kainulainen T, Tuhkanen T, Vartiainen T, Heinonen-Tanski H, Kalliokoski P. The effect of different oxidation and filtration processes on the molecular size distribution of humic material. *Water Sci Technol* 30:169–174. 1994.

KAWAMOTO, K.; MOLDRUP, P.; SCHJONNING, P.; IVERSEN, B.V.; ROLSTON, D.E. & KOMATSU, T. Gas transport parameters in the vadose zone: Gas diffusivity in field and lysimeter soil profiles. *Vadose Zone J.*, 5:1194- 1204, 2006.

Kim J, Choi H. Modeling in situ ozonation for the remediation of nonvolatile PAH contaminated unsaturated soils. *J Contam Hydrol* 55:261–285. 2002.

KIRKHAM, D. Field method for determination of air permeability of soil in its undisturbed state. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 11:93-99, 1946.

KOPPE, J. C. & COSTA, J. F. C. L. A lavra de carvão e o meio ambiente em Santa Catarina. *In: SOARES, P. S. M.; dos SANTOS, M. D. C. & POSSA, M. V. Carvão Brasileiro: tecnologia e meio ambiente.* Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. p. 25-35.

LA, H.; KIM, K.; QUAN, Z.; CHO, Y. & LEE, S. Enhancement of sulfate reduction activity using granular sludge in anaerobic treatment of acid mine drainage. *Biotechnology Letters*, v. 25, p. 503–508, 2003.

Langlais B, Reckhow DA, Brink DR. *Ozone in Water Treatment: Application and Engineering.* Lewis Publishers, Boca Raton, FL, USA. 569 p. 1991.

Leeson A, Hinchee RE. 1996a. Principles and Practices of Bioventing: Volume I: Bioventing Principles. Prepared for the Air Force Center for Engineering and the Environment, Brooks City-Base, TX, USA. 178 p. <http://www.afcee.af.mil/shared/media/document/AFD-070926-074.pdf>. Accessed July 12, 2010.

Leeson A, Hinchee RE. 1996b. Principles and Practices of Bioventing: Volume II: Bioventing Design. Prepared for the Air Force Center for Engineering and the Environment, Brooks City-Base, TX, USA. 189 p. <http://www.afcee.af.mil/shared/media/document/AFD-070926-075.pdf>. Accessed July 12, 2010.

Lim HN, Hwang TM, Kang JW. Characterization of ozone decomposition in a soil slurry: Kinetics and mechanism. *Water Res* 36:219–229. 2002.

LI, H.; JIAO, J.J. & LUK, M. A falling-pressure method for measuring air permeability of asphalt in laboratory. *J. Hydrol.*, 286:69-77, 2004.

Lin S, Gurol MD. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: Kinetics, mechanism, and implications. *Environ Sci Technol* 32:1417–1423. 1998.

LOPES, R. P.; SANTO, E. L. & GALATTO, S. L. Mineração de carvão em Santa Catarina: geologia, geoquímica e impactos ambientais. In: MILIOLI, G.; dos SANTOS, R. & CITADINI-ZANETTE, V. Mineração de carvão, meio ambiente e desenvolvimento sustentável no sul de Santa Catarina. Curitiba: Juruá, 2009. p. 51-70.

Luster-Teasley S, Ubaka-Blackmoore N, Masten SJ, Evaluation of soil pH and moisture content on in-situ ozonation of pyrene in soils. *J Hazard Mater* 167:701–706. 2009.

MATLOCK, M. M.; HOWERTON, B. S. & ATWOOD, D. A. Chemical precipitation of heavy metals from acid mine drainage. *Water Research*, v. 36, p. 4757–4764, 2002.

MAUSTELLER, J. W. *Ozone*. MSA Research Corporation, 1989.

MCKENZIE, B.M. & DEXTER, A.R. Methods for studying the permeability of individual soil aggregates. *J. Agric. Eng. Res.*, 65:23-28, 1996.

MEI/CANADA, Ministry of Employment and Investment, B.C. Health Safety and Reclamation Code for Mines in British Columbia, B.C., Canada, 1997.

MENDONÇA, R.M.G., SOARES, P.S.M., van HUYSSSTEEN, E. Algumas Considerações sobre os Mecanismos de Geração de Drenagem Ácida de Rochas e Medidas Mitigadoras, Proceedings VI Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology, vol. 3, pp. 382-386, Rio de Janeiro, Brazil, May, 2001.

M. Le Bars and M.G. Worster, Interfacial Conditions Between a Pure Fluid and a Porous Medium: Implications for Binary Alloy Solidification, *J. of Fluid Mechanics*, vol. 550, pp. 149–173, 2006.

MOLDRUP, P.; OLESEN, T.; YAMAGUCHI, T.; SCHJONNING, P. & ROLSTON, D.E. Modelling diffusion and reaction in soils. VIII. Gas diffusion predicted from single-potential diffusivity or permeability measurements. *Soil Sci.*, 164:75-81, 1999.

MURTA, F.C. Ensaios de Colunas para a Avaliação de Remediação Passiva de Drenagem Ácida na Mina Osamu Utsumi (INB), Caldas/MG.2005. 127p. Dissertação (Mestrado)-Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2005.

Naydenov A, Mehandjiev D. Complete oxidation of benzene on manganese dioxide by ozone. *Appl Catal A Gen* 97:17–22. 1993.

NBR 1328, Elaboração e apresentação de projeto de disposição de rejeitos de beneficiamento, em barramento em mineração, ABNT, Rio de Janeiro, 1993.

NBR 1329, Elaboração e apresentação de projeto de disposição de estéril, em pilha em mineração, ABNT, Rio de Janeiro, 1993.

NETO, R. R., SANTOS DOS, E. F., IZIDORO, G., VIEIRA, P. C., SCHNEIDER, I. A. H. Utilização do Lodo de uma Estação de Tratamento de Drenagens Ácida de Minas em Materiais Cerâmicos. In: XXI ENTMME – Natal-RN, novembro de 2005. Anais.Rio Grande do Norte, 2005.

NORDSTROM, D.K. Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals in *Acid Sulphate Weathering*, D.K. Nordstrom, Ed., *Soil Sci. Soc. Amer.*, Spec. publ. n° 10, 1982.



NUCLEBRAS – EMPRESAS NUCLEARES BRASILEIRAS S.A.  
Complexo Mínero-Industrial do Planalto de Poços de Caldas, 1982.

ORLANDI FILHO, V.; KREBS, A. S. J. & GIFFONI, L. E. Excursão virtual pela serra do rio do rastro. CPRM - Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais: Serviço Geológico do Brasil, 2002. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/coluna/carvaomineral0.html>>. Acesso em: 15 de jun. de 2015.

Ohlenbusch G, Hesse S, Frimmel FH. Effects of ozone treatment on the soil organic matter on contaminated sites. *Chemosphere* 37:1557–1569. 1998.

O’Mahony MM, Dobson ADW, Barnes JD, Singleton I. The use of ozone in the remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminated soil. *Chemosphere* 63:307–314. 2006.

PASTORE, E.L. e MIOTO, J.A. Impactos Ambientais em Mineração com Ênfase à Drenagem Mineira Ácida e Transporte de Contaminantes. *Revista Solos e Rochas*, São Paulo, 23, p. 33-53, 2000.

POULSEN, T.G.; IVERSEN, B.V.; YAMAGUCHI, T.; MOLDRUP, P. & SCHJONNING, P. Spatial and temporal dynamics of air permeability in a constructed field. *Soil Sci.*, 166:153-162, 2001.

Reisen F, Arey J. Reactions of hydroxyl radicals and ozone with acenaphthene and acenaphthylene. *Environ Sci Technol* 36:4302–4311. 2002.

RITCEY, G.M. *Tailings Management Problems and Solutions in the Mining Industry*, Elsevier, Amsterdam, 1989.

ROBERTSON, W.D. *Sulfide Oxidation Mechanisms: Controls and Rates of Oxygen Transport*, MAC Short Course Handbook Vol. 22, pp. 163 -183, J.L. Jambor ; D.W. Blowes (eds.), Waterloo, Ontario, May 1994.

RODRIGUES, J. A. Drenagem do Bota-Fora 4 (Mina de Urânio de Caldas): Aspectos Hidroquímicos e Hidrogeológicos. 2001. 270p.

Dissertação (Mestrado)- Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2001.

ROSEBERG, R.J. & McCOY, E.L. Measurement of soil macropore air permeability. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 54:969- 974, 1990.

ROSE, S. & GHASZI, A. M. Experimental study of the stability of metals associated with iron oxyhydroxides precipitated in acid mine drainage. *Environmental Geology*, v. 36. p. 364-370, 1998.

SÁNCHEZ, L.E. A desativação de empreendimentos industriais: um estudo sobre o passivo ambiental. São Paulo, 1998. 178p. Tese (Livro-Docência) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

SENGUPTA, M. Environmental impacts of mining – monitoring, restoration, and control. Lewis Publishers, v. 1, p. 167-259, 1993.

SIECESC - Sindicato da Indústria de Extração de Carvão do Estado de Santa Catarina. Histórico do Carvão em Santa Catarina, 2010. Disponível em: <<http://www.siecesc.com.br>> Acesso em: 15 de jun. de 2015.

Shin W-T, Garanzuay X, Yiacoumi S, Tsouris C, Gu B, Mahinthakumar G.. Kinetics of soil ozonation: An experimental and numerical investigation. *J Contam Hydrol* 72:227–243. 2004

SINGER, P.C.; STUMM, W., Acid Mine Drainage - The Rate-Determining Step, *Science*, pp. 1121- 1123, (167), 1970.

Staelin J, Buehler RE, Hoigné J. Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 2. OH and HO<sub>4</sub> as chain intermediates. *J Phys Chem* 88:5999–6004. 1984.

Sung M, Huang CP. In situ removal of 2-chlorophenol from unsaturated soils by ozonation. *Environ Sci Technol* 36:2911–2918. 2002.

TEIXEIRA, C. M.; RAMIRES, I.; GARCIA, J.O.; GUASTALDI, A. C. Aplicação de Técnicas Eletroquímicas no Estudo da Dissolução Oxidativa da Covelita (Cus) por *Thiobacillus Ferrooxidans*. In: *Química Nova*, v.25 II, 2002, p 20-26.

Tomiyasu H, Fukutomi H, Gordon G. Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution. *Inorg Chem* 24:2962–2966. 1985.

TSUKAMOTO, T. K.; KILLION, H. A. & MILLER, G. C. Column experiments for microbiological treatment of acid mine drainage: low-temperature, low-pH and matrix investigations. *Water Research*, v. 38, p. 1405-1418, 2004.

TULI, A.; HOPMANS, J.W. & ROLSTON, D.E. Comparison of air and water permeability between disturbed and undisturbed soils. *Soil Sci. Soc. Am.J.*, 69:1361-1371, 2005.

UMITA, T. Biological mine drainage treatment. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 16, p. 179-188, 1996.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. Chemical oxidation in: how to evaluate alternative cleanup technologies for underground storage tank sites: a guide for corrective action plan reviewers. Washington D.C.: USEPA, 2004. (EPA 510-R-04-002)

UTGIKAR, V.; CHENA, B.; TABAKA, H. H.; BISHOPA, D. F. & GOVIND, R.. Treatment of acid mine drainage: I. Equilibrium biosorption of zinc and copper on non-viable activated sludge. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 46, p.19-28, 2000.

VAZ, P. A. B. Reparação do dano ambiental – Caso concreto: mineração em Santa Catarina e o meio ambiente. *Revista CEJ*, n. 22, p. 41-48, jul./set. 2003

VOGELER, I.; CHICHOTA, R.; SIVAKUMARAN, S.; DEURER, M. & McIVOR, I. Soil assessment of apple orchards under conventional and organic management. *Aust. J. Soil. Res.*, 44:745-752, 2006.

VOLESKY, B. Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions. *Biotechnology Letters*, v. 10, n. 2, p. 135 - 149, 1988.

WEI, X.; VIADERO Jr, R. C. & BUZBY, K. M.. Recovery of iron and aluminum from acid mine drainage by selective precipitation. *Environmental Engineering Science*, v. 22, p. 745-755, 2005.

WELLS, T.; FITYUS, S.; SMITH, D.W. & MOE, H. The indirect estimation of saturated hydraulic conductivity of soils, using measurements of gas permeability. I. Laboratory testing with dry granular soils. *Aust. J. Soil Res.*, 44:719- 725, 2006.

WHELAN, B.M.; KOPPI, A.J.; McBRATNEY, A.B. & DOUGHERTY, W.J. An instrument for the *in situ* characterisation of soil structural stability based on the relative intrinsic permabilities to air and water. *Geoderma*, 65:209-222, 1995.

Won-Tae Shina, Xandra Garanzuaya, Sotira Yiacoumia, Costas Tsourisb, Baohua Gub, G. (Kumar) Mahinthakumar. Kinetics of soil ozonation: an experimental and numerical investigation. *Journal of Contaminant Hydrology*. 2004;72: 227– 243

XIE, J. Z.; CHANG, H. & KILBANE, J.J.. Removal and recovery of metal ions from wastewater using biosorbents and chemically modified biosorbents. *Bioresource Technology*, v. 57, p. 127-136, 1996.

YONG, R.N.; MOHAMED, A.M.O ; WARKENTIN, B.P. *Principles of Contaminant Transport in Soils*, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 1992.

ZAGURY, G. J.; KULNIEKS, V. I. & NECULITA, C. M.. Characterization and reactivity assessment of organic substrates for sulphate-reducing bacteria in acid mine drainage treatment. *Chemosphere*, v. 64, p. 944-954, 2006.

Zhang H, Ji L, Wu F, Tan J. In situ ozonation of anthracene in unsaturated porous media. *J Hazard Mater B*120:143–148. 2005.

ZOUBOULIS, A. I.; LOUKIDOU, M.X. & MATIS, K.A. Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils. *Process Biochemistry*, v. 39, p. 909–916, 2004.

**TRABALHOS PUBLICADOS**

*-Estudo Do Avanço Do Gás Ozônio Em Pilhas De Estéril De Mineração De Carvão. XXVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Poços de Caldas-MG, 18 a 22 de Outubro 2015*

*-Controle De Microrganismos Formadores De Drenagem Ácida Em Estéreis De Mineração De Carvão Utilizando Ozônio. XXVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Poços de Caldas-MG, 18 a 22 de Outubro 2015*