



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA – UFSC

CENTRO TECNOLÓGICO

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE
ALIMENTOS**

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**OXIDAÇÃO QUÍMICA *IN SITU* DO REJEITO DE MINERAÇÃO DE CARVÃO
PARA MITIGAÇÃO DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINA**

THAUAN GOMES

FLORIANÓPOLIS – SC

2020

Thauan Gomes

**OXIDAÇÃO QUÍMICA *IN SITU* DO REJEITO DE MINERAÇÃO DE CARVÃO
PARA MITIGAÇÃO DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINA**

Tese de doutorado submetida ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Santa Catarina.

Orientador: Prof. Dr. Marinho Bastos Quadri.

Coorientador: Prof. Dr. Elidio Angioletto.

FLORIANÓPOLIS – SC

2020

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

Gomes, Thauan

OXIDAÇÃO QUÍMICA *IN SITU* DO REJEITO DE MINERAÇÃO DE CARVÃO
PARA MITIGAÇÃO DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINA / Thauan Gomes ;
orientador, Marinho Bastos Quadri, coorientador, Elidio
Angioletto, 2020. 155 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Drenagem ácida de mina. 3.
Rejeito de mineração de carvão. 4. Modelagem e simulação.
I. Bastos Quadri, Marinho . II. Angioletto, Elidio. III.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós
Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Thauan Gomes

**Título: OXIDAÇÃO QUÍMICA *IN SITU* DO REJEITO DE MINERAÇÃO DE
CARVÃO PARA MITIGAÇÃO DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINA**

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Adriano da Silva, Dr.

Instituição UFSC/PósENQ

Prof. Bruno Augusto Mattar Carciofi, Dr.

Instituição UFSC/PPGEAL

Prof. Michael Peterson, Dr.

Instituição UNESC

Prof. Márcio Antônio Fiori, Dr.

Instituição UNOCHAPECÓ

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de doutor em Engenharia Química.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof. Marinho Bastos Quadri, Dr.

Orientador

Florianópolis, 2020.

AGRADECIMENTOS

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

Ao Prof^o. Dr. Marinho Bastos Quadri por me acolher na Pós-Graduação em Engenharia Química e me conceder valiosas orientações.

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

Ao Prof^o. Dr. Elidio Angioletto pela confiança, amizade e oportunidade oferecida.

Ao LADEBIMA e à UNESC, por disponibilizarem recursos de pesquisa e espaço para desenvolvimento deste trabalho.

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

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.

RESUMO

A drenagem ácida de mina (DAM) é um dos maiores problemas ambientais causados pela atividade de mineração. A DAM é resultado da oxidação de sulfetos presentes nos rejeitos de minério, sendo causada pela presença de oxigênio, água e microrganismos. A geração de DAM é persistente ao longo do tempo. Os tratamentos convencionais, via de regra, somente atenuam (e não extinguem) o problema. Há também maneiras de prevenir a geração de DAM. Como a oxidação do conteúdo pirítico (sulfetos) é causada pelo oxigênio, água e microrganismos (por exemplo, bactérias oxidantes de ferro), a formação da DAM pode ser limitada pela exclusão de qualquer um desses três componentes. No entanto, não há estudos sobre uma possível exclusão dos sulfetos presentes no rejeito de mineração para evitar a formação da DAM. Neste cenário, uma hipótese é utilizar o processo de oxidação química *in situ* para este fim. Este processo é uma tecnologia conhecida para tratamento de solos contaminados, porém a literatura não reporta um sistema de oxidação de rejeitos de mineração para eliminação de sulfetos. Assim, este trabalho teve o objetivo de (1) investigar a aplicação de oxidantes químicos (ozônio e peróxido de hidrogênio) no rejeito de mineração de carvão para maximizar temporariamente a lixiviação de metais e assim extinguir os minerais sulfetados responsáveis pela formação de DAM e (2) desenvolver modelos fenomenológicos que auxiliem na dosagem e estimem a propagação do oxidante na subsuperfície do rejeito de mineração. Para o objetivo (1) foram realizados experimentos utilizando colunas e lisímetros preenchidos com rejeito de mineração de carvão. Estes ensaios foram promovidos pela percolação de água e monitoramento do pH, Eh e concentrações de metais e sulfatos. A caracterização ecotóxica do líquido percolado e análise elementar do rejeito também foram realizadas. Além disso, a influência microbiológica na formação da DAM foi testada. A técnica de número mais provável (NMP) foi utilizada para quantificação de microrganismos presentes. Para o objetivo (2) foram desenvolvidos modelos baseados nas equações de Brinkman e Richards para o escoamento e na equação da conservação da espécie química para meios porosos com saturação variável. Ensaios para determinação das leis de velocidade de decomposição dos oxidantes (ozônio e peróxido de hidrogênio) quando expostos ao rejeito de mineração foram desempenhados. Isto permitiu o uso de taxas reacionais experimentais nos modelos desenvolvidos. No experimento com lisímetros foi observado que a aplicação de ozônio incrementa a lixiviação de ferro e formação de sulfatos e diminui o desenvolvimento microbiológico. Nos ensaios com colunas de lixiviação foi verificado que a aplicação de ozônio e peróxido de hidrogênio é capaz de incrementar a lixiviação de metais e sulfatos, além de reduzir o teor de enxofre no rejeito de mineração, quando comparado a um grupo controle. Além disso, a toxicidade do lixiviado diminui após a aplicação de oxidantes químicos, enquanto o efeito ecotóxico permanece no grupo controle. Isto denota que a redução na quantidade de sulfetos presentes é uma estratégia para tornar inerte uma pilha de rejeitos de mineração de carvão. Os modelos desenvolvidos mostraram compatibilidade com os resultados experimentais. Foi observado que a propagação de ozônio na subsuperfície é limitada, sendo que o espaçamento de 0,5 m entre sondas de aplicação causa regiões onde a mínima concentração de ozônio é da ordem de $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$. Para a simulação de infiltração de peróxido de hidrogênio foi observado que o raio de aplicação influencia o volume efetivo transporte. Este trabalho representa um avanço na busca pela mitigação de um dos maiores problemas ambientais associados à mineração. A proposta de acelerar a formação de DAM é uma nova solução para o desafio de estabilizar pilhas de rejeitos. A estratégia de análise experimental da cinética reacional acoplado à um modelo multifísico contribui para o entendimento do alastramento dos oxidantes, fundamental para otimização e tratamento de rejeitos de mineração.

Palavras-chave: Drenagem ácida de mina; ozônio; peróxido de hidrogênio; rejeito de mineração de carvão; modelagem e simulação.

ABSTRACT

Acid mine drainage (AMD) is one of the biggest environmental problems caused by mining activity. AMD is the result of the oxidation of sulfides present in ore tailings, caused by the presence of oxygen, water and microorganisms. The generation of AMD is persistent over time. Conventional treatments, as a rule, only mitigate (and do not extinguish) the problem. There are also ways to prevent the generation of AMD. Since the oxidation of the pyritic content (sulfides) is caused by oxygen, water and microorganisms (for example, iron oxidizing bacteria), the formation of AMD can be limited by excluding any of these three components. However, there are no studies on a possible exclusion of sulfides present in mining tailings to prevent the formation of AMD. In this scenario, one hypothesis is to use the *in situ* chemical oxidation for this purpose. This process is a known technology for the treatment of contaminated soils, but the literature does not report an oxidation system for mining waste to eliminate sulfides. Thus, this work aimed (1) to investigate the application of chemical oxidants (ozone and hydrogen peroxide) in coal mining tailings to temporarily maximize the leaching of metals and thus extinguish the sulfide minerals responsible for the formation of AMD and (2) to develop phenomenological models that assist in the dosage and estimate the propagation of the oxidant in the subsurface of the mining waste. For objective (1), experiments were performed using columns and lysimeters filled with coal mining tailings. These tests were promoted by water percolation and monitoring of pH, Eh and metals and sulfates concentrations. The ecotoxicological characterization of the percolated liquid and elemental analysis of the tailings were also carried out. In addition, the microbiological influence on the formation of AMD was tested. The most probable number (MPN) technique was used to quantify the microorganisms present. For objective (2), models based on the Brinkman and Richards equations for flow and the chemical species conservation equation for porous media with variable saturation were developed. Tests for determining the rate laws of oxidants decomposition (ozone and hydrogen peroxide) when exposed to mining waste were performed. This allowed the use of experimental reaction rates in the developed models. In the experiment with lysimeters it was observed that the application of ozone increases the leaching of iron and formation of sulfates and decreases the microbiological growth. In the tests with leaching columns it was found that the application of ozone and hydrogen peroxide is able to increase the leaching of metals and sulfates. In addition, the application of chemical oxidants reduces the presence of sulfur in mining waste, when compared to a control group. It was also observed that the toxicity of the leachate decreases after the application of chemical oxidants, while in the control group the ecotoxic effect remains. This denotes that the reduction in the amount of sulfides present is a strategy to render a pile of coal mining waste inert. The developed models showed compatibility with the experimental results. It was observed that the propagation of ozone in the subsurface is limited, and the spacing of 0.5 m between application probes causes regions where the minimum concentration of ozone is in the order of $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$. For the simulation of hydrogen peroxide infiltration in the pilot pile it was observed that the application radius influences the effective transport volume. This work represents an advance in the quest to mitigate one of the biggest environmental problems associated with mining. The proposal to accelerate the formation of AMD is a new solution to the challenge of stabilizing tailings piles. The strategy of experimental analysis of reaction kinetics coupled with a multiphysical model contributes to the understanding of the spread of oxidants, which is essential for the optimization and treatment of mining waste.

Keywords: Acid mine drainage; ozone; hydrogen peroxide; coal mining tailings; modeling and simulation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Rejeito de minério de carvão situado às margens do rio Sangão em Criciúma-SC..	24
Figura 2: Ilustração conceitual de uma pilha de rejeitos exposta a atmosfera.	27
Figura 3: Impactos ambientais gerados pela DAM: rio Sangão com rejeito de mineração de carvão depositado em sua margem (A) e rejeitos oriundos da mineração/beneficiamento do carvão expostos ao meio ambiente em Criciúma (B).	29
Figura 4: Ilustração de um sistema de lavagem do solo <i>in situ</i>	39
Figura 5: Estrutura molecular do ozônio.	49
Figura 6: Representação das estruturas de ressonância da molécula de ozônio.	49
Figura 7: Ilustração conceitual de um sistema de oxidação química <i>in situ</i>	50
Figura 8: Organograma das metodologias empregadas.	63
Figura 9: Localização do local de coleta do rejeito de mineração.	64
Figura 10: Representação experimental dos lisímetros de cada grupo experimental (A) e detalhes da recirculação (B).	65
Figura 11: Montagem do experimento com lisímetros: Rejeito de mineração de carvão (A), preenchimento dos lisímetros (B), vista superior (C) local do experimento (D).	66
Figura 12: Detalhes do Grupo 2-Ozônio (A) e dimensões da sonda de aplicação (B).	67
Figura 13: Representação experimental das colunas de laboratório para estudo de formação da DAM.	70
Figura 14: Organograma experimental.	71
Figura 15: Detalhamento da injeção de ozônio e dosagem.	71
Figura 16: Ilustração conceitual da abordagem utilizada para obtenção de parâmetros cinéticos seguida de utilização/aplicação em modelos multifísicos.	74
Figura 17: Esquema experimental para determinar a taxa de decomposição do ozônio.	75
Figura 18: Esquema experimental para determinar a taxa de decomposição do peróxido de hidrogênio.	77
Figura 19: Reator integral em estado estacionário - Condições: $s=0,16$; $CO_3, entrada=0,06875 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$; $u_{entrada} = 0,52627 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. As condições de contorno e malha são mostradas.	80
Figura 20: Pilha piloto experimental: geometria e condições de contorno. Detalhes do tubo de injeção (A) e sonda de amostragem (B) são mostrados.	82
Figura 21: Célula de detecção utilizada para amostragem de ozônio na pilha piloto.	83

Figura 22: Teste de malha para o modelo para propagação do ozônio em uma pilha piloto de rejeito de mineração de carvão. Análise do desvio (A) em relação a resposta e detalhes da malha (B).....	84
Figura 23: Modelo para o consumo do peróxido de hidrogênio: equações governantes para $s = 0,5$ e $s = 1$ em (A) e excesso de fase líquida em (B).....	85
Figura 24: Pilha piloto: geometria e condições contorno. Em (A), (B) e (C) são ilustrados detalhes da dimensão do topo da pilha em que foram simulados a infiltração da solução de peróxido de hidrogênio.....	89
Figura 25: Saturação inicial da pilha-piloto para a simulação da infiltração de peróxido de hidrogênio.....	90
Figura 26: Teste de malha para a o modelo de propagação do peróxido de hidrogênio ao longo da pilha de rejeito de mineração de carvão.....	91
Figura 27: Difração de raios X para o rejeito de mineração “ <i>in natura</i> ”.....	93
Figura 28: Diagrama pH/Eh: Monitoramento para mês 1 (A), mês 2 (B), mês 3 (C), mês 4 (D) e mês 5 (E). Nesta figura é destacado o posicionamento dos grupos experimentais e a região onde há condições para formação da DAM.....	95
Figura 29: Concentração de alumínio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) no percolado dos grupos experimentais para a leitura 1 (A) e leitura 2 (B). As leituras 1 e 2 se referem respectivamente a um e dois meses após início do tratamento.....	96
Figura 30: Concentração de ferro total ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) no percolado dos grupos experimentais para a leitura 1 (A) e leitura 2 (B). As leituras 1 e 2 se referem respectivamente a um e dois meses após início do tratamento.....	96
Figura 31: Concentração de manganês ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) no percolado dos grupos experimentais para a leitura 1 (A) e leitura 2 (B). As leituras 1 e 2 se referem respectivamente a um e dois meses após início do tratamento.....	97
Figura 32: Acidez ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) no percolado dos grupos experimentais para a leitura 1 (A) e leitura 2 (B). As leituras 1 e 2 se referem respectivamente a um e dois meses após início do tratamento.	97
Figura 33: Condutividade ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) no percolado dos grupos experimentais para a leitura 1 (A) e leitura 2 (B). As leituras 1 e 2 se referem respectivamente a um e dois meses após início do tratamento.....	98
Figura 34: Concentração de sulfatos ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) no percolado dos grupos experimentais para a leitura 1 (A) e leitura 2 (B). As leituras 1 e 2 se referem respectivamente a um e dois meses após início do tratamento.....	98

Figura 35: NMP · 100mL ⁻¹ para microrganismos oxidantes de ferro após 6 meses de tratamento.	100
Figura 36: Média de pH (A), Eh (B) e condutividade (C) dos grupos experimentais ao longo do tratamento.	102
Figura 37: Concentração de sulfatos no lixiviado no final das etapas 1 (A), 2 (B) e 3 (C). * p <0,05, ** p <0,01 e *** p <0,001 vs. respectivo grupo controle (W).	103
Figura 38: Concentração de metais (Al + Fe + Mn + K) no lixiviado no final das etapas 1 (A), 2 (B) e 3 (C). . * p <0,05, ** p <0,01 e *** p <0,001 vs. respectivo grupo controle (W). ...	104
Figura 39: Análise de FRX do rejeito de mineração de carvão no fim do tratamento: SO ₃ (A) e Fe ₂ O ₃ (B). * p <0,05, ** p <0,01 e *** p <0,001 vs. rejeito sem tratamento.....	106
Figura 40: Efeitos tóxicos subcrônicos do lixiviado em bulbos de <i>A. cepa</i> em termos de comprimento radicular (A) e biomassa radicular (B). * p <0,05, ** p <0,01, *** p <0,001 e **** p <0,0001 vs. respectivo grupo controle (água mineral).	108
Figura 41: Efeitos tóxicos subcrônicos do lixiviado em sementes de <i>L. sativa</i> em termos de germinação (A) e crescimento radicular (B). * p <0,05, ** p <0,01 e *** p <0,001 vs. respectivo grupo controle (água mineral).	108
Figura 42: Efeitos tóxicos do lixiviado em <i>Artemia sp.</i> em termos de organismos vivos após 24 h.	110
Figura 43: Determinação da taxa de decomposição do ozônio: Ln CO ₃ , entrada versus Ln (-RO ₃).	111
Figura 44: Resultados para a decomposição do peróxido de hidrogênio: comparação entre o modelo proposto e os dados experimentais. CH ₂ O ₂ (inicial) = 0,5 mol · L ⁻¹ em (A) e CH ₂ O ₂ (inicial) = 2,5 mol · L ⁻¹ em (B).	113
Figura 45: Comparação entre o modelo proposto e os dados experimentais para os ensaios com ozônio.	114
Figura 46: Perfil de concentração de ozônio no reator integral. Nesta demonstração: CO ₃ , entrada= 0,1 mol · m ⁻³ e u entrada= 0,4 m · s ⁻¹	115
Figura 47: Propagação do ozônio em uma pilha-piloto de rejeito de mineração de carvão para diferentes pressões na sonda injeção.	117
Figura 48: Demonstração das linhas de contorno para a distribuição da pressão no interior da pilha-piloto de rejeito de mineração de carvão. São mostradas as condições de aplicação de 800 e 500 Pa na sonda de injeção.	118
Figura 49: Concentração de ozônio em função do tempo na fronteira de amostragem: comparativo dos dados experimentais frente ao modelo.	119

Figura 50: Planejamento do espaçamento entre sondas supondo pressão de 800 Pa na sonda de aplicação. Vista superior de uma pilha de rejeitos.	120
Figura 51: Concentração de ozônio no regime estacionário em função da distância radial do local de injeção.	121
Figura 52: Distância efetiva de transporte (definida como a distância em que a concentração de oxidante atinge pelo menos 10% da concentração injetada) em função da saturação.	121
Figura 53: Saturação/fração de volume de líquido (A) e propagação do ozônio (B) para a pilha com distribuição de umidade não-uniforme em $t = 300$ s.	122
Figura 54: Saturação (s) (A) e taxa de consumo de peróxido de hidrogênio ($-RH2O2$) (B) ao longo da pilha de rejeito de mineração de carvão.	124
Figura 55: Velocidade de Darcy (A) e capacidade específica de umidade (B) ao longo da pilha de rejeito de mineração de carvão no regime estacionário.	125
Figura 56: Concentração de peróxido de hidrogênio na pilha piloto de rejeito de mineração de carvão em 30 s (A), 120 s (B), 300 s (C) e 400 s (D).	126
Figura 57: Distância efetiva de transporte para uma aplicação de $3,45 \text{ m}^3$ de solução de peróxido de hidrogênio. Raio de aplicação: 25 (A), 50 (B) e 75 (C) cm.	127
Figura 58: Percentual do volume da pilha exposto à concentração efetiva em função do volume de solução aplicado.	128
Figura 59: Volume da pilha piloto de rejeito de mineração de carvão onde o transporte de peróxido de hidrogênio é efetivo. Nesta ilustração é mostrado o regime estacionário.	129
Figura 60: Ilustração de um sistema de recirculação para percolação da solução oxidante em uma pilha de rejeitos.	130
Figura 61: Propostas de aplicação de ozônio e peróxido de hidrogênio e amostragem para monitoramento da pilha de rejeitos.	130

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tecnologias de tratamento da DAM e pilhas de rejeito de mineração.....	34
Tabela 2: Alguns minerais de ferro e manganês e sua natureza de reação em diferentes valores de pH.	54
Tabela 3: Meio seletivo 9K.	68
Tabela 4: Meio de cultura específico para crescimento do microrganismo redutor de sulfato.	69
Tabela 5: Composição química do rejeito de mineração (<i>in natura</i>), obtido via FRX.	94
Tabela 6: Análise FRX para o rejeito de mineração presente nos grupos experimentais e comparação ao rejeito sem tratamento.	107
Tabela 7: Parâmetros cinéticos para a decomposição do peróxido de hidrogênio.	112
Tabela 8: Parâmetros usados na simulação.	115
Tabela 9: Parâmetros (principais) utilizados nas simulações para a propagação do ozônio e do peróxido de hidrogênio na pilha piloto de rejeito de mineração de carvão.	117
Tabela 10: Parâmetros (principais) utilizados nas simulações para a infiltração do peróxido de hidrogênio na pilha piloto de rejeito de mineração de carvão.	123

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Descrição	Unidade
g	Aceleração da gravidade	$m \cdot s^{-2}$
H_p	Cabeça de pressão	m
C_m	Capacidade específica de umidade	m^{-1}
S	Coefficiente de armazenamento	Pa^{-1}
D_l	Coefficiente de difusão	$m^2 \cdot s^{-1}$
D_f	Coefficiente de difusão/dispersão	$m^2 \cdot s^{-1}$
D_d	Coefficiente de dispersão	$m^2 \cdot s^{-1}$
X_p	Compressibilidade da matriz porosa	Pa^{-1}
X_f	Compressibilidade do fluido	Pa^{-1}
C_{O_3}	Concentração de ozônio	$mol \cdot m^{-3}$
$C_{O_3,entrada}$	Concentração de ozônio na entrada	$mol \cdot m^{-3}$
$C_{O_3,saída}$	Concentração de ozônio na saída	$mol \cdot m^{-3}$
$C_{H_2O_2}$	Concentração de peróxido de hidrogênio	$mol \cdot L^{-1}$
d_p	Diâmetro de partícula	m
D	Elevação	m
N_{O_3}	Fluxo de ozônio	$mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
α_V	Fração de volume de gás resultante	-
θ	Fração de volume de líquido	-
θ_s	Fração de volume de líquido na saturação máxima	-
θ_r	Fração de volume de líquido na saturação residual	-
ρ	Massa específica do fluido	$kg \cdot m^{-3}$
α	Ordem de reação	-
α_{vg}	Parâmetro de van Genuchten	-
n	Parâmetro de van Genuchten	-
m	Parâmetro de van Genuchten	-
l	Parâmetro de van Genuchten	-
K_p	Permeabilidade	m^2
k_r	Permeabilidade relativa	-
ε	Porosidade -	-
p	Pressão	Pa
s	Saturação	-
S_e	saturação efetiva	-
R_{O_3}	Taxa de reação - Ozônio	$mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$
$R_{H_2O_2}$	Taxa de reação – Peróxido de hidrogênio	$mol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}$
t	Tempo	s
t_s	Tempo espacial	s
k_{O_3}	Velocidade específica de reação - Ozônio	*
$k_{H_2O_2}$	Velocidade específica de reação – Peróxido de Hidrogênio	*
\mathbf{n}	Vetor normal unitário -	-
\mathbf{u}	Vetor velocidade	$m \cdot s^{-1}$
μ	Viscosidade dinâmica do fluido	$kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$

*A unidade muda para garantir a consistência com os dados experimentais, de acordo com a ordem reacional.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AMD	<i>Acid mine drainage</i>
CBCA	Companhia Brasileira Carbonífera Araranguá
CCU	Companhia Carbonífera Urussanga
CPS	Contagens por segundo
CSN	Companhia Siderúrgica Nacional
DAM	Drenagem ácida de mina
DRX	Difração de raios X
Eh	Potencial de oxidação
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
FRX	Fluorescência de raios X
ICP-OES	Emissão óptica por plasma acoplado indutivamente
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
MOF	Microrganismos oxidantes de ferro
MPG	Melhores Práticas de Gestão
MRS	Microrganismos redutores de sulfato
NAPLs	Contaminantes de fase líquida não aquosa
NMP	Número mais provável
O	Grupo experimental ozônio
PARDISO	<i>Parallel Sparse Direct Solver</i>
pH	Potencial hidrogeniônico
PH	Grupo experimental peróxido de hidrogênio
PME	Programa de Mobilização Energética
ROM	<i>run-of-mine</i>
SieceSC	Sindicato da Indústria de Extração de Carvão do Estado de Santa Catarina
SMEWW	<i>Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater</i>
SNK	<i>Student-Newman-Keuls</i>
UFSC	Universidade Federal De Santa Catarina

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 OBJETIVOS	21
1.1.1 Objetivo Geral.....	21
1.1.2 Objetivos Específicos.....	21
1.2 DELINEAMENTO DO TRABALHO	22
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1 Histórico da mineração de carvão na região de criciúma	23
2.2 TIPOS DE MINERAÇÃO E CONTAMINAÇÃO DAS PILHAS DE REJEITO DE MINERAÇÃO	24
2.3 DRENAGEM ÁCIDA DE MINA (DAM)	26
2.3.1 Efeitos dos metais pesados no meio ambiente.....	29
2.4 Microrganismos oxidantes de ferro (MOF).....	30
2.5 Microrganismos redutores de sulfato (MRS)	30
2.6 Tecnologias de tratamento para locais de mineração	31
2.7 TECNOLOGIAS ATUAIS PARA TRATAMENTO DA DAM E DE PILHAS DE REJEITO DE MINERAÇÃO	34
2.7.1 Tecnologias de tratamento da DAM.....	34
2.7.2 Tecnologias de tratamento de rejeitos de mineração.....	37
2.8 ESTRATÉGIAS DE PREVENÇÃO DA GERAÇÃO DA DAM.....	42
2.8.1 Barreira de oxigênio.....	42
2.8.2 Uso de bactericidas.....	44
2.8.3 Co-disposição e mistura.....	45
2.8.4 Reciclagem do rejeito de mineração.....	46
2.9 OXIDAÇÃO QUÍMICA <i>IN SITU</i> UTILIZANDO OZÔNIO	48
2.10 OXIDAÇÃO QUÍMICA <i>IN SITU</i> UTILIZANDO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	52

2.10.1 Interação do peróxido de hidrogênio com minerais naturais.....	53
2.10.2 Modelos de cinética de reação relacionados ao peróxido de hidrogênio.....	55
2.11 Cinética de decomposição de peróxido de hidrogênio em meios porosos	57
2.11.1 Estabilização do peróxido de hidrogênio.....	58
2.12 MOBILIDADE DE METAIS DEVIDO A AÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	59
2.13 ECOTOXICIDADE	60
2.14 MODELAGEM MATEMÁTICA DA OXIDAÇÃO QUÍMICA <i>IN SITU</i>	61
3 METODOLOGIA.....	63
3.1 LOCAL DE AMOSTRAGEM DO REJEITO DE MINERAÇÃO	64
3.2 ENSAIOS DA ACELERAÇÃO/REDUÇÃO DA FORMAÇÃO DE DAM: MICRORGANISMOS E OZÔNIO	64
3.2.1 Preparação dos microrganismos oxidantes de ferro (MOF) e redutores de sulfato (MRS).....	68
3.3 ENSAIOS DE ACELERAÇÃO DA FORMAÇÃO DE DAM: OZÔNIO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	69
3.3.1 Ensaio de ecotoxicidade.....	72
3.3.1.1 <i>Ensaio de toxicidade subcrônica com Allium cepa</i>	73
3.3.1.2 <i>Ensaio de toxicidade com germinação de sementes de Lactuca sativa</i>	73
3.3.1.3 <i>Ensaio de ecotoxicidade aguda com Artemia sp.</i>	73
3.4 MODELAGEM MATEMÁTICA	74
3.4.1 Cinética de decomposição do ozônio e peróxido de hidrogênio.....	75
3.4.1.1 <i>Cinética de decomposição do ozônio</i>	75
3.4.1.2 <i>Cinética de decomposição do peróxido de hidrogênio</i>	77
3.4.2 Modelo para a propagação do ozônio em pilhas de rejeito de mineração de carvão..	78
3.4.2.1 <i>Modelo para o reator integral</i>	80
3.4.2.2 <i>Modelo para a pilha piloto</i>	82

3.4.3 Modelo para propagação do peróxido de hidrogênio em pilhas de rejeitos de mineração de carvão.....	85
4 RESULTADOS	93
4.1 EXPERIMENTO COM LISÍMETROS - MICRORGANISMOS E OZÔNIO	93
4.2 EXPERIMENTO COM COLUNAS – OZÔNIO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO ...	101
4.3 CINÉTICA DA DECOMPOSIÇÃO DO OZÔNIO	110
4.4 CINÉTICA DA DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.....	112
4.5 RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES: MODELO PARA O REATOR INTEGRAL....	114
4.6 RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES: MODELO PARA A PILHA PILOTO.....	116
4.6.1 Simulação da propagação do ozônio em pilha de rejeito de mineração de carvão...116	
4.6.2 Simulação da aplicação de peróxido de hidrogênio em pilha de rejeito de mineração de carvão.....123	
4.7 COMENTÁRIOS SOB A ÓTICA ECONÔMICA	131
5 CONCLUSÕES.....	133
REFERÊNCIAS	135

1 INTRODUÇÃO

A mineração é uma atividade econômica de extrema importância porque ela precede a confecção de muitos materiais e fontes de energia usados na produção em massa de produtos comercializados globalmente (OMER, 2008). 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 os custos ambientais associados à instalação de um empreendimento mineral é um dos grandes desafios dos tempos atuais. As atividades de mineração causam impacto ambiental, principalmente associado à grande quantidade de resíduos sólidos que inclui rejeitos de minérios, outros minerais e rochas sem interesse comercial, minerais processados e produtos químicos usados no beneficiamento dos minerais (JONES et al., 2013).

Práticas de mineração inadequadas realizadas no passado levaram a sérios problemas de contaminação em muitos locais ao redor do mundo (MAHAR et al., 2016). O principal efeito negativo das atividades de mineração está associado à drenagem ácida de mina (DAM), um efluente ácido carregado com metais pesados gerado nas minas pela oxidação de minerais que estavam soterrados e foram expostos ao oxigênio atmosférico (YEREL KANDEMIR e ANKARA, 2015).

A DAM caracteriza-se por apresentar baixos valores de pH, que leva à solubilização de metais presentes em rochas, sedimentos e solos. Há diversas maneiras de prevenção da geração da DAM (MOODLEY et al., 2018). Como a oxidação do conteúdo pirítico (sulfetos) é causada pelo oxigênio, água e microrganismos (por exemplo, bactérias oxidantes de ferro), a formação da DAM pode ser limitada pela exclusão de qualquer um desses três componentes. No entanto, a prática mostra geração de DAM é persistente ao longo do tempo, e os tratamentos convencionais são medidas que devem ser contínuas, sem perspectivas de extinção do problema.

Na região de Criciúma-SC o problema da DAM é ainda mais dramático, pois dois terços da malha hidrográfica estão totalmente afetados pela acidez e metais dissolvidos. Além disso há locais assoreados pela deposição de finos e ultrafinos do carvão, com acentuada turbidez e concentrações de sólidos sedimentáveis.

Apesar de a literatura reportar métodos de tratamento da DAM e dos rejeitos de mineração, não há uma estratégia definitiva e global para solução do problema. A DAM tem características específicas do local em que ela ocorre e seu tratamento tem particularidades, mas em todos os casos, a geração de DAM é persistente ao longo do tempo e as tecnologias de tratamento servem somente para minimizar- e não extinguir- a geração deste efluente ácido.

Neste cenário a oxidação química *in situ* pode ser uma alternativa para eliminação da formação da DAM. Trata-se de uma tecnologia amplamente estudada para o tratamento de solos contaminados. Porém, não há relatos na literatura do uso da oxidação química *in situ* em rejeitos de mineração para minimizar problemas ambientais associados.

Outro aspecto importante em relação a formação da DAM é a presença microbiológica. A literatura reporta que microrganismos do tipo *acidithiobacillus ferrooxidans* são capazes de aumentar a oxidação de minerais sulfetados na ordem de milhões de vezes se comparado à um meio abiótico, favorecendo a formação da DAM. Em outro extremo, há também os microrganismos redutores de sulfato, que são capazes de fixar o enxofre e possivelmente diminuir a lixiviação ácida.

Assim, este trabalho visa avaliar a oxidação química *in situ* do rejeito de mineração de carvão para mitigação da geração da DAM utilizando ozônio e peróxido de hidrogênio como oxidantes, devido as suas características de serem oxidantes fortes que não deixam resíduos quando se decompõem durante o tratamento. Como o principal desafio quando se aplicam oxidantes na subsuperfície é a previsão do raio de influência do oxidante (ou distância efetiva de transporte), uma análise experimental e de simulação foi desempenhada para contribuir na busca de otimização do processo de oxidação química *in situ*. Além disso, um estudo sobre o efeito da presença microbiológica no rejeito de mineração é realizado para fornecer a relação entre os microrganismos capazes de acelerar ou regredir a geração de DAM.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Investigar a oxidação química *in situ* como alternativa inovadora para prevenção da formação da drenagem ácida de mina (DAM) a partir do rejeito da mineração de carvão por meio da extinção das fontes causadoras de drenagem ácida.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Estudar o efeito da presença de microrganismos oxidantes de ferro e microrganismos redutores de sulfato na formação da DAM.
- Avaliar o efeito da aplicação de ozônio na formação da DAM.
- Avaliar o efeito da aplicação de peróxido de hidrogênio na formação da DAM.
- Investigar o efeito da aplicação conjunta de ozônio e peróxido de hidrogênio na formação da DAM.
- Analisar o efeito da oxidação química *in situ* na geração da DAM.
- Desenvolver e validar modelos fenomenológicos que auxiliem na predição do raio de influência dos oxidantes quando aplicado ao rejeito de mineração de carvão.

1.2 DELINEAMENTO DO TRABALHO

OXIDAÇÃO QUÍMICA *IN SITU* DO REJEITO DE MINERAÇÃO DE CARVÃO PARA MITIGAÇÃO DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINA

Por que? Para que?

Embora diversas pesquisas tenham sido realizadas para mitigação da drenagem ácida de mina (DAM), nenhuma conseguiu eliminar o problema por completo. Não há na literatura relatos sobre a estratégia de aceleração da geração de DAM, que pode ser uma alternativa para a solução definitiva do problema.

Hipótese

A geração de DAM é um processo natural e lento. Apesar do tratamento da DAM ser bastante conhecido, é um processo dispendioso pois a geração da DAM é persistente ao longo do tempo. A principal hipótese é que o uso da oxidação química do rejeito de mineração de carvão deve incrementar a lixiviação dos minerais sulfetados causadores da DAM. Isso deve causar a extinção destes minerais geradores do problema. Assim, a formação de DAM é agravada momentaneamente, porém encerrada quando ocorrer a remoção da fonte causadora.

Metodologia Científica

- Uso de microrganismos oxidantes de ferro e redutores de sulfato para verificar os efeitos na formação de DAM quando os mesmos são aplicados no rejeito de mineração de carvão.
- Uso do ozônio para oxidação química do rejeito de mineração de carvão, pois o ozônio ao se decompor não gera resíduo, sendo considerado um oxidante limpo.
- Uso do peróxido de hidrogênio para oxidação química, pois sua decomposição também não gera resíduo adicional.
- Monitoramento da formação de DAM via pH, Eh, condutividade, concentração de metais e sulfato.
- Ensaio de ecotoxicidade para avaliar a mitigação da formação de DAM.
- Caracterização química do rejeito de mineração de carvão antes e após o tratamento.
- Desenvolvimento e validação de modelo fenomenológico de aplicação dos oxidantes (ozônio e peróxido de hidrogênio).

Respostas

- Comportamento de pH, Eh, condutividade, concentração de metais e sulfatos no lixiviado formado.
- Teor de enxofre antes e após o tratamento.
- Ecotoxicidade do lixiviado formado.
- Modelos fenomenológicos capazes de realizar a predição da aplicação dos oxidantes (ozônio e peróxido de hidrogênio).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentado um breve histórico da mineração de carvão na região de Criciúma-SC, a visão geral sobre a formação da DAM, uma revisão sobre as tecnologias atuais de tratamento da DAM e das pilhas de rejeito de mineração e aspectos importantes sobre a oxidação química *in situ* utilizando ozônio e peróxido de hidrogênio.

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 et al., 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 et al., 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 et al., 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 e 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 et al., 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 et al., 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.

Estima-se que a quantidade de rejeitos da mineração de carvão na região sul do Brasil excedeu 300 milhões de toneladas em 2009 (AMARAL FILHO et al., 2013). O carvão bruto, obtido diretamente da mina, é denominado de minério *run-of-mine* (ROM). Dados estatísticos do SieceSC (Sindicato da Indústria de Extração de Carvão do Estado de Santa Catarina) indicam que a extração de ROM (*run-of-mine*) nos estados brasileiros do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul entre os anos de 2010 e 2016 foi aproximadamente 87,2 milhões de toneladas (SIECESC, 2016). Isso mostra que a geração de rejeitos de mineração é contínua e estudos na área na área de tratamento e valorização destes resíduos são de grande importância.

2.2 TIPOS DE MINERAÇÃO E CONTAMINAÇÃO DAS PILHAS DE REJEITO DE MINERAÇÃO

As explorações de mineração podem ser classificadas em quatro grupos: minas a céu aberto, mineração subterrânea, mineração de lixiviação *in situ* e lixiviação em pilha. A geração de resíduos e o impacto no meio ambiente dependem do tipo e extensão da exploração. As

minas a céu aberto geram um sério impacto ao meio ambiente em todas as etapas do processo: desmatamento, remoção do solo superficial, exposição de rochas e minerais à atmosfera que foram enterrados por eras geológicas, moagem de rochas e minerais, beneficiamento por extração mineral e obtenção final do metal desejado. O processo de beneficiamento mineral gera grandes quantidades de rejeitos de mineração e produtos químicos. Estes resíduos são armazenados nos depósitos de minas, com o risco de lixiviação de metais pesados e produtos químicos no solo, águas superficiais e subterrâneas (ANDRADE et al., 2016). A mineração subterrânea também tem o potencial de afetar os ecossistemas, embora em menor grau do que a mineração a céu aberto.

Os principais riscos estão associados à escavação de túneis e à drenagem de água do subsolo que é bombeada e descarregada na superfície. Este efluente é geralmente carregado com sedimentos que afetam os leitos dos rios e os ecossistemas aquáticos (LECHNER et al., 2016).

Um outro tipo de mineração é chamada lixiviação *in situ*. A mineração por lixiviação *in situ* mostra várias vantagens em relação à mineração a céu aberto e subterrânea tradicional. Há uma perturbação mínima da superfície e são geradas baixas quantidades de rejeitos de minas porque as rochas e os minerais não são escavados. Este processo usa soluções químicas agressivas que são injetadas na subsuperfície para dissolver os minerais desejados. Esta solução é então extraída e o metal precipitado.

Apesar das vantagens da lixiviação *in situ*, o fluido residual remanescente no subsolo após o processo de lixiviação tem pH muito baixo e contém metais pesados, representando o risco de contaminação das águas subterrâneas e superficiais (SINCLAIR e THOMPSON, 2015)

Uma técnica semelhante à lixiviação *in situ* é a lixiviação em pilha. Este é um método para extrair metais de uma pilha de materiais. A pilha é irrigada com a solução de extração e, em seguida, os metais dissolvidos são separados por precipitação. O exemplo típico de lixiviação em pilha é a irrigação com solução de cianeto para extrair ouro e outros metais. Os riscos ambientais com a lixiviação em pilha estão associados à falha da lagoa de lixiviação ou ao vazamento da solução através do revestimento geossintético que isola a pilha do solo. Assim, há um risco de contaminação do solo e da água com produtos químicos e metais prejudiciais (PETERSEN, 2016).

2.3 DRENAGEM ÁCIDA DE MINA (DAM)

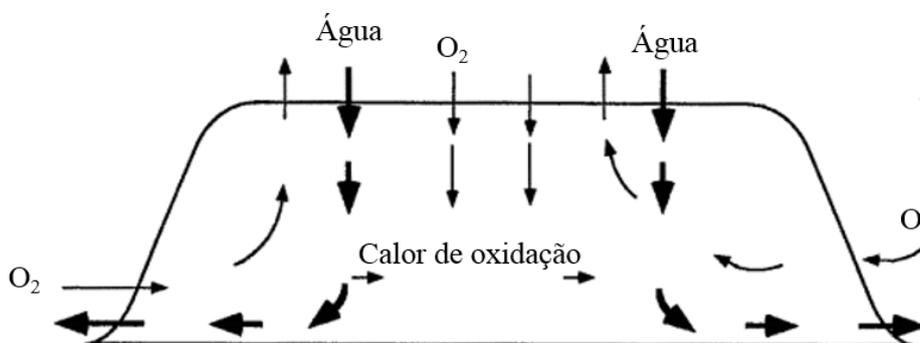
As questões ambientais com os locais de mineração estão associadas a depósitos de rejeito, intemperismo, drenagem ácida de mina, segurança de barragens e o impacto subsequente à paisagem e à qualidade das águas subterrâneas, águas superficiais e solo. O rejeito de mineração é o problema mais sério quando se lida com a restauração de antigas áreas de mineração (DOLD e FONTBOTÉ, 2002). Estes rejeitos contêm rochas minerais e minérios de baixo teor que foram rejeitados no processo de beneficiamento.

Embora a concentração de metais nos rejeitos seja baixa para a indústria de mineração, ela é alta o suficiente para ser uma fonte contínua de metais que contamina o solo e a água. Assim, o rejeito de mineração em muitas minas abandonadas é um problema ambiental de longo prazo com danos graves ao meio ambiente e riscos intolerantes à saúde humana. Então, os locais de extração de mineração exigem monitoramento e intervenções contínuas, que impõem custos elevados à indústria de mineração e à sociedade (JAMBOR et al., 2003). Outros efeitos adversos do rejeito de mineração inclui a erosão eólica e hídrica, e a ausência de nutrientes essenciais na estrutura do solo que impede o crescimento das plantas e a possível restauração de processos naturais.

Um outro problema importante associado ao rejeito de mineração é o pH e a composição da drenagem ácida de mina que é definida pela reação dos minerais em nas pilhas de rejeitos com agentes externos, como o oxigênio atmosférico. O exemplo clássico da geração de DAM é com relação a pirita (sulfeto de ferro). Os minerais sulfetados podem ocorrer naturalmente em minas e, muito frequentemente, os sulfetos metálicos são o mineral alvo para a extração de metais (por exemplo, Cu, Zn, Sn e Pb).

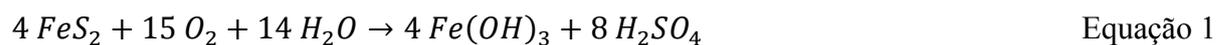
Os sulfetos são estáveis quando estão na subsuperfície da crosta terrestre, mas o problema surge quando os sulfetos são escavados e expostos ao oxigênio atmosférico devido às reações de oxidação que finalmente levam à produção de ácido sulfúrico e metais dissolvidos na drenagem ácida da mina (AKCIL e KOLDAS, 2006). A Figura 2 ilustra uma representação conceitual de uma pilha de rejeitos de mineração exposta a atmosfera.

Figura 2: Ilustração conceitual de uma pilha de rejeitos exposta a atmosfera.

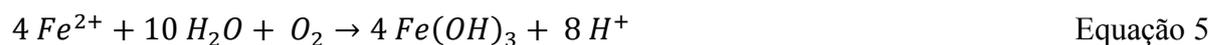
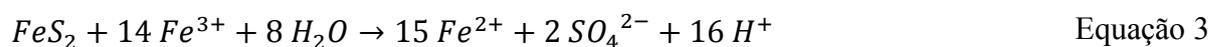
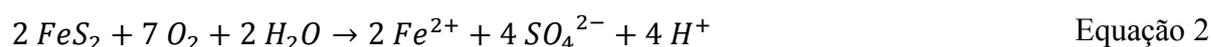


Fonte: Adaptado de RITCHIE, 1994.

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 rejeitos. 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 influenciada pela superfície da pirita exposta ao oxigênio, e também pela concentração de oxigênio no meio e temperatura. Além do oxigênio, a oxidação da pirita pode 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.

De acordo com 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 ferrooxidans*. 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. Assim, os microrganismos do tipo oxidantes de ferro, como o *Thiobacillus ferrooxidans*, 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).

A geração da DAM é um processo lento, e persistente ao longo do tempo. Estima-se 150 anos para oxidar totalmente o conteúdo pirítico de uma pilha de rejeitos que contenha inicialmente 2% de pirita (RITCHIE, 1994).

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).

Figura 3: Impactos ambientais gerados pela DAM: rio Sangão com rejeito de mineração de carvão depositado em sua margem (A) e rejeitos oriundos da mineração/beneficiamento do carvão expostos ao meio ambiente em Criciúma (B).



Fonte: Do autor.

2.3.1 Efeitos dos metais pesados no meio ambiente

Os metais pesados existem naturalmente no solo. Eles podem ser liberados dos minerais por vários fatores, como intemperismo dos materiais de origem e reações químicas e bioquímicas com outros compostos no meio. Assim, os metais pesados são mobilizados aumentando sua concentração no solo e corpos d'água. Sabe-se que os metais pesados são contaminantes tóxicos e são reconhecidos como o grupo contaminante mais comum em todo o mundo.

As propriedades físico-químicas dos metais pesados definirão sua especiação, mobilidade e destino em locais contaminados. Em geral, a concentração de metais, o pH, a capacidade de troca catiônica, o teor de matéria orgânica e a mineralogia do solo afetam a especiação química e sua retenção na fase sólida do solo (SPURGEON e HOPKIN, 1996; TAKÁČ et al., 2009). A solubilidade da maioria dos metais diminui com o aumento do pH devido à hidrólise e à formação de hidróxidos insolúveis, mas o conteúdo de matéria orgânica e argila também afeta a especiação e a mobilidade do metal devido ao aumento de adsorção (TAKÁČ et al., 2009). Por outro lado, a presença de metais tóxicos em um solo contaminado restringe a biodegradação de poluentes orgânicos (SANDRIN et al., 2000).

A contaminação por rejeito de minas é caracterizada por alto teor de metais e baixo pH, ambos os fatores causam biotoxicidade. Esses fatores são em grande parte sinérgicos, porque o baixo pH geralmente aumenta a biodisponibilidade do metal (STEVENSON e COLE, 1999; MENDEZ e MAIER, 2008). Isto explica porque as áreas afetadas pela contaminação de rejeitos

de minas são desprovidas de vegetação (MOYNAHAN et al., 2002; MENDEZ e MAIER, 2008). Assim, a restauração de antigas minas e áreas de rejeitos deve concentrar-se na redução dos efeitos negativos do baixo pH e da contaminação por metais, a fim de restaurar a cobertura vegetal como um primeiro passo na restauração ambiental de toda a área.

2.4 Microrganismos oxidantes de ferro (MOF)

Dentre os microrganismos oxidantes de ferro (MOF) destaca-se o *Thiobacillus ferrooxidans*, que possui a capacidade de oxidar o íon ferroso. Este microrganismo tem sido explorado na biohidrometalurgia, onde a biolixiviação de minerais sulfetados e o controle ou tratamento da drenagem ácida de mina são dois processos importantes. O microrganismo *Thiobacillus ferrooxidans* foi descoberto em águas ácidas de minas de carvão em 1957 (RODRIGUES, 2001 ; 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. O *Thiobacillus ferrooxidans* é termófilo, com temperatura ideal de proliferação em torno de 50°C. 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 e MIOTO, 2000; FAGUNDES, 2005).

Estes microrganismos podem aumentar (quando presentes) ou diminuir (quando ausentes) 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.

2.5 Microrganismos redutores de sulfato (MRS)

Em ambientes anaeróbios, os microrganismos redutores de sulfato (MRS) são fundamentais nos processos relacionados aos ciclos do enxofre e do carbono (MUYZER e

STAMS, 2008). Além da variedade de substratos orgânicos utilizados por esse grupo na dissimilação do sulfato, ele se destaca quanto à variedade de ambientes em que podem ser encontrados. MRS foram detectados e isolados de ambientes com temperaturas extremas como fontes hidrotermais e domo de lama vulcânica (ELSGAARD et al., 1994), em locais com alta pressão como fendas oceânicas, jazidas de petróleo e sedimentos marinhos (JEANTHON et al., 2002), em ambientes ácidos como drenagem ácida de mina (JOHNSON, 1995) ou em locais extremamente alcalinos, como em lagos de soda (PIKUTA et al., 1997). Todavia, a grande maioria do grupo habita regiões bentônicas de lagos, rios e mares, áreas alagadas e pantanosas, além de plantas de tratamento de águas residuárias (GIBSON, 1990).

As características abióticas do ecossistema são fatores decisivos para o crescimento e atividade dos microrganismos (HAO et al., 1996). Microrganismos redutores de sulfato crescem melhor em condições moderadamente alcalinas (pH 7,0 –7,8), mesófilas (28 – 38 °C) e em ambientes redutores cujos valores de Eh se encontrem na faixa de -150 a 200 mV (MADIGAN et al., 2004). Contudo, a redução dissimilativa de sulfato por MRS foi observada em ambientes ácidos de drenagens ácidas de mina (JOHNSON et al., 2002; KÜSEL et al., 2001; JOHNSON, 1995; HWANG e JHO.,2018), em ambientes alcalinos (KJELDSEN et al., 2007; PIKUTA et al., 1997; FRY et al.,1997), termófilos (DOMINGUES et al.,2006; JEANTHON et al., 2002; ELSGAARD et al., 1994) e psicrófilos (VANDIEKEN et al., 2006; KNOBLAUCH et al., 1999; SASS et al., 1998).

Um fator ambiental determinante no desenvolvimento de MRS é a sua capacidade de sobreviver em condições aeróbias. MRS são tradicionalmente classificados como heterótrofos anaeróbios e como organismos incapazes de tolerar oxigênio molecular, sendo assim restritos a ambientes anóxicos (HAO et al., 1996; GIBSON, 1990). Porém, diversos estudos têm relatado a capacidade de MRS sobreviverem em condições aeróbias e metabolizar sulfato na presença de oxigênio (MARSCHALL et al., 1993). Algumas espécies de MRS possuem enzimas capazes de evitar os efeitos deletérios das espécies reativas de oxigênio como radicais superóxidos e peróxidos (PEREIRA et al., 2008; SANTANA, 2008; DOLLA et al., 2006) ou podem criar micronichos anóxicos em zonas óxicas (KJELDSEN et al., 2007; KREKELER et al., 1998; SASS et al., 1998).

2.6 Tecnologias de tratamento para locais de mineração

Locais contaminados com metais pesados são uma grande preocupação para o meio ambiente e a saúde pública. Os efeitos negativos dos metais pesados nos ecossistemas podem

ser observados não apenas na área afetada, mas também nos arredores, devido à mobilização e transporte de metais pela água, lençol freático e ar. Esses fenômenos são especialmente importantes em locais de mineração devido às grandes áreas afetadas pela contaminação por metais pesados e por depósitos de minas que atuam como fonte de metais (RODRÍGUEZ et al., 2009). Assim, são necessárias tecnologias de remediação rápidas e eficazes para restaurar os locais contaminados, a fim de eliminar o risco à exposição a metais pesados e evitar a disseminação dos contaminantes para o entorno no futuro (NAVARRO et al., 2008).

A ausência de práticas sistemáticas de remediação e recuperação em antigas minas levaram a locais legados com impacto significativo no meio ambiente (FERNÁNDEZ-CALIANI et al., 2009). As atuais atividades de mineração também causam um impacto significativo no meio ambiente, principalmente associado ao rejeito de mineração (EDRAKI et al., 2014). Assim, as questões relacionadas com os rejeitos de mineração e a DAM devem ser abordadas durante e após a operação de mineração para minimizar seu impacto. Em ambos os casos a tecnologia ou tecnologias de remediação e seu modo de operação podem ser selecionados com base nas condições reais do local, como impactos nos ecossistemas e população circundantes, necessidades de remediação e limites regulatórios e recursos disponíveis (humano e capital) (TISCHEW e KIRMER, 2007).

Ao tratar da restauração de áreas de minas, a primeira questão a ser respondida é o imediatismo da implementação da tecnologia. Se houver um risco especial para a saúde pública ou se os ecossistemas sensíveis estiverem sendo afetados, a implementação da tecnologia de remediação deve ser feita imediatamente (menos de 1 ou 2 anos). A tecnologia de remediação pode ser uma solução permanente para o problema ou apenas pode ser um primeiro passo em um projeto de restauração mais complexo. Este primeiro passo deve ser concebido para suprimir ou atenuar o efeito negativo sobre a população ou ecossistema para ganhar tempo para o projeto e aplicação de uma solução mais permanente (PERKINS et al., 2016). A segunda pergunta a ser respondida na recuperação de um local de mineração é se a tecnologia de remediação deve tratar os rejeitos de mineração, a DAM ou ambos (USEPA, 2012). Atualmente as chamadas Melhores Práticas de Gestão (MPG) para locais de mineração se concentram em estratégias para minimizar o dano ambiental, caracterizando a água influenciada pela mineração, usando sistemas de tratamento passivos e instalando coberturas de solo. Abordagens para integração de energia renovável no local, recuperação de recursos naturais e residuais e integração de limpeza com restauração de local também são utilizadas.

A exposição da população e dos ecossistemas ao rejeito de mineração é através do intemperismo e transporte por águas superficiais, poeira dispersa pelo vento e lixiviação de

metais para a superfície e águas subterrâneas. Além disso, o uso de rejeito de mineração como material de construção no passado, especialmente no pavimento de estradas, aumentou a exposição e os riscos à população e ecossistemas. A fim de reduzir a exposição, o rejeito de mineração pode ser escavado e transportado para um aterro seguro, mas isso só é possível para quantidades relativamente pequenas. Normalmente, os rejeitos de mineração são acumulados em grandes lagoas ou pilhas, e a escavação e o transporte não são viáveis. Nesta situação, a exposição ao rejeito de mineração pode ser minimizada usando tecnologias que imobilizam o material e reduzem a lixiviabilidade e biodisponibilidade do metal. A imobilização dos materiais pode ser conseguida usando barreiras físicas ou projetadas e favorecendo o desenvolvimento da vegetação natural (HARRIS e RENGASAMY, 2004).

Em casos especiais, quando a DAM afeta poços ou corpos d'água usados para a população local, uma estação de tratamento pode ser instalada no ponto de consumo. De qualquer forma, uma solução permanente para a DAM implica o tratamento na fonte usando tecnologias de remediação para ambos (rejeito e DAM).

Outro ponto a ser considerado na seleção de tecnologias para remediação de minas é o uso de tecnologias "ativas" ou "passivas" (HENGEN et al., 2014; SKOUSEN et al., 2017). As tecnologias ativas podem ser definidas como sistemas de engenharia que exigem operações, supervisão e controle humanos e manutenção. Essas tecnologias exigem um consumo significativo de energia e produtos químicos. As tecnologias passivas não requerem operações humanas regulares, controle ou manutenção, mas requerem monitoramento regular para assegurar a retenção, imobilização e/ou degradação dos contaminantes e o progresso na restauração/remediação da área afetada (ZIEMKIEWICZ et al., 2003).

As tecnologias passivas usam uma combinação de materiais sólidos para criar uma barreira física que imobiliza os rejeitos de mineração e reduz sua reação com os agentes naturais, limitando a mobilização de metais pesados. Os materiais de cobertura devem ser selecionados para criar o ambiente apropriado para o desenvolvimento da vegetação natural que favoreça a estabilização do rejeito de mineração. Em geral, as tecnologias passivas são preferidas devido aos custos mais baixos associados ao controle, operação e manutenção, em comparação com as tecnologias ativas (RAKOTONIMARO et al., 2017).

2.7 TECNOLOGIAS ATUAIS PARA TRATAMENTO DA DAM E DE PILHAS DE REJEITO DE MINERAÇÃO

Nesta seção são reportadas as tecnologias utilizadas atualmente para o tratamento da DAM e pilhas de rejeito de mineração. Estas técnicas são elencadas na Tabela 1.

Tabela 1: Tecnologias de tratamento da DAM e pilhas de rejeito de mineração

Tecnologias de tratamento da DAM	Tecnologias de tratamento de pilhas de rejeito de mineração
Precipitação química	Tecnologias de passivação
Oxidação/redução química	Cobertura com materiais inertes
Barreiras reativas permeáveis	Recheio e descarte subaquático
Eletrocoagulação	Solidificação/estabilização - vitrificação
Troca iônica	Lavação do solo
Separação por membrana	Eletrocinética
Reatores biológicos	Tratamento biológico <i>in situ</i>
Tapetes biológicos	Fitotecnologias
Construção de lagoas de tratamento	

Fonte: Adaptado de KARACA et al., 2017.

2.7.1 Tecnologias de tratamento da DAM

As tecnologias de tratamento da DAM implicam na coleta de água e o tratamento em instalações de engenharia específicas, ou a construção de barreiras passivas que interceptem o fluxo de águas superficiais e subterrâneas (HENGGEN et al., 2014).

As tecnologias de tratamento da DAM podem ser baseadas em vários processos físico-químicos e biológicos. A precipitação química é uma tecnologia convencional que pode neutralizar a DAM e precipitar os cátions metálicos (MATLOCK et al., 2002). Reagentes alcalinos (NaOH, CaO, Ca(OH)₂, CaCO₃) podem ser usados para neutralização e precipitação química de metais. Outros reagentes, como sulfetos, podem ser usados para a precipitação de metais. Coagulantes (sais de Al³⁺ e Fe³⁺) São outra alternativa para a remoção simultânea de partículas suspensas e íons em solução (FU e WANG, 2011).

A oxidação química (BANKS et al., 1997) requer a construção e operação de instalações específicas: um tanque de reator seguido por um tanque de decantação para separar o

precipitado. Em alguns casos, a precipitação química pode ser feita diretamente no corpo de água onde o precipitado permanece no fundo do leito do rio ou lago. Esta tecnologia é eficaz na neutralização da precipitação de água e metal, mas os produtos químicos e o controle e supervisão podem resultar em grandes custos. A neutralização química e a precipitação podem ser combinadas com a oxidação (ou redução) química para transformar metais em solução em outras espécies que podem ser facilmente separadas. Assim, Fe, Mn, As e outras espécies metálicas e semi-metálicas problemáticas podem ser oxidadas aumentando a eficiência da separação. Os reagentes típicos incluem ozônio, hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio e permanganato de potássio. O uso de oxigênio atmosférico também foi proposto em uma tentativa de melhorar a oxidação para minimizar o custo com produtos químicos (DAVIES et al., 2016).

Barreiras reativas permeáveis é outra tecnologia interessante para o tratamento da DAM, especialmente águas subterrâneas contaminadas (SHARMA e REDDY, 2004). A ideia básica deste sistema é a construção de uma barreira na subsuperfície que intercepta o fluxo de água subterrânea. A barreira é composta de material reativo que neutraliza o efluente, precipita metais e provoca a transformação química ou biológica dos contaminantes. A barreira é projetada para tratar os contaminantes com uma perturbação mínima da hidrogeologia das águas subterrâneas. Esta tecnologia passiva requer baixa supervisão, controle e manutenção (OBIRI-NYARKO et al., 2014).

Outras tecnologias físico-químicas que podem ser usadas no tratamento DAM incluem a eletrocoagulação, a troca iônica e a separação por membrana acionada por pressão. Essas tecnologias podem remover partículas suspensas e/ou metais em solução. Em geral, essas tecnologias mostram alto custo de energia, materiais e operação humana. Seu uso é limitado a casos específicos onde é necessária alta separação eficiência em fluxo relativamente baixo (PINTO et al., 2016). Sistemas biológicos também podem ser usados na remoção e imobilização de metais pesados (JOHNSON e HALLBERG, 2005). Reatores biológicos anaeróbios com bactérias redutoras de sulfato é um processo comum para o tratamento de efluentes com metais pesados e baixo pH (SÁNCHEZ-ANDREA et al., 2014).

A atividade microbiana produz sulfeto e bicarbonato que permitem a precipitação de cátions metálicos (Cd, Zn, Pb, Cu) em pH acima de 5. A atividade microbiana provoca uma mudança no potencial de oxidação-redução do efluente que resulta na precipitação de muitos metais e semi-metais que podem ser separados do efluente em um tanque de decantação. As limitações deste sistema estão relacionadas à adição de uma fonte de carbono orgânico,

necessária ao metabolismo bacteriano. Isto mantém o pH e o fluxo no intervalo adequado para garantir a atividade bacteriana. O pH abaixo de 2 pode causar a inibição destas bactérias.

Outra alternativa interessante para o tratamento biológico da DAM são os tapetes microbianos (PHILLIPS et al., 1995). Eles são compostos principalmente de cianobactérias (algas azuis-verdes) que são microrganismos fotossintéticos com requisitos mínimos para o cultivo. Eles usam a luz solar como fonte de energia e CO₂ atmosférico como fonte de carbono. Nutrientes (N, P) estão geralmente presentes na água em quantidade suficiente. Os tapetes microbianos crescem muito rapidamente e têm a capacidade de se desenvolver em condições adversas (baixo pH e altas concentrações de metais). Os tapetes microbianos são capazes de acumular metais, semi-metais, radionuclídeos e oxiníons presentes no efluente da mina. A atividade metabólica está relacionada à luz solar. Durante o dia, a concentração de oxigênio no efluente aumenta e, portanto, o potencial redox. Metais e semi-metais podem ser removidos do efluente por troca iônica, adsorção, oxidação/ redução e precipitação com biofloculantes. Os tapetes microbianos podem ser projetados como um sistema de percolação ou um leito fluidizado para aplicações de grande escala. As principais vantagens são a facilidade de operação, baixa manutenção e custo. As principais limitações estão relacionadas ao baixo pH e alta concentração de metais do efluente da mina que podem comprometer a sobrevivência de microrganismos (SHEORAN e BHANDARI, 2005).

Construção de lagoas de tratamento, também chamado de zona úmida, combinam os processos bióticos e abióticos de áreas úmidas naturais para tratar a DAM promovendo a oxidação/redução de metais pesados e sua imobilização no solo ou retenção na biomassa (ADAMS et al., 2013). O projeto da lagoa de tratamento e a presença de zonas aeróbicas ou anaeróbicas definirão os processos biológicos e químicos nas áreas úmidas e os mecanismos para a remoção de metais do efluente (DOLEY e AUDET, 2013). Essas lagoas de tratamento têm sido usadas para águas pluviais e águas residuais (esgoto) (WU et al., 2015), mas essa tecnologia evoluiu e pode ser usada agora para uma variedade de efluentes contaminados, incluindo a DAM. As principais vantagens estão relacionadas à flexibilidade das áreas úmidas que podem operar sob condições de fluxo variável e podem tratar diferentes contaminantes, mesmo contaminação mista. A lagoa também pode operar com supervisão e controle mínimos e sem entrada de energia. Ela tem o potencial de ser um sistema de tratamento de longo prazo, embora precise de alguma manutenção para garantir eficiência de correção. As limitações estão relacionadas às concentrações de pH e metais que podem comprometer sobrevivência de organismos e plantas (WHITING et al., 2004).

2.7.2 Tecnologias de tratamento de rejeitos de mineração

O rejeito de mineração é um problema devido às suas características físico-químicas que não permitem o desenvolvimento da vegetação natural. No entanto, o principal problema é sua influência na formação da DAM. As transformações geoquímicas nos rejeitos de mineração resultam na liberação contínua de metais pesados e íons H^+ que caracterizam a DAM. Assim, o rejeito de mineração tem um enorme impacto na formação da DAM, conseqüentemente, no meio ambiente. É por isso que a restauração de áreas de minas tem que se concentrar no isolamento e estabilização dos rejeitos de mineração (EDRAKI et al., 2014). Como a DAM é gerada pela reação dos materiais sólidos (rejeito de mineração) com o oxigênio atmosférico e o íon férrico, as tecnologias de remediação estão concentradas no isolamento desses rejeitos dos agentes atmosféricos para armazená-los no subsolo da mina ou submersos em construções de engenharia (AUBERTIN et al., 2016). Este tipo de remediação é geralmente aplicado a rejeitos contendo sulfetos para evitar sua oxidação com oxigênio atmosférico. Alguns aditivos orgânicos podem ser adicionados à água para assegurar condições anaeróbicas no fluido intersticial em contato com o rejeito de mineração. A matéria orgânica favorece a atividade biológica que consome o oxigênio disponível, limitando a difusão de oxigênio da superfície mais profunda nos depósitos de rejeito (AUBERTIN et al., 2016).

Um processo de remediação mais comum usa um material inerte para cobrir o rejeito de mineração (PEPPAS et al., 2000) com o objetivo de isolá-lo dos agentes atmosféricos (como vento, chuva e escoamento de água), reduzindo a intemperização, reação e dissolução de metais. O sucesso desta tecnologia depende em grande parte da capacidade da cobertura inerte em impedir a penetração de água e oxigênio no rejeito de mineração (EDRAKI et al., 2014).

De maneira semelhante as tecnologias de passivação têm o objetivo de impedir a oxidação de sulfetos presentes nos rejeitos de mineração (BEJAN e BUNCE, 2015). Essas tecnologias usam uma variedade de produtos químicos para passivar os sulfetos. Os produtos químicos mais comuns utilizados incluem fosfato, sílica, permanganato e vários materiais orgânicos. A reação desses aditivos com os minerais de sulfeto cria um revestimento que impede a oxidação futura. As limitações da tecnologia de passivação estão relacionadas com o alto custo do tratamento e a estabilidade e duração do revestimento, que são difíceis de definir e dependem das condições ambientais.

Neste sentido, observa-se que as estratégias existentes visam a imobilização dos sulfetos presentes no rejeito de mineração, sendo que uma abordagem buscando a eliminação do conteúdo sulfuroso não foi admitida até os tempos atuais. Desse modo a proposta apresentada

neste trabalho -que procura acelerar a extinção de sulfetos- pode ser uma alternativa mais benéfica se comparada às estratégias que buscam impedir o contato enxofre-água-oxigênio.

Solidificação/estabilização e vitrificação são tecnologias corretivas que tendem a imobilizar contaminantes no local original em vez de serem degradadas, destruídas ou removidas (SHARMA e REDDY, 2004). Contaminantes, isto é, metais pesados, são confinados e imobilizados. A solidificação usa materiais de ligação para misturar com o solo ou o rejeito de mineração a ser tratado, de modo que um material de bloco sólido é formado prendendo os contaminantes dentro. Materiais de ligação comum são cimento, aglutinantes de pozolana, asfalto e argila (WANG et al., 2015a). Como exemplo, As, Cu, Zn e Cr foram estabilizados adicionando emendas orgânicas (esterco e composto) e/ou fosfatos inorgânicos (OKIEIMEN et al., 2012). Em geral, solidificação/estabilização é um tratamento de baixo custo, uma vez que os aditivos e reagentes são relativamente baratos e podem ser aplicados a diferentes tipos de solos com resultados satisfatórios.

A vitrificação é uma tecnologia térmica para a imobilização de contaminantes inorgânicos que envolve a aplicação de corrente elétrica para fundir o solo em altas temperaturas. Assim, poluentes orgânicos são destruídos pela pirólise e contaminantes inorgânicos são aprisionados em um material semelhante a vidro formado quando os minerais do solo se fundem (SHARMA e REDDY, 2004; KHAN et al., 2004). Mesmo que essa técnica tenha excelente durabilidade a longo prazo, o alto teor de argila e umidade e detritos podem afetar a eficiência do processo. Este método é aplicável somente para contaminação em profundidades rasas e áreas relativamente pequenas. O alto custo de energia pode potencialmente ser proibitivo para sua aplicação em depósitos de rejeitos (MULLIGAN et al., 2001; SHARMA e REDDY, 2004).

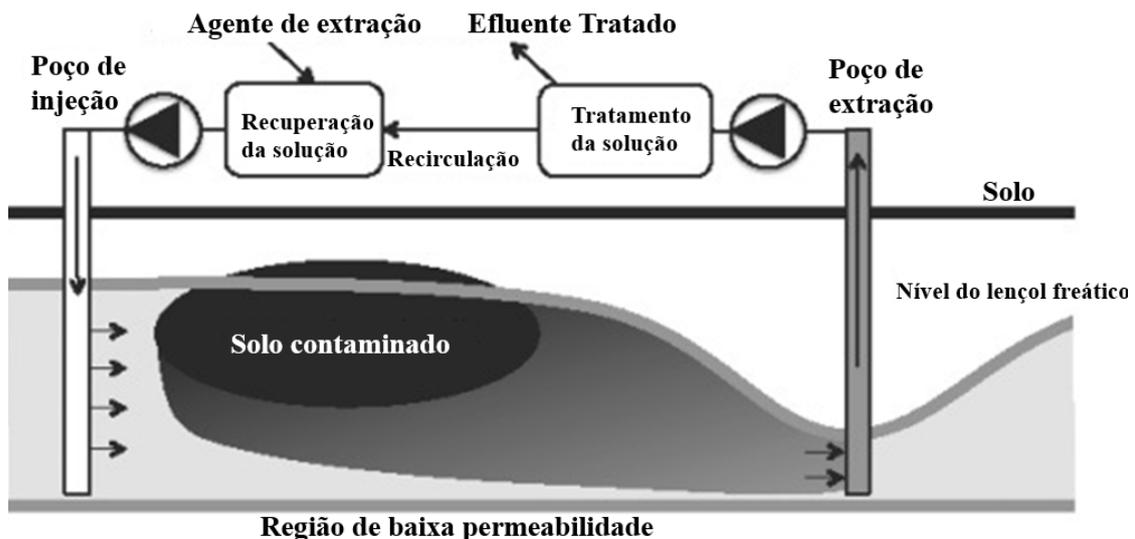
Como outra alternativa, a combustão latente de contaminantes de fase líquida não aquosa (NAPLs) foi proposta quando há a incorporação dos NAPLs em meios sólidos porosos. A combustão dos NAPLs é iniciada com uma fonte de energia externa, mas a combustão é auto-sustentada com sua liberação de energia. O processo termina quando todo o NAPL é destruído ou quando a fonte de oxigênio é removida. A combustão latente demonstrou ser eficaz em vários tipos de solo e contaminantes (SWITZER et al., 2009).

A lavagem do solo implica a escavação do solo e a posterior suspensão das partículas do solo na solução de lavagem em um aparelho especialmente projetado para a lavagem de sólidos (DERMONT et al., 2008). Esta é uma tecnologia de remediação *ex-situ* que permite um controle rigoroso das condições de operação (pH, temperatura, relação solo-água, concentração do agente químico). A solução de lavagem pode ser projetada para cada aplicação ajustando o pH

e a natureza e concentração de agentes facilitadores para maximizar a extração de metais pesados das partículas do solo. Assim, por exemplo, as eficiências de remoção de Pb e Zn em solos agrícolas podem ser superiores a 90% usando ácidos orgânicos como agentes facilitadores (WANG et al., 2015b). Ácido etilenodiamino tetra-acético e cloreto férrico mostraram um comportamento bom quando usado como agente de extração para Cd, Cu e Zn de solo contaminado atingindo remoções de 90-95% (BILGIN e TULUN 2016). Até mesmo as sustentações húmicas podem ser usadas para a remoção de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn de um solo envelhecido e contaminado, atingindo eficiências que variam de 30 a 80% (KALINOWSKI e HALDEN, 2012). Esta tecnologia é principalmente aplicável para solos permeáveis quando comparado aos solos de baixa permeabilidade ou solos heterogêneos. As águas residuais resultantes da lavagem dos solos necessitam de um tratamento adicional e é necessário um grande espaço para o sistema de lavagem (SHARMA e REDDY, 2004). Além disso, as condições adversas da solução de lavagem podem afetar as propriedades físico-químicas do solo e seus possíveis usos. Todos esses inconvenientes limitam a aplicação da lavagem do solo nas minas.

A lavagem do solo *in situ* é uma tecnologia de remediação que remove os contaminantes do solo, injetando uma solução de água no subsolo. Este tipo de aplicação é semelhante ao que é proposto neste trabalho. A Figura 4 ilustra o conceito da lavagem do solo *in situ*.

Figura 4: Ilustração de um sistema de lavagem do solo *in situ*.



Fonte: Adaptado de TRELLU et al., 2016.

O fluxo de água dissolve os contaminantes e os transporta para poços onde a mistura de água e contaminantes é acumulada. Então, a solução é bombeada e tratada. A eficiência de

remediação pode ser aumentada usando ácidos, bases, agentes complexantes e outros agentes facilitadores que aumentam a solubilidade na água dos contaminantes (SHARMA e REDDY, 2004).

No entanto, o uso de produtos químicos *in situ* no solo pode ser limitado por regulamentos e melhores práticas de remediação (TRELLU et al., 2016). Assim, os agentes facilitadores devem ser cuidadosamente selecionados para cumprir os requisitos legais, evitando riscos adicionais para ecossistemas devido à injeção de possíveis substâncias químicas nocivas no subsolo. Metais como Cr, Pb, Cu, Zn foram satisfatoriamente removidos do solo contaminado usando ácidos orgânicos como agentes facilitadores (WASAY et al., 2001; LEŠTAN et al., 2008).

As principais desvantagens da tecnologia estão associadas à solubilidade do contaminante, permeabilidade do solo e estratificação do solo que leva a resultados de remediação pobres e irregulares.

A remediação eletrocinética é uma tecnologia relativamente nova que tem mostrado resultados interessantes em escala piloto e de campo na remediação de locais contaminados por metais pesados. Esta tecnologia baseia-se na aplicação de um campo elétrico de baixa intensidade diretamente ao solo contaminado (REDDY e CAMESELLE, 2009). O campo elétrico mobiliza os contaminantes que migram em direção ao eletrodo carregado oposto (RICART et al., 1999). Sob condições ambientais específicas, metais pesados podem existir no solo como cátions, para que possam ser eletromigrados em direção ao cátodo. Ao mesmo tempo, o campo elétrico induz a geração de um fluxo eletrosmótico do ânodo ao cátodo que ajuda no transporte dos metais em direção ao catodo (CAMESELLE, 2015). O campo elétrico também induz reações com influência na eficiência do tratamento eletrocinético.

A reação mais significativa é a eletrólise da água. A separação eletroquímica da água durante o tratamento eletrocinético de um solo produz uma frente ácida no ânodo e uma frente alcalina no cátodo que pode modificar o pH do solo para o valor que favorece a dissolução/remoção dos metais (CAMESELLE e PENA, 2016). Além disso, agentes facilitadores (por exemplo, agentes complexantes, ácidos orgânicos) podem ser adicionados às câmaras de eletrodos a serem transportadas para o solo por eletromigração ou eletrosmose para melhorar a solubilização e o transporte de metais pesados para fora do solo (CAMESELLE e REDDY, 2012). Assim, o campo elétrico permite um controle próximo da operação, ajustando as condições químicas no solo até os valores desejados para favorecer a remoção de metais pesados. A remediação eletrocinética tem sido usada para a remoção de metais pesados em rejeitos de minas. Hansen et al., (2013) provaram que é possível remover e recuperar Cu dos

rejeitos de minas por eletromigração sob várias condições e configurações experimentais. Os resultados da remediação foram afetados pelo tamanho do grão e mineralogia dos rejeitos, mas a idade do rejeito no depósito da mina também foi um fator decisivo nos resultados da remediação. Os rejeitos antigos foram mais facilmente remediados do que os novos rejeitos, confirmando que as transformações químicas no depósito da mina favorecem a mobilização dos metais residuais nos rejeitos. Infelizmente, na investigação de Hansen et al., (2013) o tratamento eletrocinético do rejeito de mineração só foi capaz de remover uma pequena fração dos metais, a exemplo do cobre. No trabalho, eles não utilizaram agentes facilitadores. Portanto o tratamento eletrocinético sozinho pode estabelecer um risco de mobilização da fração residual no futuro, devido à lenta mas contínua transformação dos minerais no depósito da mina, e devido a reações químicas com oxigênio atmosférico e transformações biológicas induzidas (KARACA et al., 2016a,b).

As tecnologias mencionadas mostram vários sucessos na remediação de metais pesados em locais específicos. Em geral, essas tecnologias requerem produtos químicos e uma quantidade significativa de energia, e as várias operações para a remediação do local requerem tempo de tratamento relativamente longo. Portanto, essas tecnologias podem ser aplicadas apenas em áreas contaminadas relativamente pequenas. Ao lidar com a contaminação de minas, onde os depósitos de minas e minas cobrem vários hectares e a remediação envolve o processamento de centenas ou milhares de toneladas de materiais sólidos, essas tecnologias são impraticáveis devido à magnitude do consumo de energia, custo de produtos químicos e tempo de tratamento muito longo (MENDEZ e MAIER, 2008; YAO et al., 2012). Neste contexto, a remediação baseada em processos biológicos pode ser uma alternativa sustentável devido ao seu custo relativamente baixo, menor consumo de energia e material, baixa operação e manutenção de controle, mínima intervenção humana e capacidade de aplicação em grandes áreas (REDDY e ADAMS, 2015). As tecnologias biológicas usam culturas microbianas nos rejeitos de mineração ou a capacidade de remediação de plantas verdes criando uma cobertura vegetal das áreas afetadas (SÁNCHEZ-ANDREA et al., 2016).

A remediação biológica *in situ* usa culturas microbianas nos rejeitos de mineração para criar um biofilme em torno das partículas sólidas. Este biofilme estabiliza o material sólido e impede a oxidação e a liberação do metal. Além disso, a atividade microbiana pode imobilizar os metais solúveis nos rejeitos de mineração. O desenvolvimento do biofilme é realizado injetando-o em substratos orgânicos subsuperficiais com inóculo bacteriano.

A atividade microbiana gera ambiente anaeróbico que favorece a imobilização de metais e previne a oxidação dos rejeitos de mineração. O sucesso da operação requer uma distribuição uniforme do substrato e inóculo na subsuperfície (SÁNCHEZ-ANDREA et al., 2016).

Por fim, outra técnica que vem sendo estudada é a fitotecnologia, que é um termo geral para se referir à tecnologia de remediação que usa plantas na restauração da área afetada (HENRY et al., 2013). O desenvolvimento de uma cobertura vegetal nos depósitos de rejeitos é chamado de *phytocapping*. Esta tecnologia impede a infiltração de água da chuva e, portanto, não permite a lixiviação de metais. Cuidado na seleção de plantas é necessário para garantir a sobrevivência e estabilização de metais na geoquímica específica e condições climáticas do local contaminado.

2.8 ESTRATÉGIAS DE PREVENÇÃO DA GERAÇÃO DA DAM

Como mostrado na seção anterior, há várias técnicas para tratamento da drenagem ácida e de rejeitos de mineração. No entanto, os tratamentos existentes em sua maioria são caros e devem ser realizados continuamente. Assim a prevenção do problema é uma abordagem que deve ser destacada. Como a oxidação da pirita é causada pelo oxigênio, água e microrganismos (por exemplo, bactérias oxidantes de ferro), a formação da DAM pode ser limitada pela exclusão de qualquer um desses três componentes. Com base nesse conceito, muitos métodos que impedem a formação da DAM, inibindo a oxidação da pirita, foram desenvolvidos como estratégias alternativas às técnicas de remediação. Nesta seção serão mostradas estas estratégias para prevenção da geração de drenagem ácida e reciclagem de rejeitos.

2.8.1 Barreira de oxigênio

Uma das técnicas mais usadas para limitar a disponibilidade de oxigênio a rejeitos de mineração ricos em sulfetos é a aplicação de barreira para o oxigênio como coberturas secas e descarte subaquático (cobertura de água). Para coberturas secas, vários materiais como finos de rejeito não reativo (MOLSON et al., 2004), rejeitos com baixo teor de sulfeto (BUSSIERE ET AL., 2004; DEMERS et al., 2008), uma combinação de argila/lodo de tratamento de cinzas e DAM/ solo natural (DEMERS et al., 2017; SOARES et al., 2010), rejeitos alcalinos industriais (BELLALLOUI et al., 1999; CHTAINI et al., 2001) e materiais orgânicos (PEPPAS Et al., 2000; RIBET et al., 1995) têm sido efetivamente utilizados para suprimir a formação da DAM. A camada subjacente usada nesta técnica, que é composta de materiais refinados, foi

extensivamente examinada para entender como esse tipo de sistema funciona. Park et al. (2019) mostraram em um artigo de revisão que alguns autores relatam que o alto grau de saturação na camada superior é alcançado via efeito de barreira capilar, uma condição que não apenas reduz a percolação da água, mas também a entrada de oxigênio nos rejeitos de mineração.

Os suprimentos limitados de água e oxigênio, ambos componentes essenciais para a oxidação de sulfetos, suprimem a oxidação de pirita e a formação da DAM. Bussiere et al. (2004), por exemplo, avaliaram o potencial de rejeitos com baixo teor de sulfeto como uma cobertura seca com material de efeito de barreira capilar usando testes de lixiviação em coluna. Na coluna de controle (com rejeito de mineração sem cobertura), foi gerado um lixiviado ácido ($\text{pH} < 3$) com concentrações elevadas de metais dissolvidos, enquanto efluentes da coluna com a barreira impermeabilizante permaneceram próximo do pH neutro e as concentrações de metais dissolvidos e sulfatos foram substancialmente inferiores ao controle. Esse alto desempenho da barreira impermeabilizante na limitação da formação de DAM foi atribuído à redução drástica (até 90%) da entrada de oxigênio no rejeito de mineração.

Usando o mesmo conceito, mas com uma configuração diferente, Igarashi et al. (2006) usaram um solo argiloso para envolver rochas escavadas em túneis ricas em pirita em um depósito. Seus testes de campo mostraram que a concentração de oxigênio no interior do rejeito de mineração diminuiu rapidamente para cerca de 1,5% devido à oxidação de minerais sulfetados, mas o oxigênio não foi reabastecido devido à cobertura pouco permeável que causa limite na difusão do oxigênio no rejeito piritoso, reduzindo assim a taxa de oxidação de minerais sulfetados em até 93%.

Um estudo recente de Demers et al. (2017) mostrou o potencial do lodo de neutralização da DAM como possível substituição do solo natural usado como material de cobertura. Este material é fino o suficiente para atuar como uma barreira impermeabilizante e tem um alto potencial de neutralização devido à presença de cal não reagida. Os resultados de testes de coluna de laboratório por mais de 500 dias e testes de campo por cerca de 4 anos mostraram que uma camada de cobertura composta por mistura de lodo-solo (25% e 75% em peso) sobre rejeitos de mineração suprimia a geração de DAM. Essa estratégia melhorou a qualidade do efluente gerado a partir dos rejeitos.

Outra maneira de remover o oxigênio de rejeitos de mineração ricos em pirita e limitar a formação de DAM é introduzir materiais orgânicos ricos em carbono, como lodo de esgoto, resíduos de compostagem e serragem. A decomposição de compostos ricos em carbono consome uma grande quantidade de oxigênio, o que promove uma concentração muito baixa de oxigênio dissolvido, suprimindo a oxidação de pirita e a formação da DAM.

A água é amplamente utilizada como barreira ao oxigênio devido à difusão muito lenta de oxigênio neste meio ($1,90 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) em comparação com a do ar ($1,98 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Por exemplo, Moncur et al. (2015) investigaram as mudanças mineralógicas e geoquímicas a longo prazo em rejeitos de mineração submetidos a dois tipos de intemperismo por mais de 60 anos: (1) expostos a condições atmosféricas (isto é, pilhas de rejeitos - “subaéreo”) e (2) armazenados sob uma cobertura de água profunda de 100 cm (ou seja, rejeitos de mineração subaquáticos). Amostras de núcleo de poço de rejeitos subaéreos e subaquáticos foram coletadas e caracterizadas, e os resultados mostraram que o primeiro foi extensivamente oxidado e exibiu uma zona de intemperismo que se estendeu da superfície até uma profundidade de cerca de 40 cm, enquanto o último foi apenas levemente oxidado e a zona de intemperismo foi limitada a cerca de 6 cm abaixo da interface rejeito-água. Além disso, as propriedades geoquímicas da água coletada dos poços nos rejeitos de mineração subaéreos e subaquáticos foram consistentes com as diferenças na extensão do intemperismo sugerida pela caracterização mineralógica das amostras do núcleo do poço.

Esses resultados sugerem que o uso de uma cobertura de água é uma abordagem promissora para limitar a formação de DAM. Infelizmente, essa técnica não é aplicável em regiões áridas e semi-áridas, onde a evaporação anual excede a precipitação, porque a secagem da cobertura da água expõe os rejeitos às condições atmosféricas, gerando a DAM (LOTTERMOSER e ASHLEY, 2003).

Outra técnica que vem sendo estudada para controlar a geração de drenagem ácida é a aplicação de cimento *Portland*. Sephton e Webb (2017) aplicaram uma camada de cimento num rejeito piritoso e observaram com testes de coluna que as taxas de oxidação do sulfeto foram reduzidas em 50 a 70% e as cargas de acidez reduzidas em 85 a 100%. Além disso, a permeabilidade do rejeito cimentado diminuiu ao longo do tempo. Outras observações foram de que variando a proporção água/cimento, a distribuição do cimento através do rejeito pode ser controlada e as taxas de liberação de cálcio medidas sugerem que as aplicações de cimento podem durar muitos anos.

2.8.2 Uso de bactericidas

Sabe-se que as bactérias (por exemplo, *Thiobacillus ferrooxidans*) aceleram a oxidação da pirita, o que significa que a ausência de microrganismos nos rejeitos de mineração rico em sulfetos pode diminuir a velocidade e limitar a formação de DAM (EVANGELOU, 1995; JOHNSON e HALLBERG, 2005; LOTTERMOSER, 2003; SASAKI et al., 1998). Com base

nesse conceito, bactericidas como surfactantes aniônicos, detergentes de limpeza, ácidos orgânicos e conservantes de alimentos têm sido utilizados para inibir o crescimento desses microrganismos (EVANGELOU, 1995; KLEINMANN, 1982; KLEINMANN e ERICKSON, 1983; LOTTERMOSER, 2003; PARISI et al., 1994; ZHANG e WANG, 2017).

Os acidófilos, o tipo de bactéria que melhora e sustenta a formação da DAM, prosperam sob condições altamente ácidas ($\text{pH} < 3$), mas, para sobreviver, exigem um pH intracelular neutro (entre 6,5 e 7,0), atingido pela restrição da entrada de prótons na célula via membrana citoplasmática (BAKER-AUSTIN e DOPSON, 2007).

No entanto, os surfactantes aniônicos permitem que os prótons penetrem livremente nas membranas celulares das bactérias, causando interrupções nas funções enzimáticas em baixas concentrações e eventual morte da célula em altas concentrações (EVANGELOU, 1995; LOTTERMOSER, 2003; ZHANG e WANG, 2017). Da mesma forma, os ácidos orgânicos são prejudiciais aos microrganismos acidófilos porque desacoplam a cadeia respiratória desses microrganismos sob condições ácidas, através da penetração de suas formas protonadas através da membrana celular, que então desprotonam enquanto dentro das células liberam H^+ (BAKER-AUSTIN e DOPSON, 2007). Kleinmann e Erickson (1983) utilizaram o lauril sulfato de sódio como bactericida e relataram que a produção de ácido e a concentração de ferro diminuíram em torno de 60 a 95% e 90 a 95%, respectivamente, devido à redução da atividade bacteriana.

O desempenho inibitório de outro surfactante, dodecilsulfato de sódio, também foi relatado por Zhang e Wang (2017). Na ausência de dodecilsulfato de sódio, esses autores descobriram que *Thiobacillus ferrooxidans* são capazes de oxidar completamente Fe^{+2} a Fe^{+3} após 6 dias, enquanto apenas 24% de Fe^{+2} foi oxidado em Fe^{+3} na presença de $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de dodecilsulfato de sódio, indicando que este surfactante foi eficaz na supressão da atividade de *Thiobacillus ferrooxidans*. Contudo, a utilização de bactericida não inibe permanentemente a atividade microbiana porque esses compostos são solúveis em água e, portanto, são facilmente transportados da interface rejeito de mineração-microrganismos, dando origem à necessidade de adicionar repetidamente bactericidas para manter atividades bacterianas mínimas.

2.8.3 Co-disposição e mistura

A co-disposição ou mistura de rejeitos reativos de minas com materiais potencialmente consumidores de ácido ou produtos alcalinos é considerada uma abordagem promissora para limitar a formação de DAM. Materiais básicos como cal, calcário e minerais de fosfato (por exemplo, apatita) foram utilizados porque consomem H^+ gerado pelos rejeitos de mineração

ricos em sulfetos. Isto faz com que a drenagem formada seja de pH neutro, causando imobilização de metais solúveis por precipitação (HAKKOU et al., 2009; LOTTERMOSER, 2003; MILLER et al., 2006; MYLONA et al., 2000).

De acordo com Mylona et al. (2000), a mistura de calcário controlou a oxidação da pirita por quatro mecanismos: (1) precipitação de Fe^{+3} que limita o suprimento de oxidantes; (2) aumento do pH que prejudica a atividade de microrganismos (por exemplo, *Thiobacillus ferrooxidans*), (3) formação de revestimento na superfície de minerais de sulfeto que reduzem suas áreas de superfície reativas e (4) formação de uma camada cimentada que consiste em hidróxido de ferro e gesso com permeabilidade muito baixa que limita a difusão de oxigênio e a infiltração de água (BLOWES et al., 1991; KELLEY e TUOVINEN, 1988; LIN, 1997; NICHOLSON et al., 1988, 1990; TASSE et al., 1997).

Nos últimos anos, subprodutos e rejeitos industriais (por exemplo, gesso vermelho, cinzas da combustão de biomassa, cinzas volantes, escória de descarbonetação argônio-oxigênio, poeira de forno de cimento e bauxita de lama vermelha) tornaram-se materiais de mistura para inibir a formação de DAM devido ao seu alto potencial de neutralização (ALAKANGAS et al., 2013; DOYE e DUCHESNE, 2003; RODRÍGUEZ-JORDA et al., 2012; XENIDIS et al., 2002; YEHEYIS et al. 2009). Para que a operação de descarte ou mistura seja eficaz, deve ser utilizado o equilíbrio estequiométrico correto entre os materiais produtores e consumidores de ácido. Por exemplo, a falta de materiais que consomem ácido deixaria de neutralizar o lixiviado ácido, enquanto quantidades excessivas podem resultar em formação de lixiviados fortemente alcalinos (isto é, $\text{pH} > 10$) que aumentam a solubilidade de alguns metais nocivos como Al, Cu, Ni, Pb e Zn (Tabelin et al., 2018). Também é importante obter uma mistura homogênea de materiais que consomem ácido com rejeitos de mineração reativos para maximizar a eficiência dessa abordagem. Caso contrário, o fluxo preferencial de água através dos rejeitos de mineração reativos com materiais básicos limitados pode resultar na formação de lixiviados acidificados.

2.8.4 Reciclagem do rejeito de mineração

Muitos pesquisadores estão propondo a utilização ou reciclagem de rejeitos de mineração como materiais de construção e geopolímeros, além de aditivos de cimento. Esta abordagem traz dois benefícios: (1) reduz o volume de rejeito de minério descartado em barragens/represas, economizando espaço, além de limitar a formação da DAM; e (2) substitui

parte de materiais de construção tradicionais, porém caros (ONUAGULUCHI e EREN, 2012; SHI et al., 2008; SWAMI et al., 2007).

Swami et al. (2007), por exemplo, caracterizaram as propriedades físicas e mecânicas dos rejeitos de mineração de kimberlita obtidos de rochas fonte de diamante para avaliar seu uso potencial como materiais de construção de estradas. Os resultados mostraram que as propriedades físicas eram adequadas para aplicações em cursos de sub-base, base e desgaste. Com base nesses resultados, uma estrada de 1 km foi construída usando rejeitos de mineração de kimberlita como base e percurso de desgaste e, após um ano, seu desempenho foi avaliado e considerado satisfatório. Em outro estudo, Oluwasola et al. (2015) avaliaram a adequação do uso de escória de aço e rejeitos de mineração de cobre como substitutos de agregados convencionais usados em pavimentos de estradas e rodovias. Os resultados de vários testes, como a estabilidade de Marshall, a suscetibilidade à umidade, o módulo de resiliência à tração indireta e os testes de fluência dinâmica indicaram que a escória de aço e o rejeito de mineração de cobre podem melhorar substancialmente o desempenho das misturas de asfalto ou construção de estradas.

Muitos estudos também foram realizados para utilizar rejeito de mineração não apenas para construções de estradas, mas também para cimento (Çelik et al., 2006; Choi et al., 2009; Ma et al., 2016; Onuaguluchi e Eren, 2012; Qui et al. 2011). O trabalho de Choi et al. (2009) usou rejeitos de mineração de tungstênio como material de enchimento para cimento e descobriram que quantidades apropriadas de rejeitos de mineração de tungstênio (até 10% em massa) tiveram efeitos insignificantes nas propriedades mecânicas do cimento, como fluidez e resistência à compressão. A viabilidade do uso do rejeito de mineração de cobre como material para a confecção de argamassa também foi examinada por vários autores. Onuaguluchi e Eren (2012), por exemplo, relataram que a argamassa misturada com 5% dos rejeitos pré-umedecidos apresentou maior impacto e resistência à abrasão, além de melhor resistência à penetração de cloretos e ataque ácido em comparação com o controle (sem rejeito de mineração). Em outro estudo, Qui et al. (2011) utilizaram rejeito de mineração de cobre como substituto da argila na fabricação de clínquer de cimento.

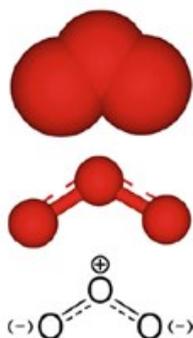
A viabilidade da utilização do rejeito de mineração de ouro e ferro como aditivos no cimento também foi avaliada por Çelik et al. (2006) e Ma et al. (2016). Esses rejeitos podem ser utilizados para a produção de cimento, mas seu uso tem várias desvantagens, como maior consumo de energia, aumento da geração de poeira (5 e 10% da massa total) e emissão de grandes quantidades de gás CO₂ (KHALE e CHAUDHARY, 2007).

Uma maneira alternativa de reciclar rejeito de mineração chamada geopolimerização ganhou atenção nos últimos anos devido a várias vantagens: (1) desenvolvimento rápido da resistência mecânica, (2) alta resistência ao ataque ácido, (3) aderência superior a agregados, (4) imobilização de substâncias tóxicas e perigosas, e (5) redução do consumo de energia e emissão de gases de efeito estufa (AHMARI e ZHANG, 2012 ; KIVENTERA et al., 2016; REN et al., 2015; ZHANG et al., 2011). Geopolimerização é a reação das fases Al e Si amorfas e / ou aluminossilicatos com uma solução altamente concentrada de hidróxido de silício alcalino para gerar um material estável chamado "geopolímero" com uma estrutura polimérica amorfa. composta por unidades repetidas de grupos funcionais $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-$. O tamanho das partículas dos rejeitos de mineração geralmente é muito fino (ou seja, <100 μm) e são tipicamente ricos em Si e Al, o que os torna potencialmente bons materiais para geopolimerização.

2.9 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_3) do oxigênio, que possui menos estabilidade que o diatômico O_2 . A Figura 5 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, 1983 a,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 5: Estrutura molecular do ozônio.

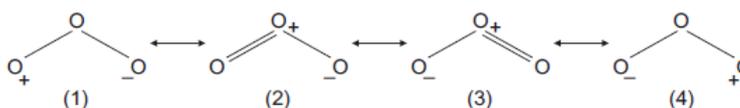


Fonte: Jeffrey L. et al., 2011.

O caráter fortemente oxidante da molécula de ozônio lhe confere habilidade para reagir prontamente com uma 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 nas 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 6, sendo os componentes (1) e (4) os principais contribuintes para seu comportamento altamente reativo, em razão da tendência eletrofílica do átomo de oxigênio terminal com apenas seis elétrons.

Figura 6: Representação das estruturas de ressonância da molécula de ozônio.

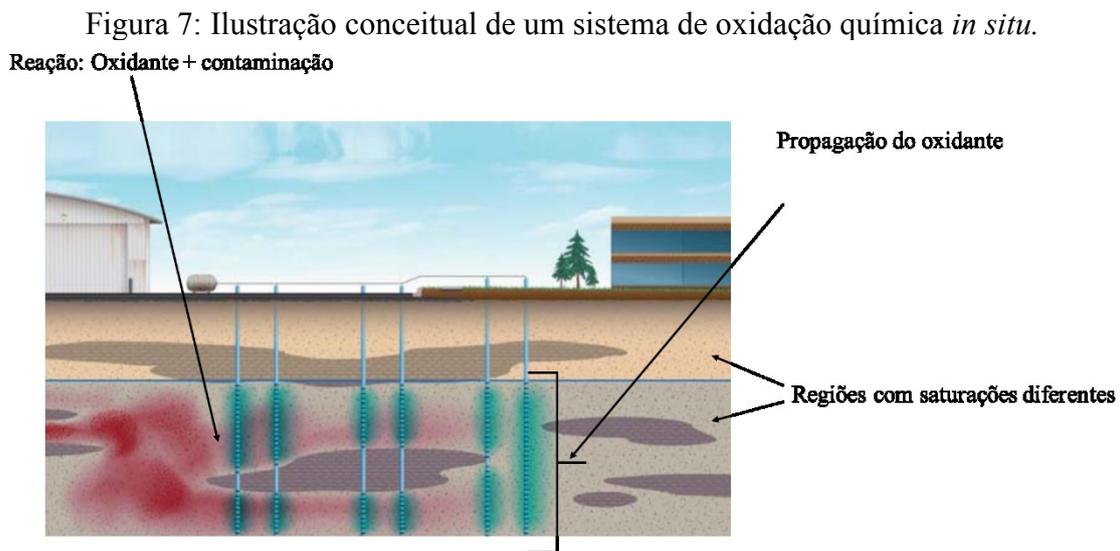


Fonte: EVANS (1972).

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 (CHOI et al., 2002).

A Figura 7 ilustra um sistema conceitual de oxidação química *in situ* utilizando ozônio.



Fonte: Adaptado de 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 meios 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; 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 (WILSON S. CLAYTON et al., 2011).

Embora múltiplos geradores possam ser empregados 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, por meio 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 (WILSON S. CLAYTON et al., 2011).

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 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 (WILSON S. CLAYTON et al., 2011).

2.10 OXIDAÇÃO QUÍMICA *IN SITU* UTILIZANDO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

O peróxido de hidrogênio é um oxidante forte que por muito tempo tem sido usado em aplicações industriais e em processos de tratamento de água. Quando catalisado em água, o peróxido de hidrogênio pode gerar uma grande variedade de radicais livres e outras espécies reativas que são capazes de transformar ou decompor substâncias químicas orgânicas. O peróxido de hidrogênio é frequentemente aplicado em combinação com um catalisador ou ativador, e o termo peróxido de hidrogênio catalisado tem sido usado para se referir a sistemas de peróxido de hidrogênio. Espécies reativas formadas nestes sistemas podem incluir oxidantes e redutores.

Em aplicações ambientais, o peróxido de hidrogênio provou ser particularmente útil na degradação e desintoxicação de contaminantes orgânicos. Há muito tempo a indústria conhece a utilidade deste oxidante, porém a compreensão científica detalhada das espécies reativas formadas e dos mecanismos de reação envolvidos não se tornou claro rapidamente. No início dos anos 90, a expansão do uso de peróxido de hidrogênio para aplicações ambientais no

solo exigiu o uso de catalisadores e abordagens químicas que se desviaram das aplicações tradicionais do “regente Fenton” na indústria. Publicações de Watts et al. (1990, 1991a,b), Pignatello (1992), Watts (1992) e Pignatello e Baehr (1994) começaram a explorar os papéis da mineralogia do solo e diferentes alterações químicas na eficácia do peróxido de hidrogênio. Esta pesquisa subsequente determinou que as reações químicas que envolvem o peróxido de hidrogênio são complexas. Apesar desses avanços na compreensão, as lacunas de conhecimento persistem sendo que a química e a aplicação desse oxidante ainda são objetos de pesquisa.

2.10.1 Interação do peróxido de hidrogênio com minerais naturais

O peróxido de hidrogênio interage fortemente com os minerais presentes nos meios porosos. Os minerais podem atuar como um catalisador similar às espécies aquosas de ferro (processo Fenton), onde os radicais podem ser produzidos por reações superficiais. As superfícies minerais também podem atuar como dissipadores de oxidantes não produtivos, onde o peróxido de hidrogênio é decomposto sem produzir intermediários reativos. Algumas reações também podem promover a dissolução de minerais liberando um metal solúvel, como o ferro, que pode então agir como um catalisador solúvel, como no processo Fenton. Com reações catalisadas na superfície mineral, é improvável que os radicais difundam distâncias significativas (alguns nanômetros) da superfície mineral antes da reação devido à alta reatividade do radical.

Diversos minerais específicos foram investigados em sistemas puros para determinar quais minerais comuns do solo têm mais efeito na persistência de peróxido de hidrogênio e na catálise de reações (por exemplo: Valentine e Wang, 1998; Huang et al., 2001; Kwan e Voelker, 2003; Watts et al., 2005b; Teel et al., 2007; Furman et al., 2009). Esses estudos mostraram que os minerais ferro e manganês têm os efeitos mais pronunciados na estabilidade e catálise do peróxido de hidrogênio, enquanto outros minerais geralmente têm apenas efeitos menores na estabilidade oxidante. Dado que os minerais de ferro e manganês são muito comuns nos sistemas de solo e águas subterrâneas, acredita-se que estes minerais sejam os principais sumidouros de oxidantes para o peróxido de hidrogênio nos sistemas naturais. Estudos que compararam minerais de ferro e manganês, particularmente Teel et al., (2007), descobriram que os minerais de manganês, especialmente a pirolusita, decompõem o peróxido de hidrogênio mais rapidamente do que os minerais de ferro. No entanto, minerais de ferro tendem a estar presentes nos sistemas de solo e águas subterrâneas em concentrações mais altas do que os minerais de manganês, portanto, as atividades de decomposição de ambos os tipos de minerais

são relevantes para a oxidação química *in situ*. Estas reações com minerais também são dependentes do pH. A Tabela 2 apresenta alguns dos minerais de ferro e manganês mais comumente investigados e a natureza de suas reações para diferentes valores de pH.

Tabela 2: Alguns minerais de ferro e manganês e sua natureza de reação em diferentes valores de pH.

Mineral	pH ácido (~3)			pH neutro (~7)		
	Atividade de decomposição	Espécies Reativas	Eficácia Catalítica	Atividade de decomposição	Espécies Reativas	Eficácia Catalítica
Ferridrita	Rápida	OH^\bullet O_2	Efetivo	Muito Rápida	Sem OH^\bullet ?	Não efetivo
Goethita	Rápida	OH^\bullet ?	Efetivo	Moderada	Sem OH^\bullet $O_2^{\bullet-}$?	Efetivo
Hematita	Moderada	OH^\bullet	Efetivo	Muito Rápida	?	Efetivo
Magnetita	Rápida	?	Efetivo	?	?	?
Siderita	Moderada	?	?	Moderada	?	?
Pirolusita	Muito Rápida	?	?	Muito Rápida	Sem OH^\bullet $O_2^{\bullet-}$	Efetivo
Manganita	Moderada	?	?	Rápida	?	?

“?” indica que um parâmetro é incerto ou desconhecido.

Fonte: Adaptado de BENJAMIN G. P *et al.*, 2011.

A atividade de decomposição refere-se à rapidez com que o mineral promove a decomposição do oxidante numa base qualitativa em relação aos outros minerais, e considera a capacidade catalítica do mineral apenas numa base de massa (por exemplo, a área de superfície não é considerada). A coluna de espécies reativas indica quais radicais e espécies reativas são suspeitos de serem formados pela reação com esse mineral particular. Finalmente, a eficácia catalítica indica se o mineral foi capaz ou não de catalisar a degradação de um contaminante orgânico alvo. Pontos de interrogação indicam que a natureza da interação é atualmente incerta ou desconhecida. A Tabela 2 mostra que o impacto de cada mineral na química do peróxido de hidrogênio é variável. A variabilidade entre os minerais envolvendo o mesmo metal é devida em parte à área da superfície. Por exemplo, ferridrita e pirolusita têm áreas de superfície específicas altas (HUANG *et al.*, 2001; KWAN e VOELKER, 2003; TEEL *et al.*, 2007), e isto pode resultar em um número maior de locais catalíticos. Isso pode explicar em parte porque o peróxido de hidrogênio se decompõe tão rapidamente na presença desses minerais. De fato, um

estudo de Valentine e Wang (1998) comparou as taxas de decomposição do peróxido de hidrogênio na presença de ferridrita, goethita e óxido de ferro semicristalino em pH neutro; os três minerais de ferro tiveram taxas de decomposição muito diferentes, mas quando normalizados por área superficial específica, as atividades catalíticas dos três foram semelhantes. Outro estudo comparativo de Kwan e Voelker (2003) comparou ferridrita, goethita e hematita em pH = 4 e descobriu que quando normalizado para a área de superfície e concentração de peróxido de hidrogênio, a taxa de produção do radical OH^- para goethita e ferridrite foi quase a mesma, mas para hematita, foi uma ordem de grandeza mais baixa. Assim, o processo não é estritamente dependente da área de superfície, mas a área é claramente um fator.

O pH também é outro fator importante. Alguns minerais são mais ativos em um pH do que outro. Por exemplo, a goethita parece mais ativa em pH ácido do que em pH neutro, enquanto a hematita é muito mais ativa em pH neutro do que em pH ácido. No entanto, parece em geral que as taxas de decomposição do peróxido de hidrogênio são maiores em pH neutro do que o pH ácido. Ainda mais importante para a oxidação química *in situ* do que as taxas de decomposição são as mudanças na atividade catalítica que ocorrem em pH's diferentes. Com os minerais de ferro, parece que eles são capazes de catalisar a produção de radicais hidroxila em pH ácido, análogo aos sistemas catalisados tradicionais de Fe (II). Diversos estudos confirmaram isto amplamente por meio do uso de experimentos de eliminação onde um excesso de um composto eliminador conhecido por reagir com radicais hidroxila é introduzido, e então a degradação de um substrato orgânico particular é comparada entre sistemas com e sem o eliminador (TEEL et al., 2001; KWAN e VOELKER, 2003). Quando as reações foram estudadas em pH neutro, os depuradores não tiveram efeito na degradação do substrato orgânico, o que implica que a degradação em sistemas de pH neutros ocorre por meio de uma via que não está ligada ao radical hidroxila. Um fenômeno semelhante ocorreu em sistemas catalisados por pirolusita em pH neutro. Foi demonstrado que um contaminante altamente oxidado, o tetracloreto de carbono, pode ser degradado, embora seja considerado recalcitrante à reação com radicais hidroxila. Tem sido demonstrado que o intermediário reativo nestes sistemas é o superóxido (O_2^-) (WATTS et al., 2005a, b; FURMAN et al., 2009).

2.10.2 Modelos de cinética de reação relacionados ao peróxido de hidrogênio

Devido à complexidade da química do peróxido de hidrogênio e aos muitos mecanismos de reação concorrentes, é difícil caracterizar a cinética da reação. No entanto, a modelagem

cinética dentro dos limites apropriados fornece benefícios, fazendo previsões sem executar vários experimentos. As abordagens usadas na literatura incluem: (1) modelos precisos de química fundamental que rastreiam as numerosas reações em sistemas reacionais envolvendo o peróxido de hidrogênio, (2) modelos mais simplificados baseados na competição de várias espécies para um radical específico, e (3) várias abordagens de pseudo primeira ordem (BACIOCCHI et al., 2004; BARCELONA, 1991 ; BISSEY et al., 2006; CRIMI e SIEGRIST, 2006; MECOZZI et al., 2006; MILLER e VALENTINE, 1995; PETIGARA et al., 2002; WATTS et al., 1999).

Embora seja desejável conhecer as taxas de depleção de oxidantes e degradação de contaminantes para fins de modelagem da oxidação química *in situ*, essas taxas são muito difíceis de prever. Isso se deve ao grande número de reações que ocorrem simultaneamente, que devem ser incluídas em um modelo para obter uma representação razoavelmente precisa do sistema. Para modelar um sistema reacional com o peróxido de hidrogênio, as constantes de taxa individuais para reações significativas dentro da cadeia de reações precisam ser determinadas, e os balanços de massa individuais precisam ser escritos para cada espécie reativa. Esses modelos são difíceis de resolver porque o grande número de reações dita que uma grande série de equações diferenciais não lineares precisam ser resolvidas para obter uma solução. Assim, a determinação matemática das taxas de degradação geral do oxidante e do contaminante torna-se muito difícil. Além disso, as necessidades de dados de tais modelos tornam-se muito grandes porque o modelo pode requerer conhecimento específico sobre as espécies reagentes, tais como concentrações aquosas, composições de meios porosos, constantes de velocidade de reação e outras. Um exemplo dessa dificuldade é apresentado no trabalho de De Laat e Gallard (1999), onde foi modelado com sucesso taxas e concentrações de radicais em um sistema totalmente misto, de fase aquosa (sem solo presente), envolvendo apenas peróxido de hidrogênio, catalisadores de ferro solúveis e em uma faixa de pH (sem contaminantes presentes). Mesmo nesse sistema “simples”, eles descobriram que tinham que incluir nada menos que 21 reações (16 expressões cinéticas e 5 reações de especiação de ferro-água-peróxido de hidrogênio) para obter um modelo aceitável para ajustar os dados experimentais. Isso resultou na necessidade de resolver cinco equações diferenciais não lineares simultâneas usando métodos numéricos. Este sistema reduziu enormemente a complexidade em comparação com as aplicações peróxido de hidrogênio *in situ*, onde uma variedade de contaminantes, minerais do solo, solutos dissolvidos e matéria orgânica natural estão presentes. Normalmente, os dados são escassos para essas espécies. Para efeitos práticos, a modelagem teórica precisa da cinética da injeção de peróxido de hidrogênio *in situ* permanece impraticável.

Dada a complexidade, muitos estudos tipicamente modelam a cinética como pseudo primeira ordem usando dados obtidos de testes em escala laboratorial. Isso oferece a vantagem da matemática simples para fins de modelagem ou previsão. No entanto, a desvantagem é que a precisão de extrapolar resultados de sistemas de bancada para campo é incerta, porque muitos fatores afetam a química e a cinética do peróxido de hidrogênio.

Uma abordagem pseudo-teórica de simplificação da cinética de reação envolvendo o peróxido de hidrogênio para permitir uma modelagem mais eficaz foi proposta por Miller e Valentine (1995). Eles apresentaram um modelo conceitual simplificado da cinética do peróxido de hidrogênio descrevendo três reações de pseudo primeira ordem em duas etapas. Primeiro, o peróxido de hidrogênio reage com os minerais do solo e com o ferro para produzir uma concentração de radicais indefinidos, seguida por duas reações em competição que degradam o substrato alvo ou vão para reações não produtivas concorrentes. Alternativamente, a taxa cinética de reação pode ser usada para estimar a concentração de radicais hidroxila no estado estacionário. Posteriormente, esta estimativa pode ser usada para prever as taxas de transformação de pseudo-primeira ordem de outros contaminantes alvo em sistemas semelhantes (HULING et al., 2000a). As limitações desses métodos são que os estudos de tratabilidade são necessários para produzir as constantes cinéticas, e são necessárias suposições simplificadoras que ignorem a complexidade dos mecanismos de reação. Em alguns casos, essas taxas de reação podem não se manter constantes ao longo do tempo, pois os substratos, intermediários e subprodutos reais podem ser consumidos ao longo da reação e podem alterar as taxas cinéticas. Dada a complexidade da modelagem cinética de reações envolvendo o peróxido de hidrogênio, a dependência de testes de laboratório e dados geralmente esparsos sobre parâmetros do sistema (tais como concentrações das espécies na matriz porosa), a capacidade de prever a cinética de um processo de aplicação de peróxido de hidrogênio *in situ* permanece desafiadora e a precisão da previsão é altamente incerta.

2.11 Cinética de decomposição de peróxido de hidrogênio em meios porosos

A oxidação química *in situ* envolve o uso de peróxido de hidrogênio na presença de meios porosos; portanto, o impacto do meio poroso na cinética da reação é um fator importante na cinética da decomposição do peróxido de hidrogênio (comumente referida como persistência oxidante). Para a oxidação química *in situ* utilizando peróxido de hidrogênio ser eficaz, o oxidante e o alvo a ser oxidado devem estar em contato por um período de tempo suficientemente longo para que as reações de oxidação possam ocorrer. Isso também inclui o

tempo necessário para a dessorção ou dissolução do contaminante, se necessário. A persistência do oxidante também afeta a penetração do peróxido de hidrogênio na zona de tratamento, pois a reação consumirá o oxidante à medida que for forçada para longe de um ponto de injeção. Como mencionado na seção 2.10.2, a cinética reacional que envolve os sistemas de oxidação que utilizam o peróxido de hidrogênio é complexa, e os estudos que enfocam a persistência do peróxido de hidrogênio em meios porosos geralmente têm encontrado um comportamento de decomposição do oxidante que se ajusta razoavelmente bem à cinética da pseudo-primeira ordem. Miller e Valentine (1995) também relataram uma cinética de pseudo-primeira ordem realizada para um sistema de coluna de transporte unidimensional (1-D). A cinética de decomposição na subsuperfície de pseudo-primeira ordem prediz um simples decaimento exponencial do oxidante em função do tempo.

2.11.1 Estabilização do peróxido de hidrogênio

Como o peróxido de hidrogênio tipicamente tem curta duração na subsuperfície, muitas vezes é desejável aumentar sua vida útil por meio da adição de aditivos químicos que estabilizam os oxidantes. O fosfato é um composto que tem sido usado como agente estabilizante pois ele pode se ligar e reduzir a atividade de catalisadores minerais e solúveis, e assim torná-los menos disponíveis para reação. Estudos avaliando fosfato observaram que a decomposição oxidante desacelerou em resposta a esse ânion, confirmando seu efeito estabilizador (LIPCZYNSKA-KOCHANY et al., 1995; VALENTINE e WANG, 1998; BACIOCCHI et al., 2004; MECOZZI et al., 2006). No entanto, como o fosfato é um agente complexante forte, a eficácia da implementação da estabilização do fosfato em escala de campo é incerta, porque se espera que as distâncias de transporte deste ânion sejam limitadas.

O uso de ligantes orgânicos como agentes de estabilização para superar as limitações do fosfato também foram estudados. Watts et al., (2007) examinaram mais de uma dúzia de ligantes orgânicos quanto ao seu potencial para estabilizar o peróxido de hidrogênio na presença de sólidos subsuperficiais. Eles rastrearam os ligantes que Sun e Pignatello (1992) descobriram para promover apenas baixa reatividade de oxidações do peróxido de hidrogênio catalisadas por ligantes de ferro. Watts et al., (2007) descobriram que os estabilizadores mais eficazes são o citrato, o malonato e o fitato.

2.12 MOBILIDADE DE METAIS DEVIDO A AÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

O uso do peróxido de hidrogênio no subsolo tem o potencial de afetar a mobilidade de metais por meio de vários mecanismos. Primeiro, as reações de oxidação com metais e minerais podem alterar os estados de oxidação e assim alterar a mobilidade e toxicidade. A mobilidade do metal também pode ser alterada pela degradação da matéria orgânica natural vinculada ao metal (SIRGUEY et al., 2008). Além disso, o uso de auxiliares de ativação para promover a solubilidade do ferro, como ajuste de pH (VILLA et al., 2008) ou a adição de quelantes (SIEGRIST et al., 2006), ou estabilizadores como fosfato também podem afetar a mobilidade de outros metais presentes.

Estudos de laboratório forneceram evidências de como a oxidação química *in situ* pode afetar a mobilidade do metal. Esses estudos mostraram que o peróxido de hidrogênio pode promover a liberação de vários íons metálicos, incluindo zinco (Zn), cádmio (Cd), cobre (Cu), chumbo (Pb), cobalto (Co), Manganês (Mn), cromo (Cr), e níquel (Ni) (ROCK et al., 2001; MONAHAN et al., 2005; VILLA et al., 2008). A extensão em que cada um é solubilizado pode depender muito do composto de metal, do sistema de tratamento e das condições químicas dos meios porosos. Esses estudos geralmente empregam reatores em batelada com contato extensivo entre os meios oxidante e poroso. Em muitos casos, eles não avaliaram os mecanismos de atenuação que podem estar ativos após a reação ter cessado ou os metais terem se deslocado para fora da zona de reação de oxidação em meios não tratados, especialmente em escalas de tempo relevantes para a escala de campo.

Assim, a compreensão do destino final dos metais durante a oxidação química *in situ* com peróxido de hidrogênio é incompleta. No entanto, independentemente do oxidante utilizado (peróxido de hidrogênio, ozônio, permanganato, etc), na maioria dos casos os metais tóxicos como cromo, arsênio ou níquel foram atenuados em 6 meses.

Monahan et al., (2005) descobriram que o peróxido de hidrogênio catalisado por Fe (III) em pH 3 causou a liberação de íons Cd, Cu e particularmente Zn do mineral caulinita em estudos em batelada. Sob pH neutro e a adição de um quelante, a liberação total de metais foi maior do que em pH 3. O chumbo, que estava imóvel sob condições ácidas, foi mobilizado em pH neutro. Isto foi atribuído aos radicais livres que oxidam e mobilizam os metais. Em baixas doses de peróxido de hidrogênio ($<7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), não foi observada liberação detectável de metais da caulinita. No entanto, o comportamento de metais individuais variou, com alguns metais aumentando ou diminuindo a concentração dependendo do pH.

Em outro estudo, após 3 dias de reação com 1,1 mols de peróxido de hidrogênio e 3,0 mmol de Fe (II), Villa et al., (2008) encontraram um aumento significativo na dissolução de metais de um solo contaminado com óleo diesel: Zn (36%), Cu (12%), Ni (8,9%), Mn (3,1%), Cr (0,9%) e Co (0,4%). Os níveis de Cr, Ni, Cu e Mn aumentaram mais e suas concentrações foram acima dos níveis aceitos para as águas subterrâneas. Nenhum aumento foi observado para Pb ou Cd. Rock et al., (2001) observaram a liberação de cromo hexavalente de um solo ácido oxidante dos locais de processamento e galvanoplastia do minério. Por adição de peróxido de hidrogênio, uma grande quantidade de Cr (VI) é solubilizada. A liberação foi atribuída à oxidação do Cr (III) no solo, solubilização do Cr (VI) e oxidação da matéria orgânica natural. No entanto, os níveis elevados de Cr (VI) foram atenuados vários dias após o peróxido de hidrogênio ter se dissipado, possivelmente devido à religação com matéria orgânica natural restante.

2.13 ECOTOXICIDADE

A preocupação em monitorar os efeitos da ação antrópica, levou a criação da Ecotoxicologia, ciência que estuda os efeitos de agentes químicos tóxicos, em nível de indivíduo, e suas consequências na estrutura e funcionamento das populações, comunidades e ecossistemas (SOARES, 1991).

Para diagnosticar os problemas relacionados com a poluição de determinados ambientes, como o caso da geração da DAM, torna-se necessário a adoção de métodos químicos, físicos e biológicos. Os testes que verificam parâmetros físico-químicos, apresentam uma visão instantânea do que está sendo monitorado, porém não fornecem uma medida integrativa da saúde geral dos ecossistemas aquáticos (BARBOUR et al., 1999). Assim, a avaliação ambiental não deve ser realizada apenas com análises químicas isoladas, pois, normalmente, elas não estabelecem qual a partição química de determinado poluente é verdadeiramente biodisponível e capaz de interagir com organismos vivos. As análises químicas portanto, devem ser combinadas com testes biológicos (BAUDO et al., 1999)

Por essa razão, bioindicadores de diferentes níveis tróficos na cadeia alimentar aquática são frequentemente utilizados como ferramentas de triagem ecotoxicológica para determinar impactos como a acidificação de sistemas aquáticos (KARR e CHU, 1999). Os ecossistemas aquáticos são formados por compartimentos abióticos básicos: a atmosfera, a coluna d'água e o sedimento.

Estes ambientes recebem uma série de influências que são monitoradas por meio de avaliações ecotoxicológicas. Estas avaliações, chamadas de bioensaios de toxicidade, são ferramentas importantes para avaliar a potencial toxicidade de contaminantes ambientais. Para esse fim, várias técnicas foram sugeridas usando organismos bioindicadores inteiros, células ou macromoléculas isoladas, organelas, sistemas enzimáticos para avaliar potenciais tóxicos, citotóxicos e genotóxicos (KOKKALI e VAN DELFT, 2014; LANIER et al., 2015; LEWIS, 1995).

Vários estudos relataram o uso bem-sucedido de plantas superiores como um bioensaio de rastreio sensível e rápido para avaliar a contaminação do ar, solo, águas superficiais e subterrâneas e efluentes residenciais e industriais. Nesse contexto, *Allium cepa* (cebola) e *Lactuca sativa* (alface) têm sido sugeridas como organismos bioindicadores úteis para avaliação ecotoxicológica de ambientes contaminados (BORTOLOTTI et al., 2009; GEREMIAS et al., 2012; RODRIGUES et al. 2013).

O *Allium cepa* como bioindicador fornece evidências significativas de efeitos tóxicos e genotóxicos de um contaminante ambiental por vários parâmetros, incluindo a bioacumulação de contaminantes nas raízes, folhas e bulbos, inibição do crescimento radicular, inibição da germinação de sementes, efeitos citogenéticos e mutagênicos. O uso dessas plantas em testes ecotoxicológicos tem sido sugerido, pois oferece benefícios que incluem sensibilidade, reprodutibilidade, tempo de resposta curto e a necessidade de apenas um pequeno volume de contaminante da amostra, além de baixo custo (FISKESJO, 1985; FISKESJÖ, 1988).

Além disso estudos com organismos macroinvertebrados como a *Artemia Sp.* tem sido sugerido para a avaliação da qualidade da água. Outra vantagem importante do teste de toxicidade, é que ele detecta compostos tóxicos com base em sua atividade biológica, sem qualquer conhecimento prévio necessário do agente tóxico para identificar sua presença (LEUSCH e CHAPMAN, 2011).

2.14 MODELAGEM MATEMÁTICA DA OXIDAÇÃO QUÍMICA *IN SITU*

A implementação bem-sucedida da oxidação química *in situ* depende de colocar o oxidante e o contaminante em contato na subsuperfície. Conseguir isso de forma confiável e eficaz depende de fatores de projeto, como a dosagem de oxidante e o método de aplicação/entrega. Igualmente importante para a implementação bem-sucedida da oxidação química *in situ* são as condições hidrogeológicas/geoquímicas da subsuperfície, incluindo o impacto de redutores naturais, a massa e a composição do contaminante de fase livre e a

heterogeneidade física e geoquímica. A interação desses fatores e seu efeito resultante no desempenho da oxidação química *in situ* é muitas vezes difícil de prever.

Além disso, a extensão das áreas contaminadas tende a ser muito grande em comparação com o número de amostras que podem ser obtidas para caracterizar a hidrogeologia do local, a zona de origem do contaminante e a extensão da pluma contaminante.

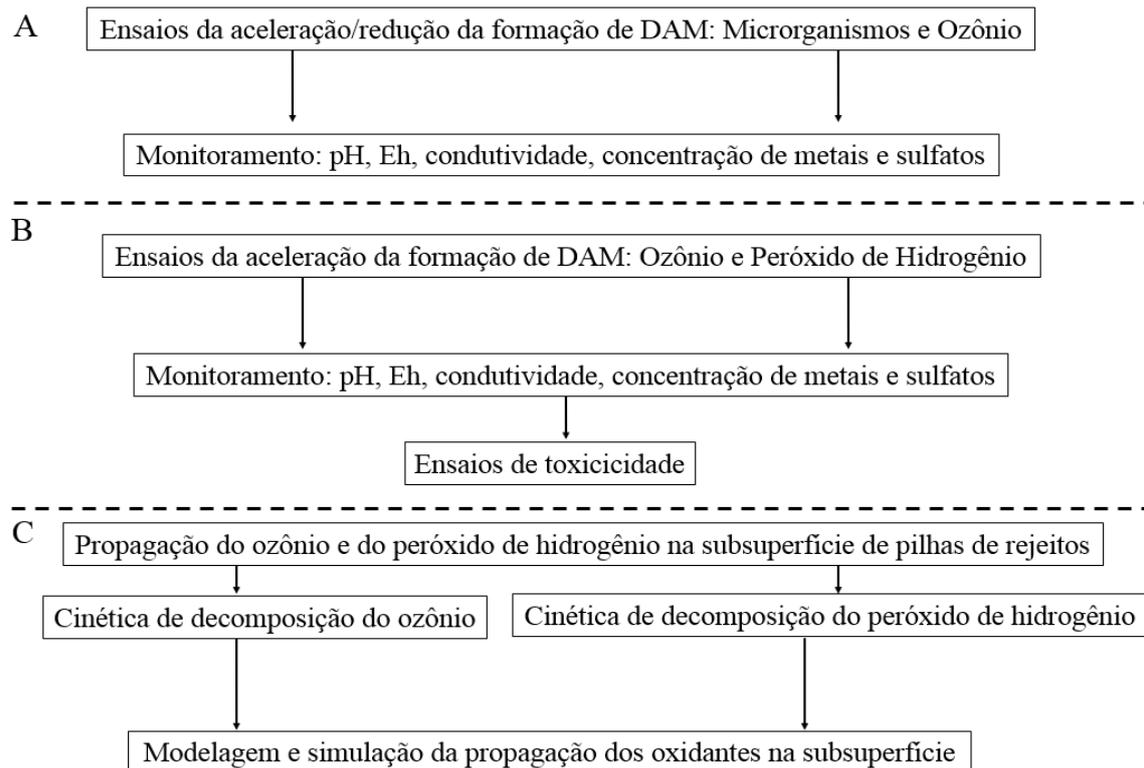
A modelagem matemática é uma ferramenta com potencial para fornecer uma melhor compreensão das condições do subsolo (CLEMENT et al., 2000), bem como *insights* sobre processos complexos. Tais simulações ajudam a focalizar a seleção corretiva e o processo de projeto em relação aos oxidantes e métodos de aplicação que se espera serem eficazes, dada a provável hidrogeologia do local. Ao realizar simulações usando os limites superiores e inferiores esperados para os parâmetros do local, o efeito da incerteza também pode ser examinado. Essas simulações fornecem informações sobre os benefícios de possíveis atividades adicionais de caracterização do local, que oxidantes provavelmente são eficazes e como um oxidante deve ser entregue na subsuperfície (HEIDERSCHIEDT, 2005). Durante o projeto de um sistema de oxidação química *in situ*, a modelagem de transporte é útil para entender os impactos da demanda natural do oxidante e a heterogeneidade do local, porém há poucas ferramentas disponíveis para este tipo de modelagem matemática. Enquanto as complexidades e incertezas envolvidas tornam a modelagem preditiva difícil, os modelos podem desempenhar um papel importante nas investigações, conceituação e coleta de dados do local.

Em publicação recente, Gomes et al. (2018) descreveu um modelo com validação experimental para a propagação de ozônio em pilhas de estéreis de mineração. Para isso, foram utilizadas equações para conservação da quantidade de movimento e da espécie química em meios porosos, em uma abordagem em escala de bancada e em uma pilha-piloto. A validação do modelo foi realizada em ambas as escalas, considerando uma cinética de primeira ordem para a depleção do ozônio (GOMES et al., 2018).

3 METODOLOGIA

Nesta seção será apresentada a metodologia empregada neste trabalho. Trata-se de 3 frentes de estudo, como ilustrado na Figura 8.

Figura 8: Organograma das metodologias empregadas.



Fonte: Do autor.

Em (A) foi realizado um estudo para determinar a possibilidade de tratamento preventivo da formação da drenagem ácida utilizando microrganismos do tipo oxidantes de ferro (MOF) e do tipo redutores de sulfato (MRS). Além disso, o ozônio foi testado para a aceleração da formação da drenagem ácida. Em (B) a ação de oxidantes químicos (ozônio e peróxido de hidrogênio) para extinção de sulfetos (aceleração da formação de DAM) foi avaliada. Nesta parte do trabalho, ainda foram realizados ensaios de ecotoxicidade para constatar a mitigação da formação de DAM. Por fim, em (C) foram desenvolvidos modelos fenomenológicos para previsão da propagação dos oxidantes (ozônio e peróxido de hidrogênio) em uma pilha de rejeito de mineração de carvão. O destaque nesta etapa é a análise experimental da cinética de decomposição dos oxidantes como forma de garantir a validade do modelo.

3.1 LOCAL DE AMOSTRAGEM DO REJEITO DE MINERAÇÃO

O local de coleta do rejeito de mineração pertence à chamada “Mina 101”. Esta mina de carvão está localizada na comunidade de Santa Cruz, pertence ao município de Içara-SC. A atividade de mineração neste local é relativamente nova e completou seis anos de operação em 2018 com a marca de 50 mil toneladas de carvão extraído ao mês, dos quais, 95% para a produção de energia elétrica (o destino do restante é para a indústria cerâmica e metalúrgica) (SIECESC, 2018). A Figura 9 ilustra a localização do ponto de amostragem.

Figura 9: Localização do local de coleta do rejeito de mineração.



Fonte: Do autor.

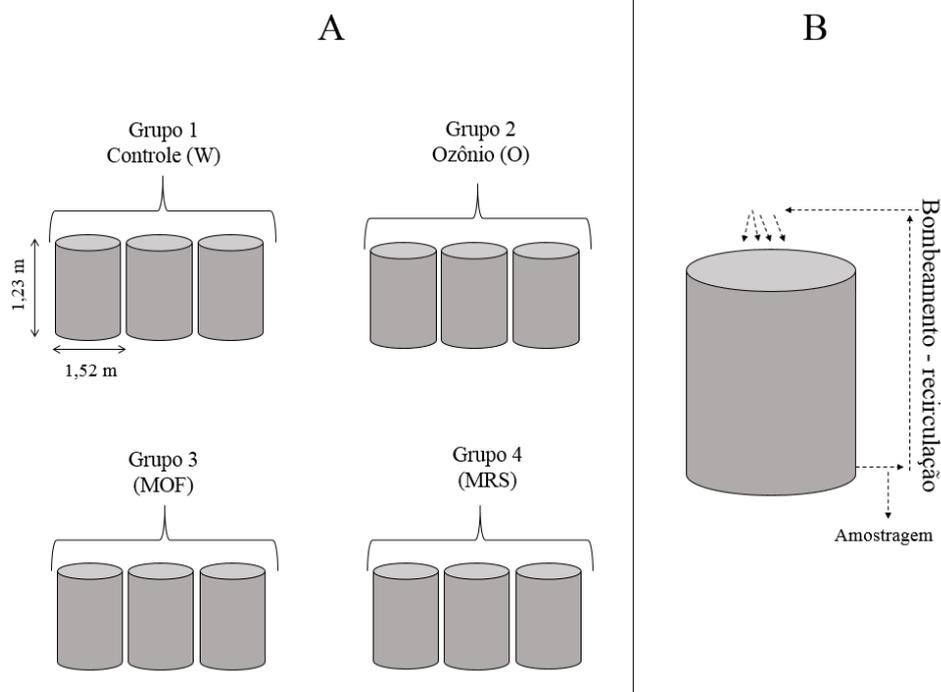
3.2 ENSAIOS DA ACELERAÇÃO/REDUÇÃO DA FORMAÇÃO DE DAM: MICRORGANISMOS E OZÔNIO

Nesta parte do trabalho, a geração da DAM foi investigada em escala piloto por meio de lisímetros preenchidos com rejeito de mineração de carvão do local mencionado na seção 3.1. Ritcey (1989), define lisímetro como uma estrutura contendo uma massa de material sólido

projetado para posteriores análises de lixiviados, ou seja, das soluções que percolam pelo corpo do material. Autores como Hornberger e Brady (1998) preferem empregar o termo testes cinéticos, para estes tipos de experimentos, uma vez que envolvem variações ao longo do tempo do material ensaiado.

Neste experimento, foram investigados a injeção de ozônio e a presença de microrganismos oxidantes de ferro (MOF) e redutores de sulfato (MRS). Como o ozônio tem propriedades antimicrobianas, e o meio de cultura do MRS é conflitante com a presença de MOF (baixo pH), foi estabelecido a organização experimental, mostrada na Figura 10.

Figura 10: Representação experimental dos lisímetros de cada grupo experimental (A) e detalhes da recirculação (B).



Fonte: Do autor.

Nos grupos 1 e 2 somente água foi adicionada em quantidade suficiente para recirculação (30 L). Nos grupos 3 e 4, além da água foram inoculados respectivamente os MOF e MRS. A descrição da preparação e cultivo dos microrganismos é descrita na seção 3.2.1. A inoculação de microrganismos se deu por derramamento dos mesmos sobre o lisímetro e sua percolação foi promovida pela recirculação do lixiviado. A recirculação é uma metodologia comum em atividades de biolixiviação e hidromineração. Para isso foram utilizadas pequenas bombas (acopladas no fundo de cada lisímetro - Figura 10) que promoveram, por meio de

mangueiras perfuradas, um fluxo de percolado de $10 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$. A montagem do experimento é ilustrada na Figura 11.

Figura 11: Montagem do experimento com lisímetros: Rejeito de mineração de carvão (A), preenchimento dos lisímetros (B), vista superior (C) local do experimento (D).

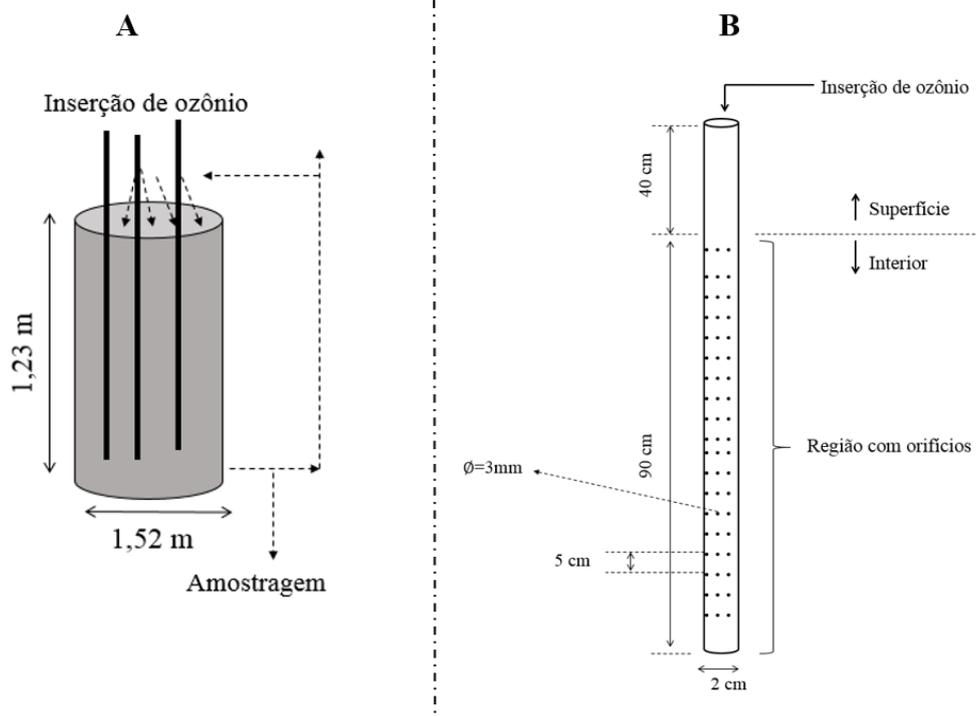


Fonte: Do autor.

No grupo 2, o ozônio foi injetado diluído em ar comprimido. Esta é uma necessidade comum, pois a pressão de injeção incrementa o alastramento deste oxidante na subsuperfície. A injeção se deu por meio de sondas de aplicação como ilustrado na Figura 12. Foram colocadas 3 sondas de aplicação igualmente espaçadas. Este espaçamento foi definido com base em estudos de simulação da propagação do ozônio em meios porosos, que será abordada na seção 3.4.

Com relação ao grupo 3, os MOF têm como meio de crescimento natural, o próprio rejeito de mineração. Já no caso do MRS, foi adicionado melaço de cana nos lisímetros para manter um meio favorável ao crescimento deste tipo de microrganismo. Foi estabelecida a quantidade de 8 g de melaço para cada 1 kg de rejeito. A Figura 10 ilustra o planejamento experimental, e o detalhamento das dimensões dos lisímetros e recirculação do líquido que percola o rejeito de mineração.

Figura 12: Detalhes do Grupo 2-Ozônio (A) e dimensões da sonda de aplicação (B)



Fonte: Do autor.

Ao longo do tempo foram monitorados, pH e Eh para verificação via diagrama de Pourbaix (diagrama Eh/pH), das possíveis fases de equilíbrio presentes no percolado.

A concentração de metais (alumínio, ferro total e manganês) no percolado foi monitorada por meio de espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES 720 *Agilent*), para verificação da lixiviação.

A acidez e condutividade foram monitoradas por titulação (Método 2310 B do SMEWW ((*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*)) e condutivímetro (SMEWW – Método 2510 B) respectivamente. A concentração de sulfatos foi realizada por cromatografia iônica (SMEWW - Método 4110 B)

Também foi avaliado a quantidade de microrganismos existentes (MOF e MRS) no percolado de todos os lisímetros pela técnica de número mais provável (NMP). O método do NMP permite calcular o número de microrganismos específicos numa amostra de água, utilizando tabelas de probabilidade. Diluições decimais da amostra são inoculadas em séries de tubos contendo meio líquido seletivo. Os tubos são positivos quando têm crescimento e/ou produção de gás de fermentação. A densidade bacteriana foi determinada pela combinação de resultados positivos e negativos da análise.

Foi realizada análise química do rejeito de mineração “*in natura*” por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) (PANalytical Axios 1 KW). Isto serviu para entender a

formação do lixiviado e sua evolução. Análise de difração de raios X (Shimadzu® 6000-radiação $\text{CuK}\alpha$ $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, 25 kV, 25 mA) também foi realizada identificar as fases minerais presentes no material estudado.

3.2.1 Preparação dos microrganismos oxidantes de ferro (MOF) e redutores de sulfato (MRS)

Os microrganismos oxidantes de ferro foram retirados do local de mineração e inoculados em meios de cultura seletivos 9K (SILVERMAN e LUNDGREN, 1959). Após a inoculação o período de crescimento foi de 21 dias em meio aeróbico, com temperatura de 30 °C. A Tabela 3 ilustra a composição do meio seletivo. As soluções 1 e 2 foram combinadas no momento do uso do meio de cultura.

Tabela 3: Meio seletivo 9K.

Solução 1		Solução 2	
Componente	Quantidade	Componente	Quantidade
Sulfato de amônia	3,0 g	Sulfato ferroso	44,2 g
Cloreto de potássio	0,1 g	Solução de ácido sulfúrico 10 N	0,5 mL
Fosfato ácido de potássio	0,5 g	Água	300 mL
Sulfato de magnésio heptahidratado	0,5 g	Filtração	
Solução de ácido sulfúrico 10 N	1 mL		
Água destilada	700 mL		
Esterilização em autoclave			

Fonte: SILVERMAN e LUNDGREN, 1959.

Os microrganismos redutores de sulfato também foram retirados do local de mineração e inoculados em meios de cultura específico (BUTLIN et al, 1949; GROSSMAN e POSTGATE, 1953). Após a inoculação, o período de crescimento foi de 21 dias em meio anaeróbico, na temperatura de 30 °C. A Tabela 4 mostra a composição deste meio.

Tabela 4: Meio de cultura específico para crescimento do microrganismo redutor de sulfato.

Solução 1		Solução 2		Solução 3	
Componente	Quantidade	Componente	Quantidade	Componente	Quantidade
Lactato de sódio	1,75 mL	Sulfato férrico amoniacal	0,392 g	Ascorbato de sódio	0,1 g
Peptona	1,0 g	Água destilada	10 mL	Água destilada	10 mL
Sulfato de magnésio heptahidratado	1,0 g	Filtração		Filtração	
Sulfato de sódio	0,75 g				
Fosfato dibásico de potássio	0,25 g				
Cloreto de cálcio	0,05 g				
Água destilada	500 mL				
Esterilização					

Fonte: BUTLIN et al, 1949; GROSSMAN e POSTGATE, 1953.

As soluções 1, 2 e 3 foram combinadas no momento do preparo/uso do meio de cultura.

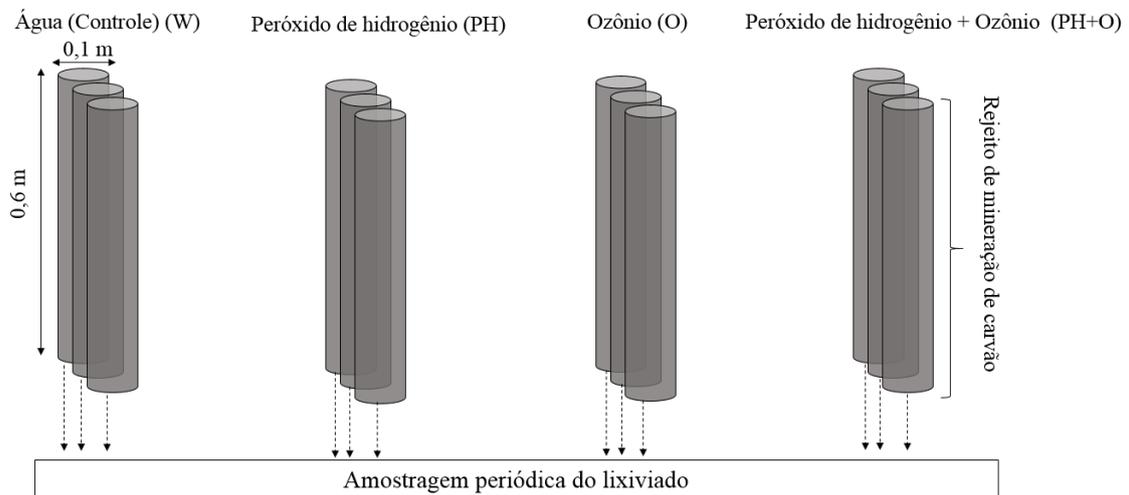
3.3 ENSAIOS DE ACELERAÇÃO DA FORMAÇÃO DE DAM: OZÔNIO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Testes de lixiviação de laboratório utilizando colunas foram usados para avaliar a formação de drenagem ácida. Este é um método clássico para simular a formação da DAM (KALYONCU ERGULER et al., 2014). Doze colunas (experimentos em triplicata) de 100 mm de diâmetro (Figura 13) com a mesma massa de rejeito (6 kg) foram utilizadas. Isto garantiu o empacotamento semelhante entre as colunas. As colunas foram construídas utilizando como material o policloreto de vinila. O rejeito de mineração de carvão foi triturado, homogeneizado

e peneirado em uma malha de abertura de 2 mm. Esse tamanho está de acordo com o Manual do AMIRA P387A (2002), que recomenda a realização de tais testes usando amostras com tamanho médio de partícula menores que 4 mm. Além disso, esse tamanho médio de partícula está de acordo com o intervalo estudado por Kalyoncu Erguler et al. (2014) em trabalho semelhante.

Os grupos experimentais ilustrados na Figura 13 foram projetados para verificar o efeito individual (de formação da DAM) da aplicação de peróxido de hidrogênio (PH) e do ozônio (O) em comparação ao controle (água). O grupo (PH + O) teve como objetivo avaliar a influência sinérgica para aumentar a extinção de sulfetos.

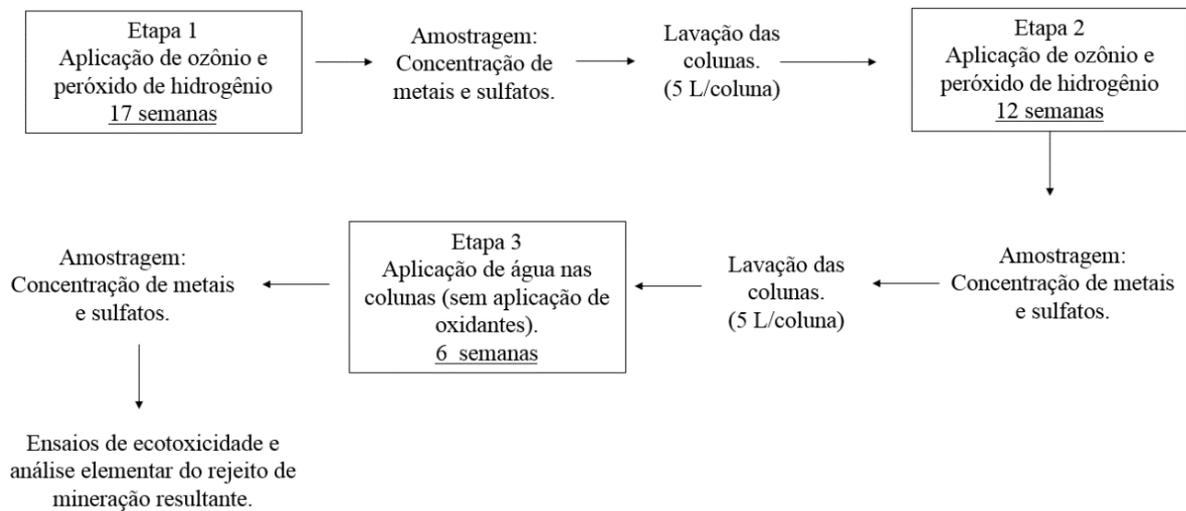
Figura 13: Representação experimental das colunas de laboratório para estudo de formação da DAM.



Fonte: Do autor.

A estratégia usada nesta parte do trabalho seguiu 3 etapas. Nas duas primeiras (etapa 1 e etapa 2), ozônio e peróxido de hidrogênio foram aplicados ao rejeito de mineração de carvão. Na terceira etapa, apenas água foi adicionada nas colunas. A Figura 14 mostra o procedimento nas referidas as etapas.

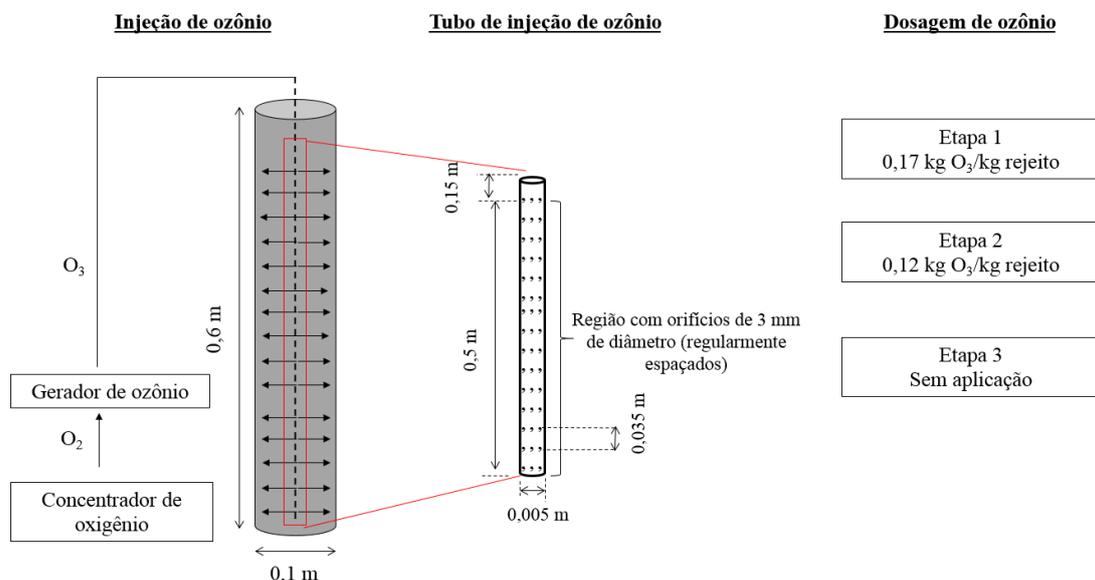
Figura 14: Organograma experimental.



Fonte: Do autor.

Na primeira etapa do experimento, nas colunas (W) e (O) (controle e ozônio), água destilada (2 L) foi adicionada ao nível de cobertura dos rejeitos. Esse volume de água corresponde ao volume de espaços vazios (não ocupados pelos rejeitos de mineração), fazendo com que o leito de rejeitos fique submerso. Nas colunas (PH) e (PH + O), uma solução ($2,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) de peróxido de hidrogênio (2 L) também foi adicionada até a submersão do leito. Nas colunas (O) e (PH + O) (onde o ozônio é aplicado), sondas de aplicação foram preparadas. A Figura 15 mostra os detalhes da sonda de injeção.

Figura 15: Detalhamento da injeção de ozônio e dosagem.



Fonte: Do autor.

O ozônio foi injetado com uma vazão de $0,125 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$ (em cada coluna) a uma concentração de $0,417 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ por 2 h por dia, 5 dias por semana.

O ozônio foi quantificado com um espectrofotômetro (*Ozone Analyzer BMT 964 BT*) com o modo cinético de célula única a 254 nm. A Figura 15 ilustra a dosagem de ozônio aplicada a cada etapa.

Na segunda etapa do experimento, o lixiviado foi descartado e o leito residual foi lavado com água (5 L/coluna). Novamente, água destilada foi adicionada às colunas (W) e (O) e solução de peróxido ($2,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) nas colunas (PH) e (PH + O). A injeção de ozônio foi mantida como descrito para a primeira etapa.

Na etapa 3, apenas água destilada foi adicionada às colunas. Não houve aplicação de ozônio e peróxido de hidrogênio. O objetivo nesta parte do experimento foi verificar a geração de lixiviados (DAM) das colunas a partir do rejeito de mineração de carvão tratado nas etapas 1 e 2.

Medições de pH, Eh e condutividade do lixiviado foram realizadas semanalmente para verificar a formação de DAM. A quantificação dos metais presentes no lixiviado (alumínio, ferro, manganês, potássio) foi realizada pelo Método 3120 B do SMEWW (*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*) com um espectrômetro de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES 720 *Agilent*). A concentração de sulfato foi quantificada por cromatografia iônica (IC, *Metrohm IC-883*). A técnica empregada foi a EPA 300.1 / SMEWW - Método 4110 B.

A quantificação do teor de ferro e enxofre presente no rejeito de mineração de carvão ao final do tratamento foi realizada usando espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) (PANalytical Axios 1 KW).

3.3.1 Ensaios de ecotoxicidade

Após a etapa 3, foram realizados testes de toxicidade para verificar o efeito mitigador na formação da DAM. Para isso, o lixiviado foi substituído por água. O rejeito de mineração de carvão (colunas que passaram pelo processo de lixiviação descrito no item 2.1) foi submerso em água por um período de 30 dias. O lixiviado resultante foi submetido a testes de toxicidade após correção do pH (pH = 7) com hidróxido de sódio. Este lixiviado foi submetido à comparação com água mineral.

Quando apropriado, foram realizadas análises estatísticas usando a análise de variância (ANOVA) complementada com os pós-testes de Student-Newman-Keuls (SNK) e Dunnet.

Todas as análises foram realizadas usando o software GraphPad Prism 5.0 (GraphPad Inc., San Diego, Califórnia, EUA).

3.3.1.1 Ensaio de toxicidade subcrônica com *Allium cepa*

A inibição do crescimento radicular em *A. cepa* foi observada para examinar a toxicidade subcrônica no lixiviado de acordo com Fiskesjo (1988) com pequenas modificações de Bortolotto et al. (2009). Os bulbos de *A. cepa* utilizados nas experiências foram obtidos na mesma fonte comercial local bem conhecida. Os bulbos ($n = 6$) foram expostos a 50 mL do lixiviado em tubos do tipo *falcon* à temperatura ambiente por sete dias no escuro. No final do período de exposição, o comprimento das raízes de cada bulbo e a biomassa total de todas as raízes foram medidos e comparados ao controle negativo (água mineral).

3.3.1.2 Ensaio de toxicidade com germinação de sementes de *Lactuca sativa*

A germinação das sementes de *L. sativa* foi observada e realizada de acordo com Charles et al. (2011) com pequenas modificações. As sementes ($n = 10$) foram dispostas em papel de germinação embebido em 2 mL do efluente em uma placa de Petri (90 mm) a 22° C no escuro. Os tratamentos foram dispostos em delineamento inteiramente aleatório, com três repetições para cada lixiviado. O percentual de sementes germinadas e o crescimento das raízes foram determinados 72 h após a exposição inicial. A germinação e o crescimento em cada tratamento foram comparados ao controle negativo (água mineral).

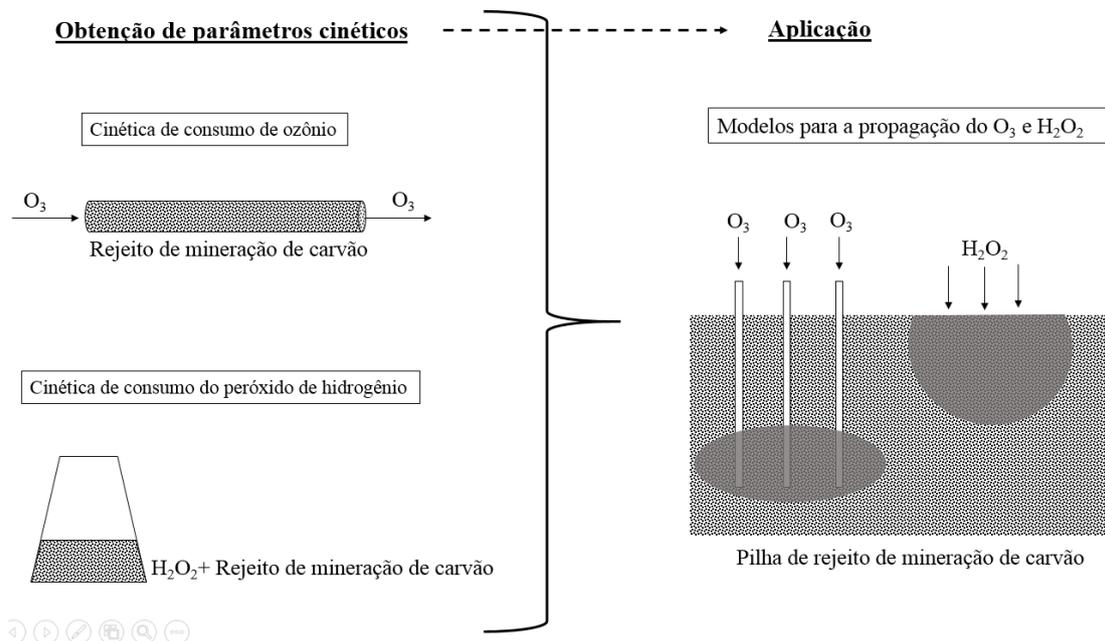
3.3.1.3 Ensaio de ecotoxicidade aguda com *Artemia sp.*

O ensaio de toxicidade aguda com *Artemia sp.* foi realizado de acordo com Bortolotto et al. (2009) com pequenas modificações. Uma solução de água salgada foi preparada com sal marinho sintético ($30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) e usada como meio de incubação para os cistos de *Artemia sp.* Indivíduos jovens ($n = 10$) foram expostos em placas de vários poços com 2 mL de lixiviado e controle negativo, cada um em quatro repetições. Após 24 h de exposição, o número de organismos imóveis foi contado e comparado ao controle.

3.4 MODELAGEM MATEMÁTICA

Nesta seção, serão apresentadas as equações governantes, condições de contorno, e testes de malha para os modelos desenvolvidos neste trabalho. Além disso, também é mostrada a metodologia empregada para a obtenção dos parâmetros cinéticos de decomposição dos oxidantes utilizados. A Figura 16 ilustra a abordagem que será apresentada nesta seção.

Figura 16: Ilustração conceitual da abordagem utilizada para obtenção de parâmetros cinéticos seguida de utilização/aplicação em modelos multifísicos.



Fonte: Do autor.

A modelagem de transporte em meios porosos para um projeto de um sistema de oxidação química *in situ*, embora tendo grande complexidade, pode ser usada para entender a demanda natural do oxidante. Neste trabalho, a análise da propagação dos oxidantes empregados (ozônio e peróxido de hidrogênio) na subsuperfície foi realizada utilizando a ferramenta computacional COMSOL *Multiphysics*®. Este software permite interfaces de usuário convencionais baseadas em físicas e sistemas acoplados de equações diferenciais parciais empregando o método de elementos finitos para resolução de equações.

Um dos destaques é a metodologia empregada para realizar a previsão do alastramento do ozônio abaixo da superfície. Embora haja numerosos trabalhos com o intuito determinar o raio de atuação de oxidantes, a metodologia utilizando experimentos cinéticos em escala de bancada e posterior validação do modelo em escala piloto é nova (GOMES et al., 2018). Além disso, um estudo da influência da umidade na taxa de consumo de ozônio é realizado. Para a

depleção de peróxido de hidrogênio foi utilizado a abordagem clássica de um reator batelada para determinação da taxa reacional. Nesta parte do trabalho a presença de diferentes quantidades de solução aplicadas ao rejeito de mineração foi estudada com o intuito de observar a influência da saturação na lei de velocidade obtida. Isto permitiu o acoplamento do escoamento utilizando a Equação de Richards, unindo a variação de saturação à uma lei cinética ao longo de um processo de aplicação de peróxido de hidrogênio.

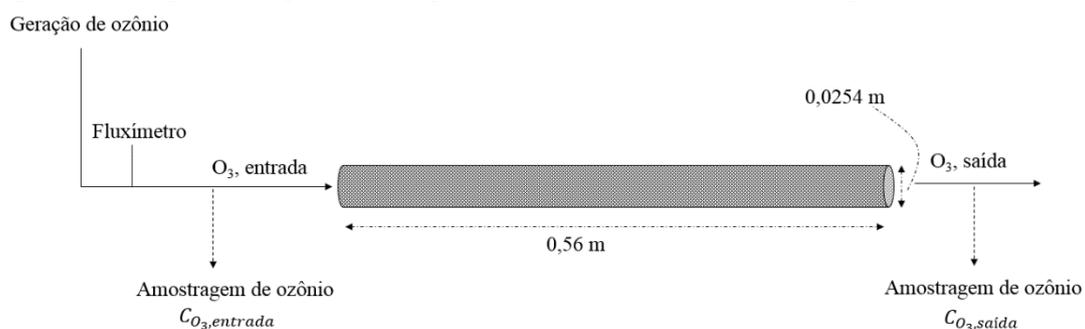
3.4.1 Cinética de decomposição do ozônio e peróxido de hidrogênio

Esta seção apresentará a metodologia para determinar a decomposição dos oxidantes utilizados (ozônio e peróxido de hidrogênio) quando aplicados ao rejeito de mineração de carvão. O objetivo desta parte do trabalho foi determinar a taxa de reação para ser aplicada à um modelo de propagação de oxidante dentro da pilha de rejeitos de mineração de carvão.

3.4.1.1 Cinética de decomposição do ozônio

Para determinar a taxa cinética de decomposição do ozônio quando em contato com o rejeito de mineração de carvão, foi realizada uma abordagem de reator integral (DORAISWAMY e TAJBL, 1974). O reator foi preenchido com rejeito de mineração de carvão e a depleção de ozônio foi avaliada em diferentes níveis de umidade. A umidificação se deu por borrifação de água diretamente no rejeito de mineração de carvão previamente ao procedimento de inserção no reator. Isso serviu para verificar a influência da presença de água na matriz porosa na taxa cinética e na mudança na propagação da subsuperfície. A Figura 17 ilustra o esquema experimental.

Figura 17: Esquema experimental para determinar a taxa de decomposição do ozônio.



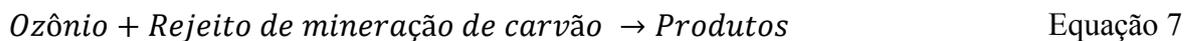
Fonte: Do autor.

O ozônio foi gerado a partir de oxigênio seco (99,9%) utilizando um gerador de ozônio (Brasil Ozônio®-BRO3-PLUS2.1). A concentração de ozônio na entrada / saída foi amostrada usando um monitor de ozônio (espectrofotômetro com o modo cinético de célula única a 254 nm) (*Ozone Analyzer BMT 964 BT*).

Um fluxímetro foi utilizado para controlar a vazão de entrada. Experimentos foram realizados para diferentes vazões (levando a diferentes tempos espaciais). Foram empregadas vazões volumétricas de 2 até 26 L · min⁻¹. Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente (25 ° C). A Equação 6 foi usada para derivar a taxa de reação.

$$R_{O_3} = \frac{C_{O_3,saída} - C_{O_3,entrada}}{t_s} \quad \text{Equação 6}$$

Nesta equação, R_{O_3} é a taxa de reação (mol · m⁻³ · s⁻¹) e t_s é o tempo espacial (s) (determinado pela fração de espaços vazios e pela velocidade). $C_{O_3,entrada}$ e $C_{O_3,saída}$ são as concentrações de ozônio na entrada e saída, respectivamente. Como o rejeito de mineração contém numerosas espécies reativas, a seguinte reação foi considerada:



$$-R_{O_3} = k_{O_3} \cdot (C_{O_3,entrada})^\alpha \quad \text{Equação 8}$$

Essa é uma estratégia comum para avaliar a decomposição do ozônio (incluindo a auto-decomposição) (GOMES, 2015). A lei de velocidade obtida contabiliza as reações associadas à decomposição do ozônio. k_{O_3} e α são a velocidade específica e ordem de reação, respectivamente. A taxa de decomposição do ozônio foi determinada a partir da linearização da Equação 8.

$$\ln(-R_{O_3}) = \ln k_{O_3} + \alpha \cdot \ln C_{O_3,entrada} \quad \text{Equação 9}$$

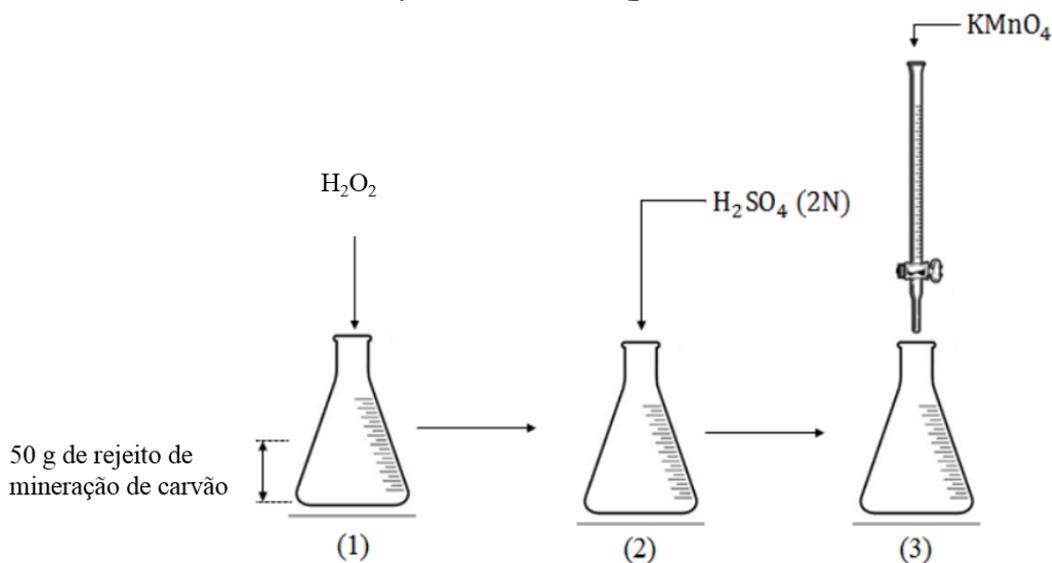
Para testar a influência da água na matriz porosa, foram realizados experimentos com rejeitos de mineração de carvão sujeitos a diferentes níveis de umidade. Para isso, antes de preparar o reator para teste, água foi pulverizada no rejeito de mineração de carvão. Este procedimento foi realizado com espalhamento do rejeito de mineração em uma camada fina sobre uma superfície, garantindo distribuição homogênea da umidade. Volumes diferentes de

água foram aplicados. A saturação (s) do rejeito de mineração foi medida pelas relações mássica e volumétrica da água e do rejeito presente no reator, além de medida dos espaços vazios. Foram utilizadas quatro saturações, a saber: 0, 0,0341, 0,16 e 0,528.

3.4.1.2 Cinética de decomposição do peróxido de hidrogênio

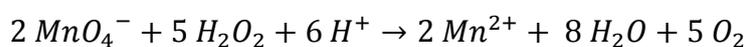
A demanda de peróxido de hidrogênio pelo rejeito de mineração de carvão foi avaliada. Neste caso, a influência da quantidade de fase líquida e a concentração inicial de peróxido de hidrogênio na taxa de reação também foram avaliadas. A Figura 18 ilustra o procedimento experimental.

Figura 18: Esquema experimental para determinar a taxa de decomposição do peróxido de hidrogênio.



Fonte: Do autor.

A massa de rejeitos de mineração de carvão foi mantida em 50 g em todos os experimentos. Não houve agitação do conjunto "rejeito-peróxido" para reproduzir uma condição semelhante ao meio poroso na subsuperfície. A concentração de peróxido de hidrogênio ($C_{H_2O_2}$) em função do tempo foi monitorada por permanganimetria. Nesta técnica, é realizada a titulação do peróxido de hidrogênio em meio ácido com permanganato de potássio. A estequiometria da Equação 10 estabelece a concentração de H_2O_2 .



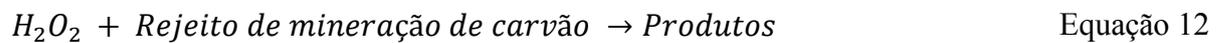
Equação 10

Foi adicionado peróxido de hidrogênio nas concentrações de 0,5 e 2,5 mol · L⁻¹ em (1) (Figura 18). O volume de solução (adicionado aos rejeitos) também foi alterado: foram utilizados 10, 20 e 50 mL de solução. Isso foi estabelecido para gerar as seguintes saturações: 0,5, 1 e excesso de fase líquida). Em (2) foi adicionado ácido sulfúrico e imediatamente o meio de reação foi titulado com permanganato de potássio (3). Este procedimento foi realizado para cada intervalo de tempo definido de maneira prévia.

A análise dos dados foi realizada utilizando a equação do balanço molar para um sistema batelada (Equação 11) para decomposição do peróxido de hidrogênio.

$$R_{H_2O_2} = \frac{dC_{H_2O_2}}{dt} \quad \text{Equação 11}$$

Na Equação 11, $R_{H_2O_2}$ é a taxa de decomposição do peróxido de hidrogênio, $C_{H_2O_2}$ é a concentração e t é o tempo. Foi considerado reação irreversível e isotérmica, e excesso de rejeitos de mineração de carvão. Esse excesso foi determinado experimentalmente, onde foi obtida a proporção de 20 g de H₂O₂ para 1 g de rejeito de mineração. Assim, as Equações 12 e 13 mostram a reação e a lei de velocidade sugeridas, respectivamente.



$$R_{H_2O_2} = -k_{H_2O_2} \cdot (C_{H_2O_2})^\alpha \quad \text{Equação 13}$$

Na Equação 12, $k_{H_2O_2}$ é a taxa específica de reação e α é a ordem da reação. Esses parâmetros cinéticos foram determinados pela diferenciação dos dados de concentração-tempo e pelo uso de regressão não linear para ajustar-se à lei de taxas proposta (Equação 13).

3.4.2 Modelo para a propagação do ozônio em pilhas de rejeito de mineração de carvão

A estratégia de modelagem seguiu a publicada em Gomes et al. (2018). Neste trabalho, a presença de umidade foi considerada. Para isso, foi utilizada a equação de conservação da espécie química em meio poroso com saturação variável.

$$\frac{\partial}{\partial t} (\theta C_{O_3}) + \frac{\partial}{\partial t} (a_v C_{O_3}) + \mathbf{u} \cdot C_{O_3} = \nabla \cdot [D_f \nabla C_{O_3}] + R_{O_3} \quad \text{Equação 14}$$

Na Equação 14, \mathbf{u} é o vetor de velocidade ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) e D_f é a soma dos coeficientes de difusão e dispersão ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). O meio poroso foi considerado isotrópico e, portanto, D_f não foi considerado uma função da direção. A equação equilibra o transporte de massa através do meio poroso usando a fração de volume de líquido, θ e a fração de volume de gás resultante, $a_V = \varepsilon - \theta$. A saturação (s), que corresponde ao conteúdo da fase líquida, é avaliada a partir da porosidade (ε), $s = \theta / \varepsilon$.

No lado esquerdo da Equação 14, os dois primeiros termos correspondem ao acúmulo de massa da espécie nas fases de gás e líquido, enquanto o último termo descreve a convecção devido à velocidade direcional (\mathbf{u}). No lado direito, o primeiro termo é relativo à dispersão. O valor adotado para o coeficiente D_f (difusão + dispersão) é o recomendado para a difusividade do ozônio no ar (MASSMAN, 1998). O segundo termo no lado direito representa a reação química. Neste trabalho, a taxa cinética é proveniente da análise experimental descrita na seção 3.4.1.1. Além disso, enfatiza-se que o volume de reação foi considerado como sendo o volume de poros.

Neste trabalho, o fluxo no meio poroso é governado por uma combinação das equações da continuidade e conservação de momento. Essas são chamadas de Equações de Brinkman (Equações 15 e 16) (AURIAULT, 2009; LE BARS e WORSTER, 2006; PARVAZINIA et al., 2006).

$$\frac{\partial(\varepsilon\rho)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\mathbf{u}) = 0 \quad \text{Equação 15}$$

$$\frac{\rho}{\varepsilon} \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \frac{\mathbf{u}}{\varepsilon} \right) = -\nabla p + \nabla \left[\frac{1}{\varepsilon} \left\{ \mu(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) - \frac{2}{3} \mu(\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbf{I} \right\} \right] - (\mu K_p^{-1}) \mathbf{u} \quad \text{Equação 16}$$

As equações de Brinkman descrevem transições entre fluxo lento no meio poroso que é governado pela lei de Darcy e fluxo rápido nos canais descritos pelas equações de Navier-Stokes. Nas Equações 15 e 16, p é a pressão (Pascal), ε é a porosidade (adimensional) e K_p é a permeabilidade do meio poroso (m^2). μ e ρ são respectivamente a viscosidade dinâmica do fluido ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) e a massa específica ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$). Essas propriedades físicas foram tomadas a 25 °C.

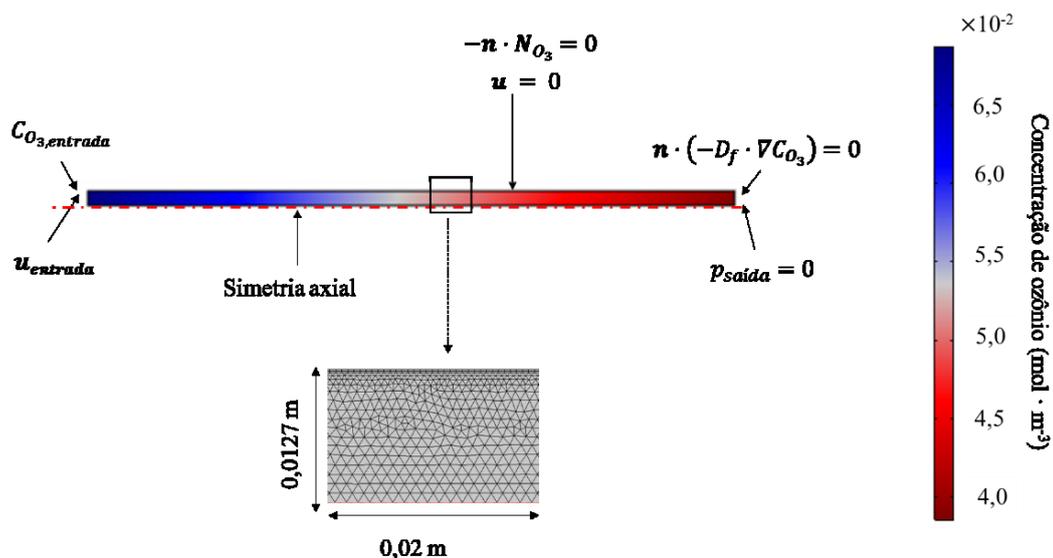
Para todos os modelos, foi utilizada a mesma discretização: linear para pressão/velocidade e concentração. Simulações de elementos finitos no COMSOL Multiphysics® foram utilizadas para resolver o modelo, considerando simetria axial. Em todas as simulações mostradas, o *Parallel Direct Sparse Solver* (PARDISO) foi escolhido. O pacote

PARDISO é um software de alto desempenho, robusto, eficiente em termos de memória e fácil de usar para solucionar grandes sistemas lineares simétricos e assimétricos esparsos de equações em multiprocessadores de memória compartilhada e distribuída.

3.4.2.1 Modelo para o reator integral

Uma análise prévia do modelo utilizando as Equações 14, 15 e 16 foi realizada com os dados do reator integral descritos na seção 3.4.1.1. A Figura 19 mostra as equações de governo, condições de contorno e malha para esta abordagem.

Figura 19: Reator integral em estado estacionário - Condições: $s=0,16$; $C_{O_3,entrada} = 0,06875 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$; $u_{entrada} = 0,52627 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. As condições de contorno e malha são mostradas.



Fonte: Do autor.

Esta etapa serviu para avaliar o modelo e comparar a taxa cinética obtida em cada saturação (seção 3.4.1.1). Para isso, foram medidos os parâmetros descritos nas Equações 12, 13 e 14 e realizadas simulações para comparar com os resultados experimentais. A porosidade (ϵ) foi determinada adicionando etanol ao reator integral e estimando o volume ocupado pelos espaços vazios. A permeabilidade (K_p) foi medida pelo método da pressão decrescente (JOSEPH et al., 2013; KIRKHAM, 1947; GOMES, 2015).

A concentração de entrada foi assumida como sendo uniforme. Isso garante consistência com a suposição de mistura perfeita na advecção na entrada do lado de fora da coluna. O transporte de espécies (Equação 14) foi resolvido assumindo espécies diluídas (a

concentração não afeta a difusão). O campo de pressão foi determinado pela resolução da Equação 15, assumindo fluxo compressível, e o modelo foi resolvido considerando equações totalmente acopladas. Foi assumido que a convecção domina o transporte de massa na saída:

$$\mathbf{n} \cdot (-D_f \cdot \nabla C_{O_3}) = 0 \quad \text{Equação 17}$$

Isso significa que o gradiente de concentração na direção perpendicular à saída é insignificante. Essa é uma suposição comum para reatores tubulares com um alto grau de convecção. A condição elimina a necessidade de determinar uma concentração específica ou um valor fixo para o fluxo no limite de saída. O símbolo \mathbf{n} refere-se ao vetor normal unitário orientado para fora. Nas paredes, foi adotada a condição de não-deslizamento ($\mathbf{u} = 0$). Como a parede é impermeável, o fluxo de ozônio (\mathbf{N}_{O_3}) é zero:

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{N}_{O_3} = 0 \quad \text{Equação 18}$$

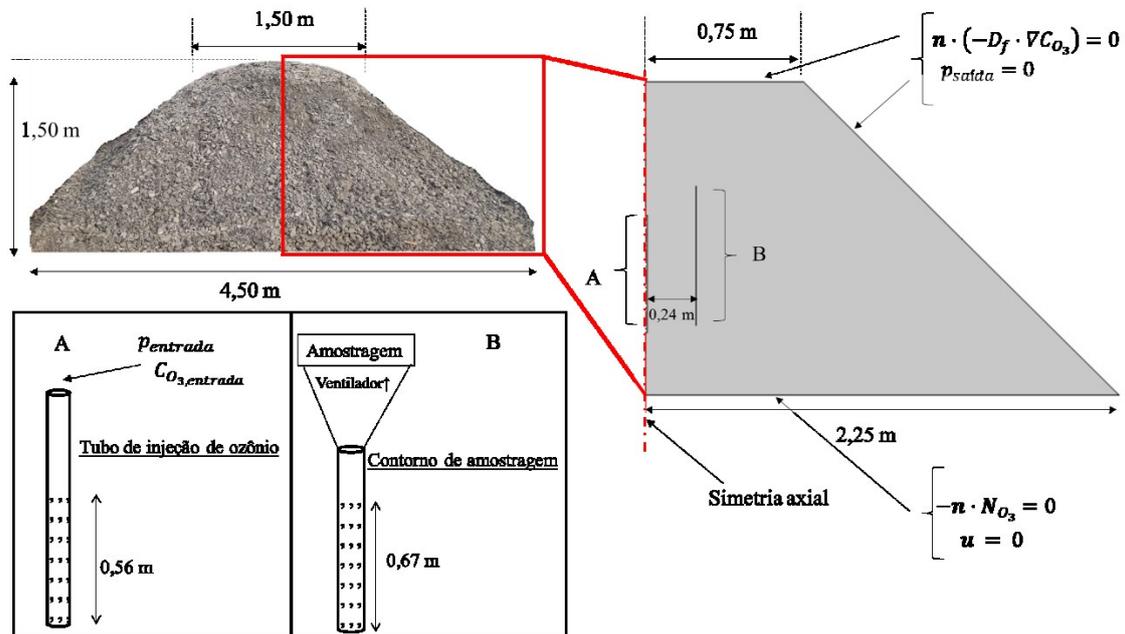
A solução do equacionamento é obtida de maneira aproximada para um número determinado de elementos (malha), e quanto maior o número desses elementos, mais correta será a solução numérica. Porém, quanto mais refinada a malha, maior será o sistema de equações a ser resolvido, demandando maior esforço computacional e maior tempo de simulação. Dessa forma, foi realizado um estudo de malha a fim de encontrar um número de elementos ideal para a malha que possibilite uma solução satisfatória e que não apresente um tempo de processamento muito lento, além de garantir a estabilidade do método numérico. Nesta etapa foram realizadas simulações considerando diferentes números de elementos, a saber: 2.824, 5.966, 23.452 e 73.258. Foi observado que o desvio máximo da solução foi de 0,1% quando utilizado o número mínimo de elementos (2.824). O tempo de processamento é substancialmente afetado quando o número de elementos é de 73.258. Por essa razão, uma malha controlada pela física com 23.452 elementos foi utilizada considerando erro mínimo e baixo esforço computacional. O critério de convergência adotado foi a condição padrão para tolerância relativa de 5×10^{-3} para as equações de conservação de massa e momento.

Os resultados obtidos para o modelo de reator integral foram utilizados para simular a depleção de ozônio em uma pilha piloto de rejeitos de mineração de carvão.

3.4.2.2 Modelo para a pilha piloto

O modelo para propagação de ozônio na pilha de rejeitos de mineração de carvão foi testado em uma pilha piloto com $s = 0$. Nesse caso, a validação do modelo foi realizada medindo a concentração de ozônio em função do tempo nos limites da amostragem. A Figura 20 ilustra a pilha piloto construída e a geometria do modelo desenvolvido.

Figura 20: Pilha piloto experimental: geometria e condições de contorno. Detalhes do tubo de injeção (A) e sonda de amostragem (B) são mostrados.

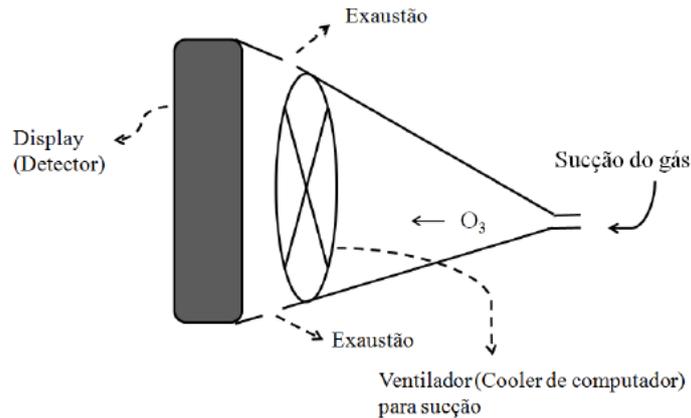


O ozônio foi injetado por uma sonda de aplicação no centro da pilha. A pressão de entrada foi medida usando um manômetro (GDH 200-14; GHM Messtechnik GmbH). Medidas da concentração de ozônio em função do tempo foram realizadas na fronteira de amostragem. O tubo de injeção de ozônio e a sonda de amostragem foram preparados perfurando múltiplos e regulares orifícios de 3 mm de diâmetro em tubos de aço inoxidável. O modelo foi avaliado comparando a pluma de ozônio obtida experimentalmente com a pluma de simulação. Nos contornos da saída, foi considerado que a convecção domina o transporte. Na base da pilha foi assumido a condição de parede impermeável (Equação 18) e não-deslizamento ($\mathbf{u} = 0$).

O ozônio foi amostrado continuamente a uma distância de 0,24 m do tubo de injeção, como mostrado na Figura 20. Um espectrofotômetro (*Ozone Analyzer* BMT 964 BT) foi usado para medir a concentração de ozônio com o modo cinético de célula única a 254 nm. Um pequeno ventilador foi usado para forçar uma pequena redução na pressão suficiente para

fornecer ozônio de sucção. Essa sucção foi projetada para ser grande o suficiente para acelerar o transporte do gás para a área de detecção, mas pequena o suficiente para não interferir no fluxo existente. Essa estratégia de amostragem do ozônio já foi utilizada recentemente em um trabalho análogo (GOMES, 2015). A Figura 21 ilustra a célula de detecção usada.

Figura 21: Célula de detecção utilizada para amostragem de ozônio na pilha piloto.



Fonte: GOMES, 2015.

Ressalta-se que nos testes de pilha piloto, a saturação foi zero ($s = 0$). Isso foi medido por amostragem do material residual ao longo do comprimento. Por esse motivo, a taxa cinética utilizada foi a obtida para a mesma saturação ($s = 0$). Além disso, o primeiro termo da Equação 14 pode ser negligenciado ($\theta = 0$).

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon C_{O_3}) + \mathbf{u} \cdot C_{O_3} = \nabla \cdot [D_f \nabla C_{O_3}] + R_{O_3} \quad \text{Equação 19}$$

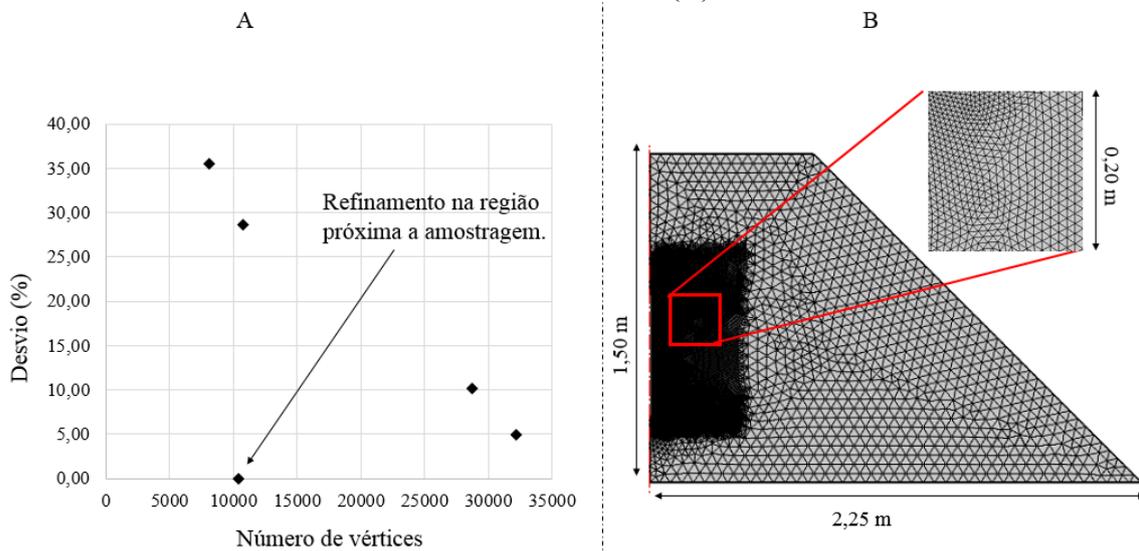
Para o escoamento no meio poroso, foram utilizadas as Equações 15 e 16. A porosidade foi determinada com uma amostra não deformada de pilha piloto e verificação de espaços vazios. A permeabilidade foi determinada usando o modelo Kozeny-Carman, que é a relação mais comum de porosidade e permeabilidade (CARMAN, 1997; KOZENY, 1927).

$$K_p = \frac{d_p^2 \varepsilon^3}{180 \cdot (1-\varepsilon)^2} \quad \text{Equação 20}$$

Nesta equação d_p é o diâmetro de partícula, que neste trabalho foi adotado um valor médio para caracterizar o leito poroso.

A Figura 22 (A) ilustra o teste de malha para solução do modelo, considerando o número de vértices para cada teste. Foi realizada uma análise incrementando o número de elementos e comparando o resultado com a concentração de ozônio amostrada após alcance do regime estacionário. Foi observado aumento no tempo de cálculo expressivo a partir de 56.700 elementos. Isto sugeriu a adoção de um refinamento na região onde a propagação do ozônio efetivamente ocorre (Figura 22 (B)). Isto diminuiu o tempo de solução com um desvio pequeno (0,5 %) em relação ao valor experimental.

Figura 22: Teste de malha para o modelo para propagação do ozônio em uma pilha piloto de rejeito de mineração de carvão. Análise do desvio (A) em relação a resposta e detalhes da malha (B).



Fonte: Do autor.

A Figura 22 (B) mostra que uma malha triangular livre foi aplicada. A malha elaborada é considerada adequada para a solução do modelo considerando erro e esforço computacional mínimos. Os testes de malha indicaram estabilidade na resposta com 20.449 elementos, que foram utilizados neste modelo. O critério de convergência adotado foi a condição padrão para tolerância relativa de 5×10^{-3} para as equações de conservação de massa e momento.

Neste trabalho ainda é realizado uma simulação da injeção de ozônio na pilha piloto considerando saturação não-uniforme, proveniente de um perfil hidrostático preexistente. Para isso, foi utilizado o modelo de Richards para o escoamento de umidade através da pilha. Esta abordagem é descrita na seção 3.4.3.

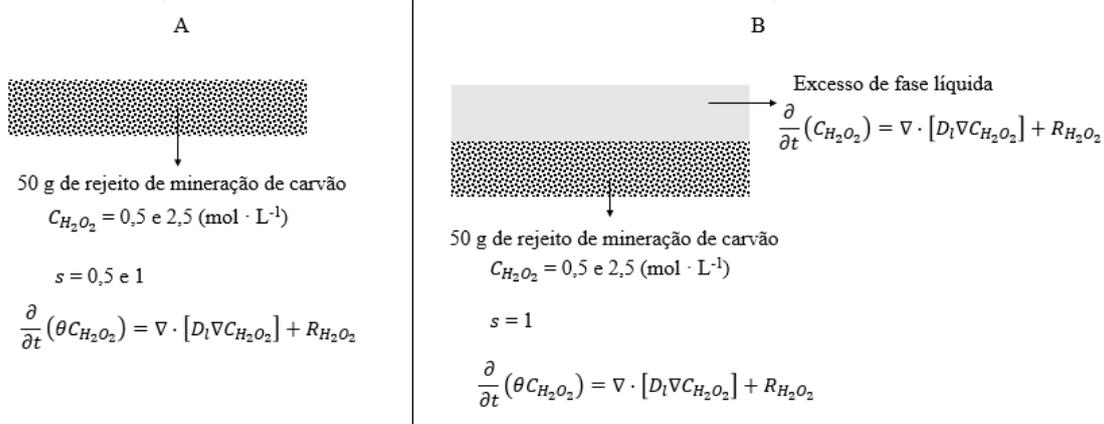
3.4.3 Modelo para propagação do peróxido de hidrogênio em pilhas de rejeitos de mineração de carvão

A estratégia adotada para a simulação da propagação do peróxido de hidrogênio na subsuperfície da pilha de rejeito consistiu em duas abordagens. A primeira foi avaliar as taxas cinéticas obtidas na seção 3.4.1.2 quando inseridas na equação da conservação da espécie química no meio poroso com saturação variável (sem fase gasosa, Equação 21):

$$\frac{\partial}{\partial t} (\theta C_{H_2O_2}) + \mathbf{u} \cdot C_{H_2O_2} = \nabla \cdot [D_l \nabla C_{H_2O_2}] + R_{H_2O_2} \quad \text{Equação 21}$$

As leis de taxa obtidas para a decomposição do peróxido de hidrogênio foram testadas. Para isso, foi realizada uma comparação com o experimento de obtenção de dados cinéticos (seção 3.4.1.2). A Figura 23 ilustra essa abordagem.

Figura 23: Modelo para o consumo do peróxido de hidrogênio: equações governantes para $s = 0,5$ e $s = 1$ em (A) e excesso de fase líquida em (B).



Fonte: Do autor.

As dimensões dos domínios mostrados na Figura 23 estão de acordo com o empacotamento de 50 g de rejeito de mineração. A porosidade foi medida pela fração de vazios e a saturação por medida volumétrica/gravimétrica. Nesta abordagem, o segundo termo da Equação 21 foi negligenciado. O termo da reação ($R_{H_2O_2}$) garantiu a compatibilidade dos resultados experimentais com o modelo. O volume da reação correspondeu ao volume da fase líquida, ponderado pela saturação estudada. Neste modelo, o coeficiente de difusão de peróxido de hidrogênio (D_l) foi adotado como sendo de $1,3 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (STERN, 1955). Esta etapa permitiu constatar a compatibilidade das taxas reacionais encontradas para inserção no modelo de propagação do peróxido de hidrogênio na pilha de rejeito de mineração de carvão.

A segunda abordagem consistiu em utilizar o transporte de massa no meio poroso com saturação variável (Equação 22) acoplado à equação de Richards para simular a infiltração do peróxido de hidrogênio por meio de uma aplicação no topo da pilha de rejeitos de mineração de carvão.

$$\frac{\partial}{\partial t} (\theta C_{H_2O_2}) + \mathbf{u} \cdot C_{H_2O_2} = \nabla \cdot [(D_l + D_d) \nabla C_{H_2O_2}] + R_{H_2O_2} \quad \text{Equação 22}$$

Na Equação 22 é mostrada a dispersão, D_d ($m^2 \cdot s^{-1}$). Foi adotado um modelo de dispersividade com isotropia transversa. Esta é uma abordagem comum para rochas sedimentares. A dispersividade foi estabelecida a partir de correlações extensivamente reportadas na literatura (SCHULZE-MAKUCH, 2005; GERKE et al., 1998).

A equação de Richards modela o escoamento em meios porosos de saturação variável. Com o escoamento em um meio poroso de saturação variável as propriedades hidráulicas mudam à medida que o fluido se move pelo meio, enchendo alguns poros e drenando outros. Muitos esforços para simplificar e melhorar a modelagem do escoamento em meios porosos de saturação variável produziram variações da equação de Richards desde o seu surgimento. A forma adotada neste trabalho parte da relação geral que permite alterações dependentes do tempo em condições saturadas e insaturadas (BEAR, 1972; BEAR, 1979). A Equação 23 é a equação de Richards:

$$\rho \left(\frac{C_m}{\rho g} + S_e S \right) \frac{\partial p}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \left(-\frac{K_p}{\mu} k_r (\nabla p + \rho g \nabla D) \right) = 0 \quad \text{Equação 23}$$

Na Equação 23 a pressão, p , é a variável dependente. Nesta equação, C_m representa a capacidade específica de umidade, S_e denota a saturação efetiva, S é o coeficiente de armazenamento, μ é a viscosidade dinâmica do fluido, k_r denota a permeabilidade relativa, ρ é a densidade do fluido, g é aceleração da gravidade e D representa a elevação. A permeabilidade hidráulica (K_p) foi assumida como sendo um valor homogêneo típico para uma pilha de rejeito de mineração (LAHMIRA e LEFEBVRE, 2015).

Em aplicações para água na subsuperfície, a porosidade drenável é tradicionalmente empregada para o coeficiente de armazenamento S , assumindo que os efeitos da compressibilidade da água e da matriz porosa são desprezíveis (SOROOSHIAN, 1991). Para estes casos (modelo para escoamento subterrâneo), a porosidade drenável é geralmente definida

como o volume de água drenada de uma coluna de material (ex: rejeito de mineração) de uma área horizontal unitária que se estende do lençol freático até a superfície do material, por declínio unitário do lençol freático. Isto corresponde à diferença no teor de água entre a saturação efetiva e o teor de água residual retido pelo material contra a gravidade. O armazenamento S pode ser uma expressão que envolve resultados de uma equação de deformação sólida ou uma expressão que envolve temperaturas e concentrações de outras análises. Neste trabalho, foi utilizado a compressibilidade ponderada do material poroso e do fluido, definida na Equação 24.

$$S = \varepsilon X_f + (1 - \varepsilon) X_p \quad \text{Equação 24}$$

Na Equação 24, X_f e X_p são as compressibilidades do fluido e da matriz porosa, respectivamente. A caracterização destas propriedades foi estabelecida a partir de dados reportados na literatura para a água (fluido) e uma pilha de rejeitos (matriz porosa), sendo caracteristicamente da ordem de 10^{-10} Pa^{-1} (VAN RENSBERGEN, P. et al., 2003).

A velocidade do fluido através das faces de uma superfície infinitesimalmente pequena é dada pela Equação 25.

$$\mathbf{u} = -\frac{K_p}{\mu} k_r (\nabla p + \rho g \nabla D) \quad \text{Equação 25}$$

Na Equação 25, \mathbf{u} é o vetor de escoamento. O meio poroso consiste em espaço poroso, fluido e sólido, mas apenas o líquido se move. A Equação 25 descreve o escoamento distribuído por uma superfície representativa. Para caracterizar a velocidade do fluido nos poros, é realizada a divisão de \mathbf{u} pela fração de volume de líquido, θ . Esta é a velocidade intersticial, porosa ou média linear ($\mathbf{u}_a = \mathbf{u}/\theta$).

A equação de Richards se assemelha à equação de escoamento saturado estabelecida pela Lei de Darcy, mas é notoriamente não linear (FREEZE, 1971). As não linearidades surgem porque as propriedades do material e hidráulicas (θ , S_e , C_m e k_r) variam para condições não saturadas (por exemplo, pressão negativa) e atingem um valor constante na saturação (por exemplo, pressão igual ou superior a zero). O volume de líquido por volume médio poroso, θ , varia de um pequeno valor residual θ_r à porosidade total θ_s . Seu valor é dado em uma relação constitutiva no modelo. A saturação efetiva, S_e , equivale a θ normalizada para um valor máximo de 1. A capacidade específica de umidade, C_m , descreve a mudança em θ à medida

que a solução progride. A permeabilidade relativa, k_r , aumenta com o teor de umidade e varia de um valor nominal ao seu valor máximo na saturação, revelando que o fluido se move mais rapidamente quando o meio poroso está totalmente úmido.

Neste trabalho, o modelo de retenção adotado foram as expressões analíticas de van Genuchten (VAN GENUCHTEN, 1980) para definir θ , S_e , C_m e k_r . Estas expressões são posicionadas em termos da cabeça de pressão, $H_p = \frac{p}{\rho g}$. Elas requerem dados para as frações de volume líquido θ_s e θ_r (saturadas e residuais), bem como as constantes α_{vg} , n , m e l , que especificam um tipo de meio poroso.

As equações de van Genuchten definem a saturação quando a pressão do fluido é atmosférica (ou seja, $H_p = 0$). As Equações 26,27,28 e 29 mostram estas relações:

$$\theta = \begin{cases} \theta_r + S_e(\theta_s - \theta_r) & H_p < 0 \\ \theta_s & H_p \geq 0 \end{cases} \quad \text{Equação 26}$$

$$S_e = \begin{cases} \frac{1}{[1 + |\alpha_{vg} H_p|^n]^m} & H_p < 0 \\ 1 & H_p \geq 0 \end{cases} \quad \text{Equação 27}$$

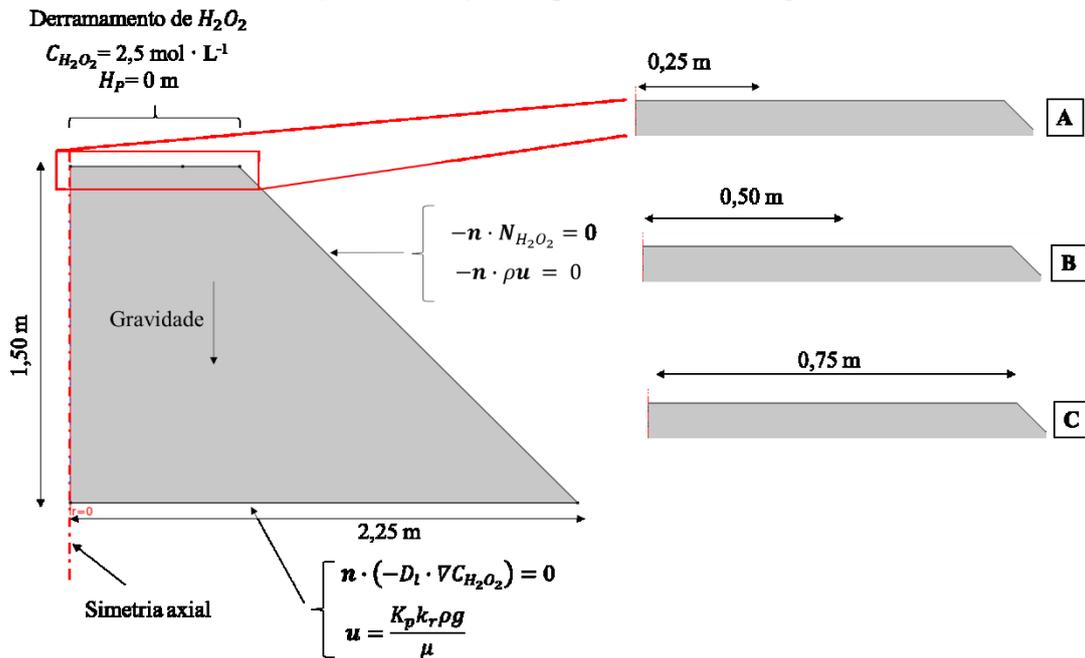
$$C_m = \begin{cases} \frac{\alpha_{vg} m}{1-m} (\theta_s - \theta_r) S_e^{\frac{1}{m}} \left(1 - S_e^{\frac{1}{m}}\right)^m & H_p < 0 \\ 0 & H_p \geq 0 \end{cases} \quad \text{Equação 28}$$

$$k_r = \begin{cases} S_e^l \left[1 - \left(1 - S_e^{\frac{1}{m}}\right)^m\right]^2 & H_p < 0 \\ 1 & H_p \geq 0 \end{cases} \quad \text{Equação 29}$$

O parâmetro constitutivo m é igual a $1 - 1/n$. Os parâmetros α_{vg} , n , m e l (modelo de retenção de van Genuchten) foram obtidos na literatura considerando casos análogos de infiltração de água em pilhas de rejeitos (HAJIZADEH NAMAGHI et al., 2015; FALA et al., 2013; HAN et al., 2010; DOLD, 2014)

A Figura 24 ilustra a geometria da pilha piloto com as condições de contorno adotadas.

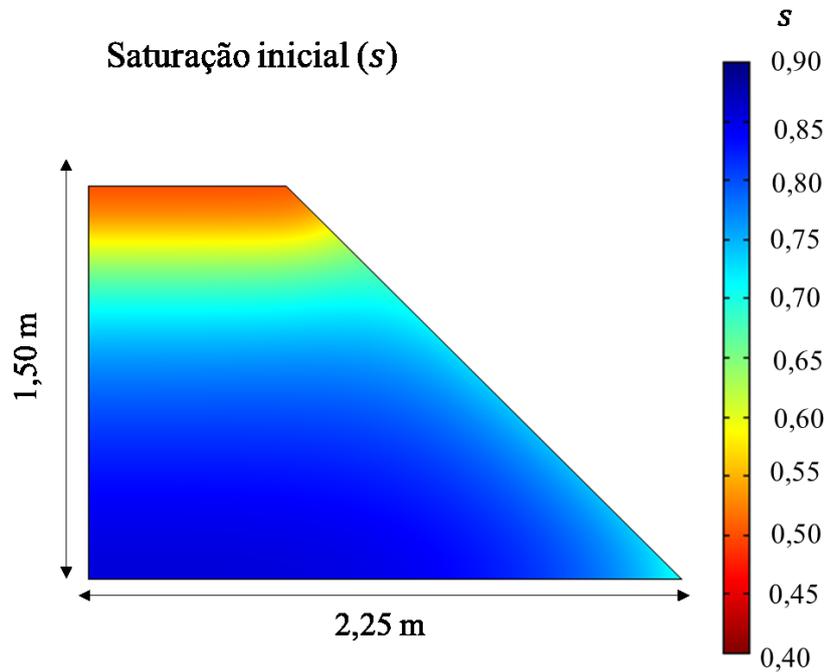
Figura 24: Pilha piloto: geometria e condições contorno. Em (A), (B) e (C) são ilustrados detalhes da dimensão do topo da pilha em que foram simulados a infiltração da solução de peróxido de hidrogênio.



Fonte: Do autor.

Neste trabalho é realizada a simulação de um derramamento de uma solução de $2,5 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ de peróxido de hidrogênio em uma área delimitada na parte superior da pilha, como mostrado na Figura 24. Para isso, a entrada de peróxido de hidrogênio ocorreu devido à ação da gravidade. O objetivo foi verificar a infiltração desse oxidante abaixo da superfície e a pluma de alastramento formada. Isto permite a verificação da efetividade do tratamento e contribui no dimensionamento de aplicação do peróxido de hidrogênio. Para isso, este estudo avaliou três raios de aplicação de peróxido de hidrogênio, a saber: 0,25, 0,50 e 0,75 m. A condição inicial para o transporte de massa, foi de concentração nula no tempo zero. A saturação inicial da pilha é mostrada na Figura 25:

Figura 25: Saturação inicial da pilha-piloto para a simulação da infiltração de peróxido de hidrogênio.

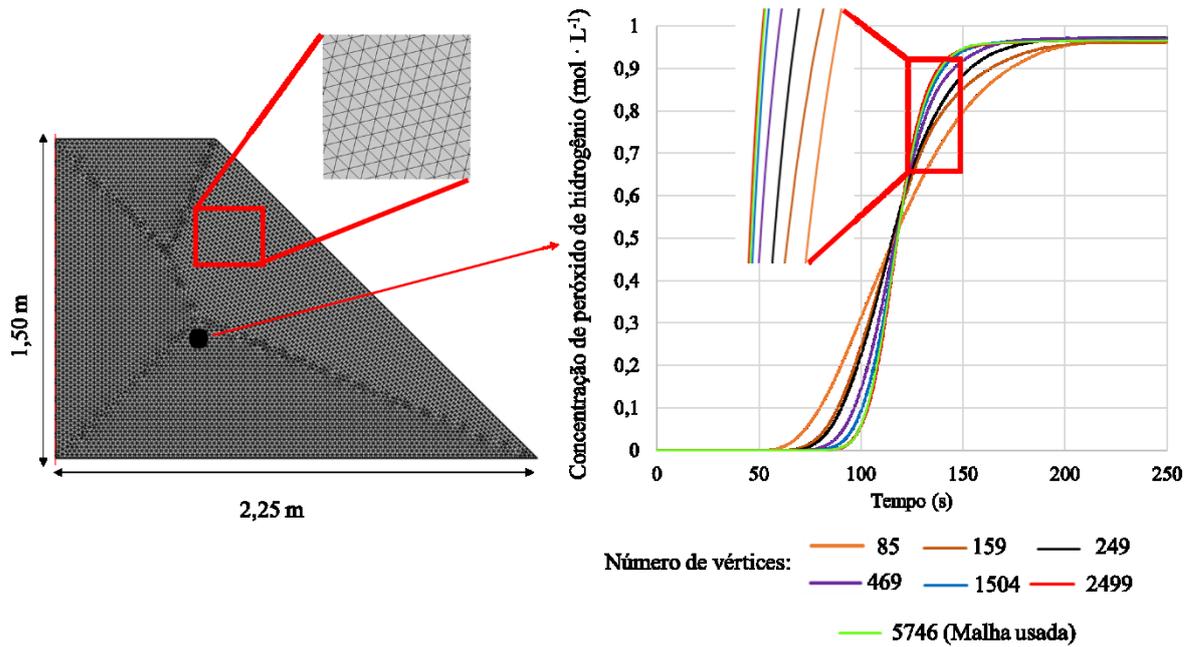


Fonte: Do autor.

Esta saturação foi definida a partir da simulação do escoamento de umidade para formação de um perfil hidrostático compatível com uma situação de pilha exposta à atmosfera. Esta abordagem garante similaridade com a situação prática. Além disso, a taxa de decomposição de peróxido de hidrogênio é dependente da saturação. Então a lei de velocidade ($R_{H_2O_2}$) dependente da saturação (obtida experimentalmente) garante a concordância da demonstração da infiltração do oxidante.

A Figura 26 ilustra o teste de malha para solução do modelo, considerando o número de vértices para cada teste. Foi realizada uma análise incrementando o número de elementos e comparando o resultado com a concentração de peróxido de hidrogênio em um ponto do domínio (mostrado na Figura 26). Considerando o tempo de cálculo e estabilidade na resposta, foi utilizado uma malha com 11.195 elementos triangulares.

Figura 26: Teste de malha para a o modelo de propagação do peróxido de hidrogênio ao longo da pilha de rejeito de mineração de carvão.



Fonte: Do autor.

O critério de convergência adotado foi a condição padrão para tolerância relativa de 5×10^{-3} para as equações de conservação de massa e momento.

O modelo desenvolvido permite analisar a penetração do peróxido de hidrogênio na pilha. Neste trabalho ainda é relacionado a saturação da pilha com taxa de reação obtida experimentalmente, garantindo a concordância do modelo com a realidade.

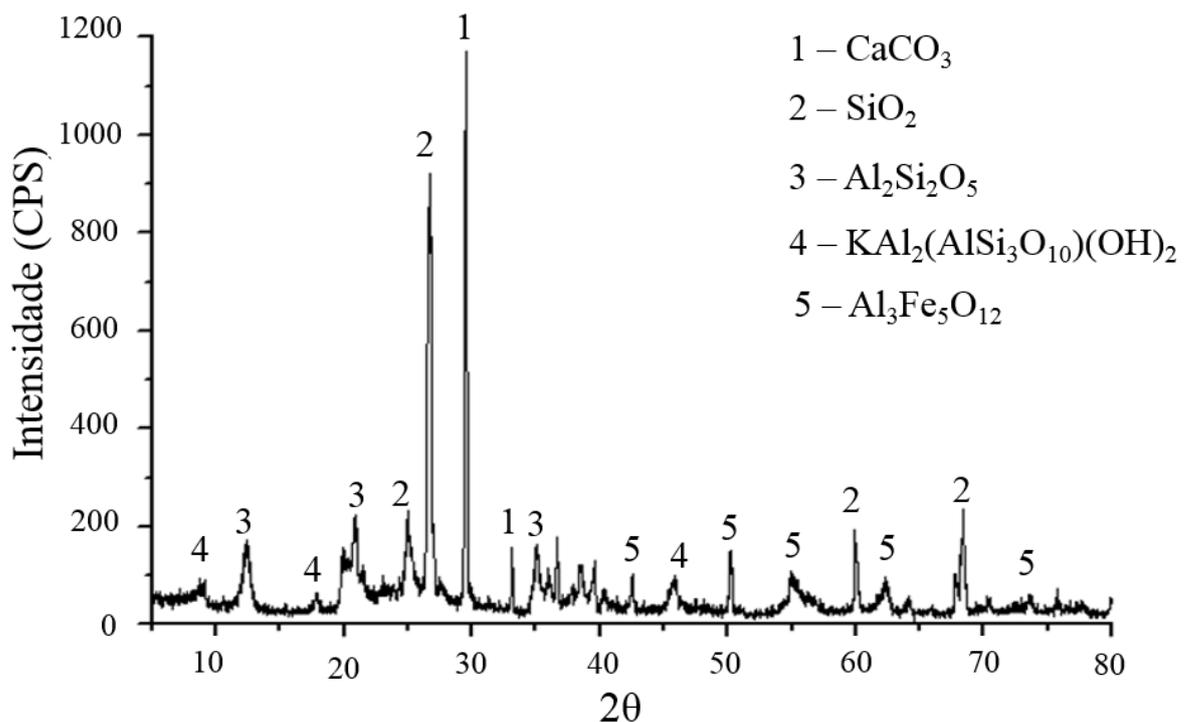
4 RESULTADOS

4.1 EXPERIMENTO COM LISÍMETROS - MICRORGANISMOS E OZÔNIO

Ensaio de caracterização do rejeito de mineração para a predição da formação da DAM são extensivamente realizados (DOLD, 2017). Isto permite entender como a drenagem ácida pode ser formada e prever as características futuras da lixiviação que pode ocorrer.

A exposição de rejeitos de mineração a produtos com capacidade oxidante desencadeia uma série de reações principalmente entre a água e o enxofre presente em compostos sulfurosos. Esse contato, aliado a presença de microrganismos oxidantes de ferro geram a DAM, que por sua vez atua como promotora da lixiviação de metais que estão presentes nos rejeitos deixando-os na forma iônica. A oxidação desses metais formará preferencialmente hidróxidos metálicos. Os hidróxidos metálicos são menos cristalinos do que os óxidos e assim muitas vezes há dificuldades de serem determinados utilizando difração de raios X. Entretanto, se forem tratados termicamente (em torno de 500 °C) os hidróxidos formam óxidos metálicos, que normalmente apresentam boa cristalinidade. A caracterização das fases cristalinas do rejeito de mineração “*in natura*” realizada via difração de raios X é ilustrada na Figura 27:

Figura 27: Difração de raios X para o rejeito de mineração “*in natura*”.



Fonte: Do autor.

O difratograma (Figura 27) mostra a presença predominante de quartzo (SiO_2 - JCPDS 46-1045), caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ - JCPDS 29-1488), hidróxido silicato de alumínio e potássio ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ - JCPDS 26-0911), óxido de ferro e alumínio ($\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ - JCPDS 49-1657) e calcita (CaCO_3 - JCPDS 5-586) corroborando com a composição química do rejeito de mineração, obtida via fluorescência de raios X (FRX), que é mostrada na Tabela 5:

Tabela 5: Composição química do rejeito de mineração (*in natura*), obtido via FRX.

Substância	Teor (%)	Substância	Teor (%)
Al_2O_3	21,78	B_2O_3	-
CaO	0,47	Li_2O	-
Fe_2O_3	5,39	BaO	<0,1
K_2O	1,94	Co_2O_3	<0,1
MgO	0,65	Cr_2O_3	<0,1
MnO	<0,05	PbO	<0,1
Na_2O	0,38	SrO	0,09
P_2O_5	<0,05	ZnO	<0,1
SiO_2	52,65	$\text{ZrO}_2+\text{HfO}_2$	<0,1
TiO_2	0,9	Perda ao Fogo	15,56

Análise Química Qualitativa

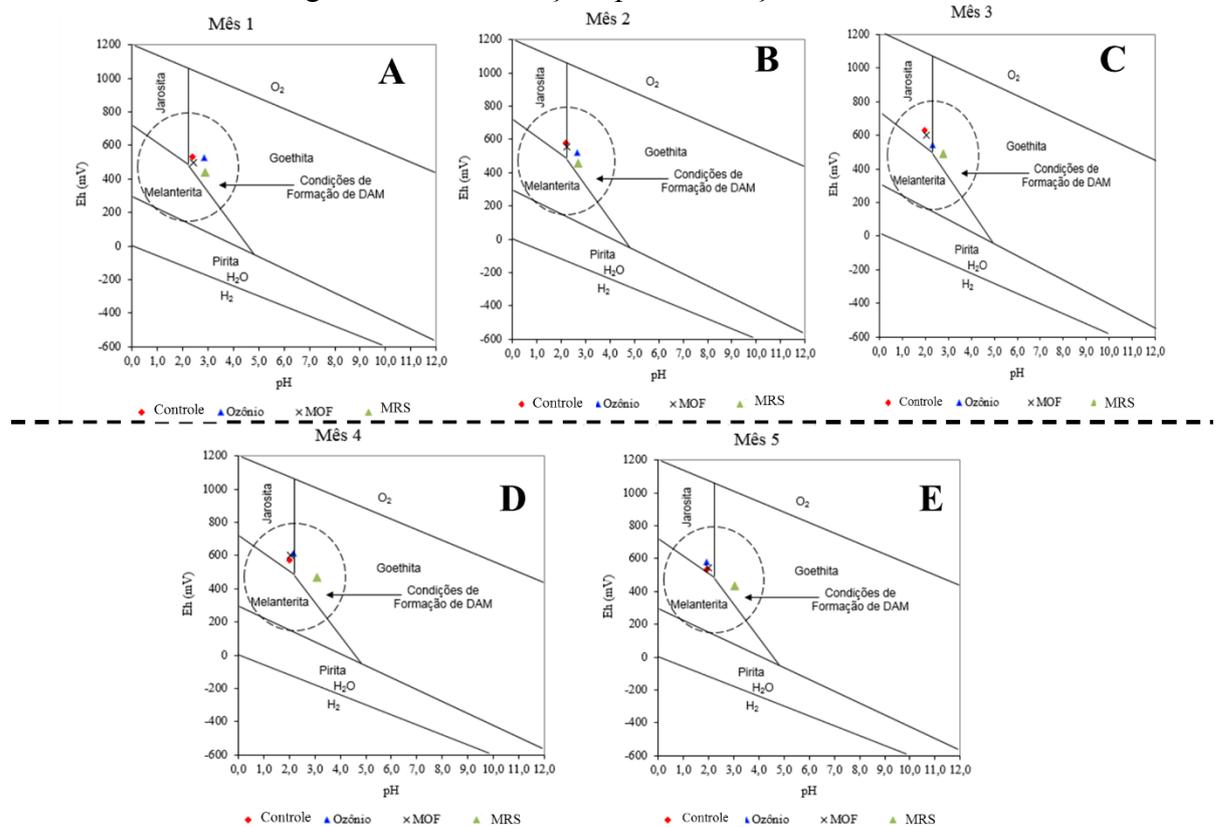
Elementos Majoritários	Al,Si
Elementos em pequeno Percentual	Fe,K,Ti,Ca,Mg,Na
Elementos Traços	Mn,P,S,Cr,Zn,Sr,Zr

Fonte: Do autor.

Nesta análise é constatada a presença majoritária de Al_2O_3 e SiO_2 e ainda quantidade significativa de Fe_2O_3 , substância que potencializa a geração de DAM. Esta análise prévia do rejeito de mineração de carvão possibilita o entendimento sobre o conteúdo do lixiviado produzido quando há percolação de água.

Os resultados de pH e Eh são mostrados para o monitoramento de cinco meses no Diagrama pH/Eh (Diagrama de Porbaix). A Figura 28, ilustra o comportamento ao longo do tempo. Nesta figura é destacada a região onde a literatura reporta que há condições para a formação de DAM (BASS-BECKING et al., 1960). Os grupos experimentais (Controle, Ozônio, MOF e MRS) são posicionados no diagrama.

Figura 28: Diagrama pH/Eh: Monitoramento para mês 1 (A), mês 2 (B), mês 3 (C), mês 4 (D) e mês 5 (E). Nesta figura é destacado o posicionamento dos grupos experimentais e a região onde há condições para formação da DAM.

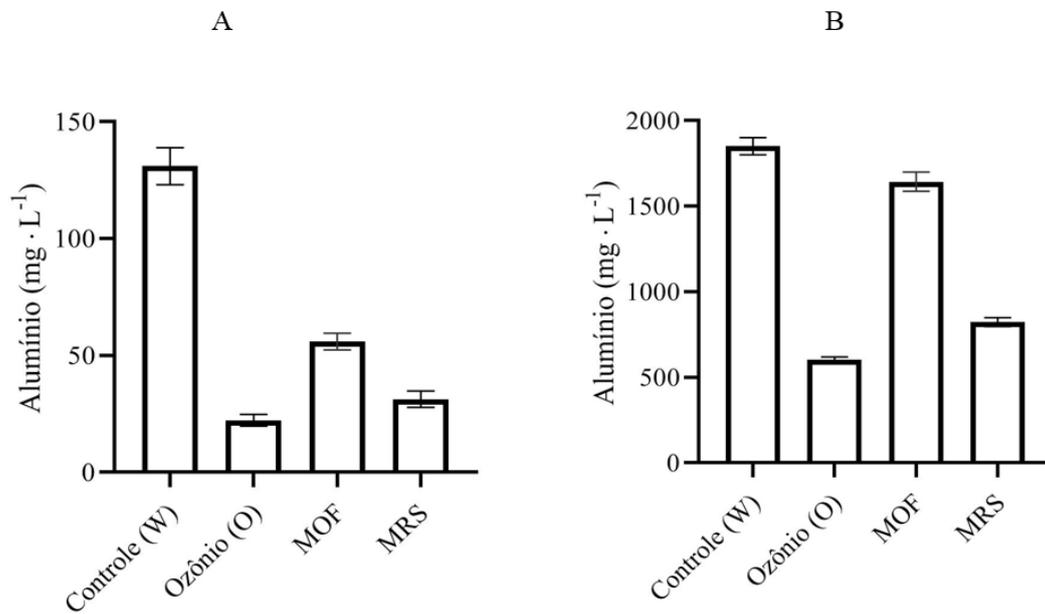


Fonte: Do autor.

Os resultados mostram que as condições para geração de DAM ocorrem já no início do experimento (Mês 1). É verificado redução de pH ao longo do tempo para os grupos 1 (Controle), 2 (Ozônio) e 3 (MOF). Embora pequena, ocorre diferença em relação ao grupo 4 (MRS). Isto pode ser explicado pois foi adicionado melão de cana neste grupo (para garantir a sobrevivência microbológica). Pequenas variações de pH/Eh ocorreram ao longo do tempo e no mês 5 não há distinção entre os grupos 1, 2 e 3 (Controle, Ozônio e MOF). Isto sugere que o tratamento empregado não causa efeito proeminente no pH/Eh e este tipo de monitoramento requer que sejam realizadas medidas adicionais de outros parâmetros como a concentração de metais no percolado. Neste caso, as diferenças entre os grupos experimentais são expressivas.

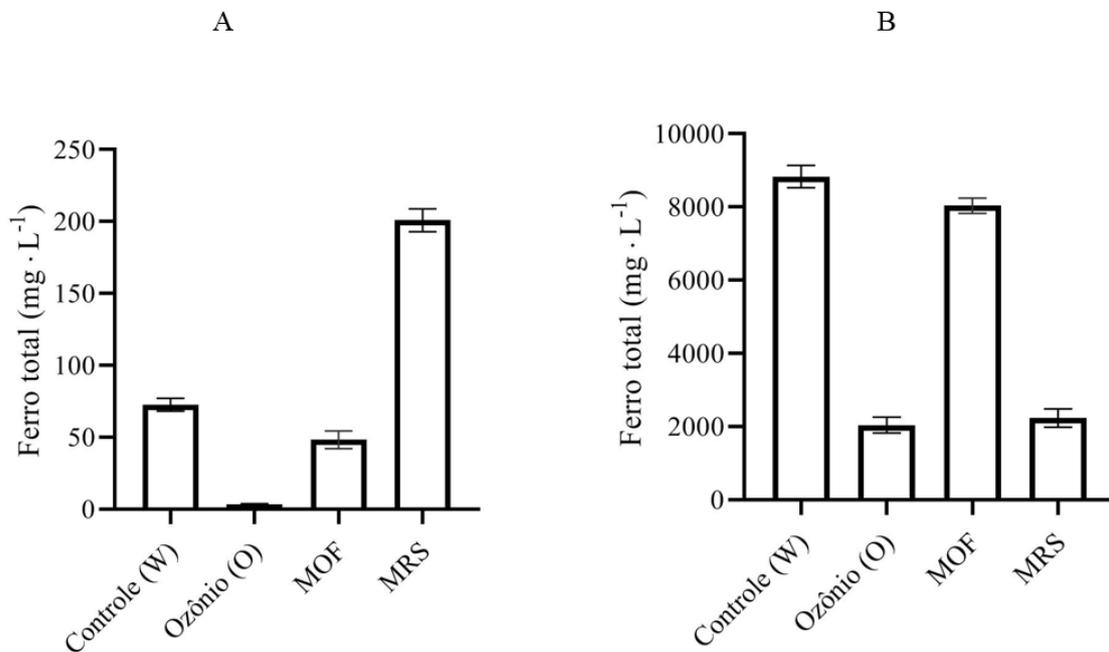
Duas leituras do percolado foram realizadas. A concentração de metais (Al, Fe, Mn) e sulfatos, acidez e condutividade foram avaliadas. As Figuras 29, 30, 31, 32, 33 e 34 ilustram a evolução destes parâmetros para estas duas leituras que tiveram intervalo de 2 meses.

Figura 29: Concentração de alumínio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) no percolado dos grupos experimentais para a leitura 1 (A) e leitura 2 (B). As leituras 1 e 2 se referem respectivamente a um e dois meses após início do tratamento.



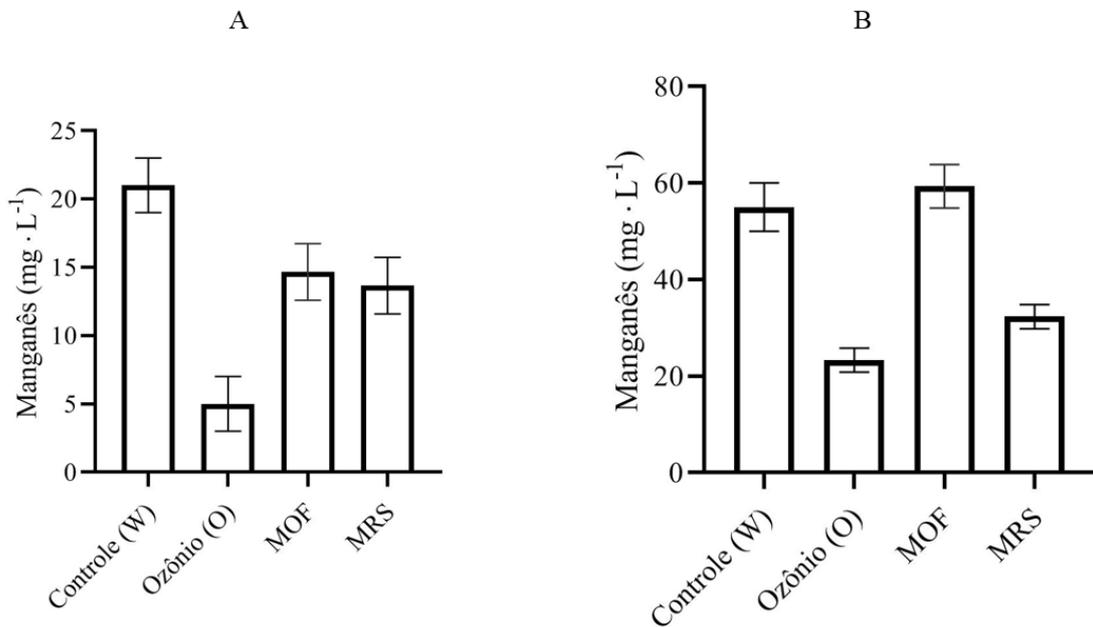
Fonte: Do autor.

Figura 30: Concentração de ferro total ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) no percolado dos grupos experimentais para a leitura 1 (A) e leitura 2 (B). As leituras 1 e 2 se referem respectivamente a um e dois meses após início do tratamento.



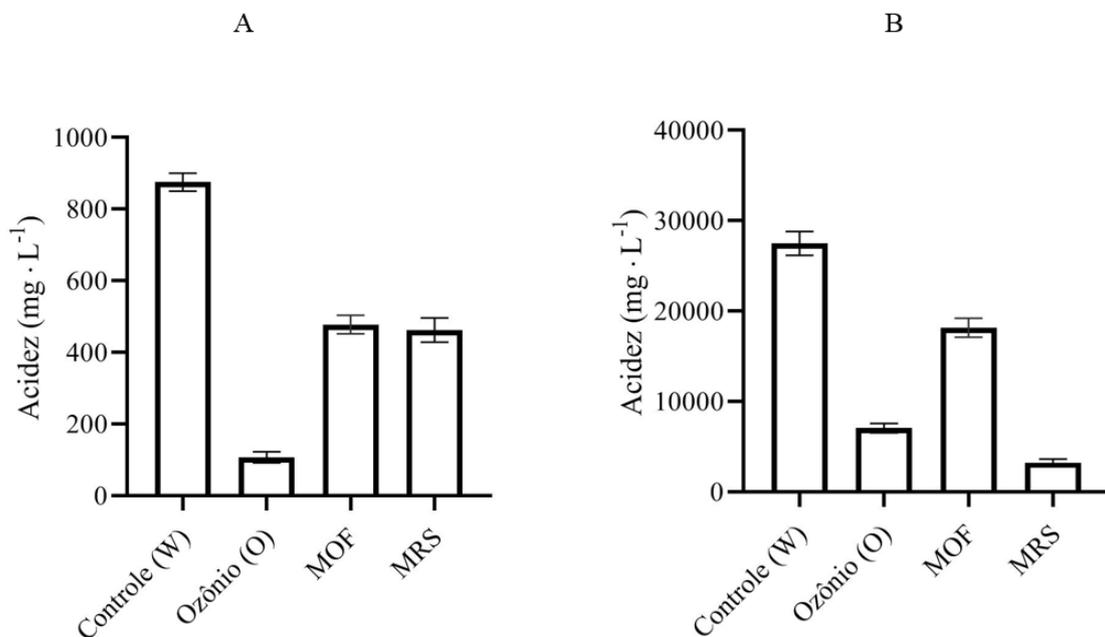
Fonte: Do autor.

Figura 31: Concentração de manganês ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) no percolado dos grupos experimentais para a leitura 1 (A) e leitura 2 (B). As leituras 1 e 2 se referem respectivamente a um e dois meses após início do tratamento.



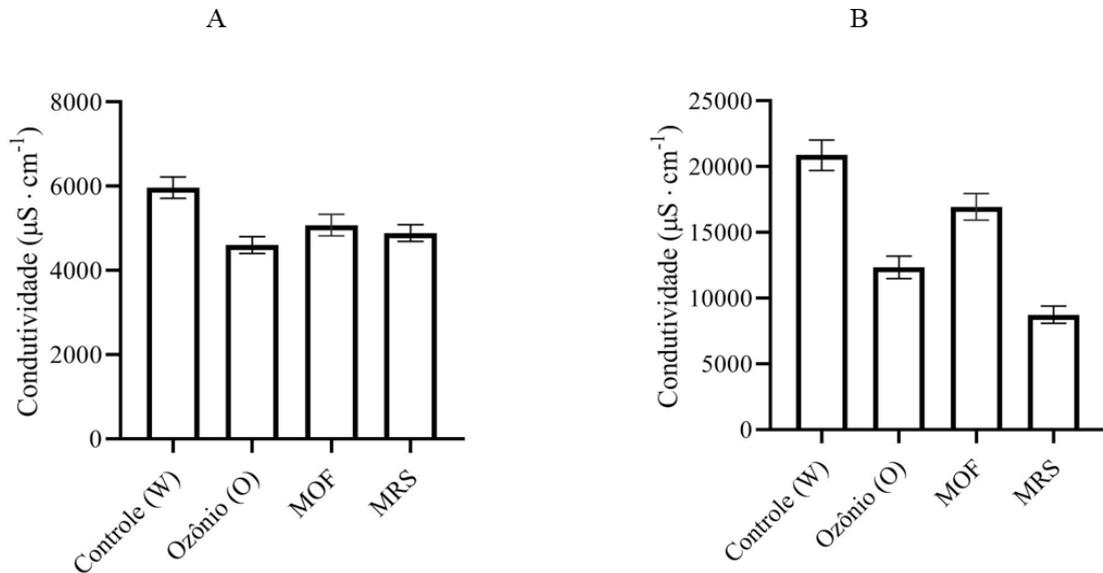
Fonte: Do autor.

Figura 32: Acidez ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) no percolado dos grupos experimentais para a leitura 1 (A) e leitura 2 (B). As leituras 1 e 2 se referem respectivamente a um e dois meses após início do tratamento.



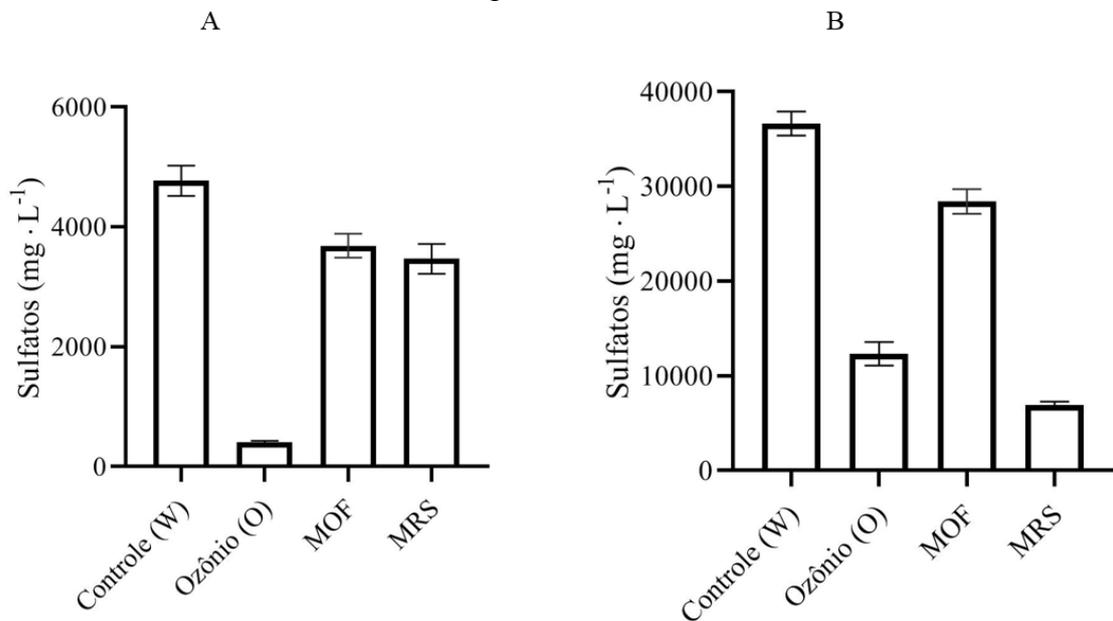
Fonte: Do autor.

Figura 33: Condutividade ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) no percolado dos grupos experimentais para a leitura 1 (A) e leitura 2 (B). As leituras 1 e 2 se referem respectivamente a um e dois meses após início do tratamento.



Fonte: Do autor.

Figura 34: Concentração de sulfatos ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) no percolado dos grupos experimentais para a leitura 1 (A) e leitura 2 (B). As leituras 1 e 2 se referem respectivamente a um e dois meses após início do tratamento.



Fonte: Do autor.

O intervalo entre as análises “leitura 1” e “leitura 2” (2 meses) se mostrou suficiente para incrementar a lixiviação, que associado ao baixo pH, caracteriza a DAM formada. Percebe-se que houve aumento de concentração de todos os parâmetros monitorados (para todos os fatores analisados) quando comparados as leituras 1 e 2. Esses incrementos foram intensos (com

elevação de ordens de magnitude) para alumínio, ferro total, acidez e sulfatos. Isto está em consonância com a alta presença destes compostos no rejeito de mineração como mostrado na análise química da Tabela 5 (FRX). A concentração de manganês também se elevou, porém com menor intensidade, isto pode ser entendido pois a quantidade de manganês no rejeito de mineração é relativamente baixa (se comparada ao demais parâmetros) (Tabela 5). Outra observação geral é de que o grupo Controle é o que exhibe as maiores concentrações para os parâmetros analisados, corroborando com a característica natural de geração de DAM.

A Figura 29 mostra que quando aplicado ozônio, ocorre diminuição na lixiviação de alumínio. O grupo MRS também mostra este efeito. Isto pode estar associado à provável formação de óxido de alumínio, que por exibir baixa solubilidade em água, não fica na “fase percolado”. Este mesmo efeito ocorre quando analisado as concentrações de ferro total (Figura 30) e sulfato (Figura 34). De fato, a oxidação química propiciada pelo ozônio tende a gerar substâncias oxidadas e pouco solúveis nas condições de pH e temperatura do percolado. No entanto se comparados os crescimentos de concentração entre as leituras 1 e 2, o ozônio incrementa a concentração de ferro e sulfato em 566 e 30 vezes respectivamente, enquanto os demais exibem crescimentos nitidamente menores. Por exemplo, no grupo MRS a concentração de ferro aumentou 11 vezes (valor baixo se comparado ao crescimento nos demais grupos). Neste caso, uma explicação provável pode estar associada à ação dos microrganismos redutores de sulfato, uma vez que o aumento na concentração de sulfato é o menor no grupo MRS (2 vezes).

Com relação a acidez (Figura 32), em ambas as leituras, o grupo onde ozônio foi aplicado, exibiu menor valor. No entanto se comparado ao incremento entre as leituras, o ozônio aumentou a acidez em 64 vezes, enquanto os grupos Controle e MOF exibiram crescimento de acidez de 32 e 38 vezes respectivamente. Somente o grupo MRS mostrou baixo incremento (7 vezes). Isso pode estar relacionado ao aceleração de lixiviação pelo ozônio, e retardamento pelos microrganismos redutores de sulfato.

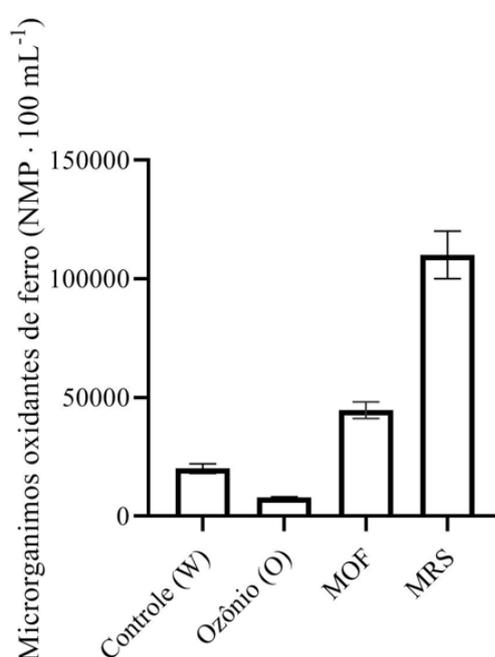
A Figura 33 mostra que todos os grupos estudados tiveram incremento na condutividade quando comparadas as leituras 1 e 2. Isto pode ser entendido pois a quantidade de metais dispersos no percolado foi amplamente aumentada, corroborando com os resultados de concentração de metais e sulfatos.

O monitoramento da presença microbiológica via técnica NMP, mostrou que os microrganismos redutores de sulfato têm baixa sobrevivência no rejeito de mineração, sendo que ele se torna ausente 3 meses após a inoculação. Isto pode ser entendido pois este tipo de microrganismo tem aptidão por condições moderadamente alcalinas (pH 7,0 –7,8), e ambientes

redutores cujos valores de Eh se encontram na faixa de -150 a 200 mV (MADIGAN et al., 2004), embora alguns trabalhos tenham observado redução de sulfato por MRS em ambientes ácidos de drenagens ácidas de mina (JOHNSON et al., 2002; KÜSEL et al., 2001; JOHNSON, 1995).

Para os microrganismos oxidantes de ferro observa-se sua presença em todos os grupos estudados (mesmo sem inoculação). A Figura 35 ilustra o NMP \cdot 100mL⁻¹ deste microrganismo após 6 meses de tratamento.

Figura 35: NMP \cdot 100mL⁻¹ para microrganismos oxidantes de ferro após 6 meses de tratamento.



Fonte: Do autor.

A presença de microrganismos oxidantes de ferro é natural em rejeitos de mineração de carvão, isto pode ser observado pois há este tipo de microrganismo no grupo Controle. A quantidade deste microrganismo é significativamente reduzida quando há aplicação de ozônio, corroborando com o poder antimicrobiano deste oxidante. No grupo MOF, onde foi inoculado o microrganismo oxidante de ferro, comparativamente ao grupo Controle, há uma maior presença deste microrganismo. Isto mostra que não está ocorrendo depleção nos microrganismos inoculados, sendo que o meio é adequado para a permanência destes microrganismos, como era esperado. No entanto o grupo MRS é o que mostra a maior quantidade de microrganismos oxidantes de ferro. Embora não tenha havido inoculação deste microrganismo, sua quantidade exacerbada pode estar associada ao melão de cana que foi

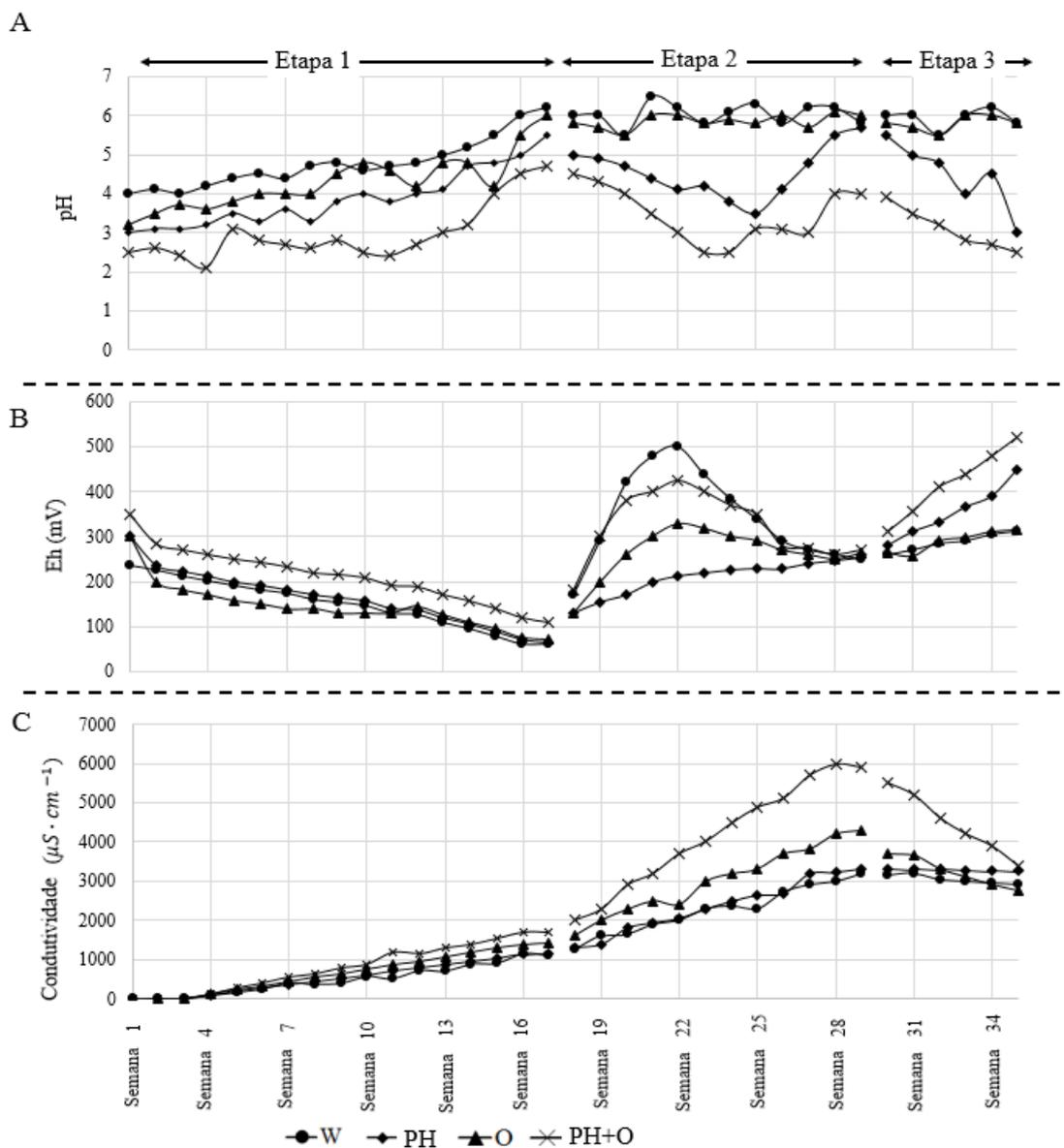
inserido neste grupo para sobrevivência do microrganismo redutor de sulfato. Uma hipótese é que o melão, por ser predominantemente composto por açúcares, se torna fonte de energia ao microrganismo apto a se desenvolver em meio ácido.

Esta etapa do trabalho foi um primeiro contato com a hipótese proposta de acelerar (ou regredir) a formação da drenagem ácida oriunda da lixiviação do rejeito de mineração de carvão. Os resultados preliminares forneceram a base para o delineamento e estratégia experimentais mostradas nas próximas seções.

4.2 EXPERIMENTO COM COLUNAS – OZÔNIO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

O pH é conhecido como um importante parâmetro de entrada para monitorar a geração e a taxa de formação da DAM. O monitoramento do pH (médio) durante o tratamento é mostrado na Figura 36 (A). Nesta ilustração são mostrados os grupos experimentais estudados: Controle (W), (PH), (O) e (PH+O).

Figura 36: Média de pH (A), Eh (B) e condutividade (C) dos grupos experimentais ao longo do tratamento.



Fonte: Do autor.

Na etapa 1, há uma tendência de aumento do pH para todos os grupos. O grupo em que o peróxido de hidrogênio (PH) e o ozônio (O) são aplicados se destaca por apresentar pH mais baixo durante todo o tratamento. Além disso, a remoção de lixiviados e a lavagem da coluna causaram uma redução de pH nos grupos (PH) e (PH + O). Isso corrobora com o encontrado para o potencial redox (Eh), ilustrado na Figura 36 (B). Um alto valor de Eh indica aumento da oxidação da pirita pelo consumo de O_2 e pela atividade bacteriana catalítica (SARIA et al., 2006). Williamson e Rimstidt (1994) determinaram leis de velocidade para oxidação de pirita abiótica por oxigênio dissolvido e íon férrico e seus estudos mostraram que a oxidação de pirita por redução de íon férrico também está correlacionada com o potencial redox na solução.

Na etapa 1, o valor Eh diminuiu correspondendo à tendência crescente de pH. Isso sugere que o consumo de oxigênio está diminuindo. Este foi um indicativo para concluir a etapa 1 e reinserir o peróxido de hidrogênio nas colunas (PH) e (PH + O).

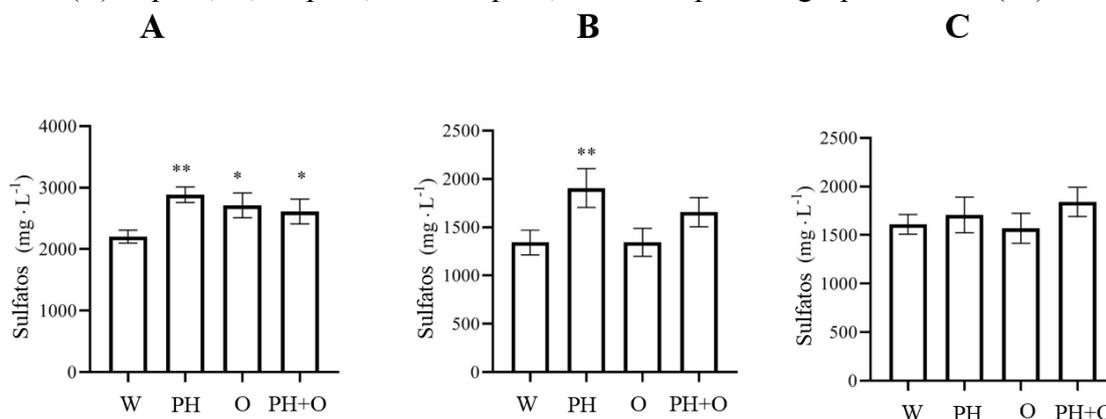
O valor Eh mostra um aumento expressivo na etapa 2 para os grupos (PH) e (PH + O) seguido de um declínio no final desta etapa. De fato, na etapa 2, a tendência para o aumento de Eh sugere que a taxa de consumo de pirita foi aumentada. A diminuição de Eh no final da etapa 2 e o conseqüente aumento do pH indicam que o consumo de pirita diminuiu, o que sugeriu o encerramento da etapa 2.

Na etapa 3, não foram aplicados ozônio e peróxido de hidrogênio. Nesta fase, apenas a água foi colocada nas colunas. Isso causou um aumento na Eh, associado a uma queda no pH nos grupos (PH) e (PH + O). O indicativo para a conclusão do tratamento foi a estabilidade no parâmetro condutividade para os grupos (W), (PH) e (O), ilustrado na Figura 36 (C). Este parâmetro é incrementado ao longo do tempo para todos os grupos experimentais, especialmente aqueles onde o ozônio e o peróxido de hidrogênio se aplicam.

Verifica-se também que o grupo onde há inserção de ozônio e peróxido de hidrogênio (PH + O) apresenta um aumento expressivo durante a etapa 2. O mecanismo de ação não é claro, mas a sinergia de oxidantes pode favorecer a formação de superóxidos. Isto pode desencadear maior desprendimento de metais na matriz mineral. Por exemplo, no grupo (PH+O) a condutividade mostrou uma queda acentuada na etapa 3, sugerindo diminuição da lixiviação devido a uma maior extração de metais durante as etapas anteriores.

A Figura 37 ilustra a concentração de SO_4^{-2} ao final de cada etapa.

Figura 37: Concentração de sulfatos no lixiviado no final das etapas 1 (A), 2 (B) e 3 (C). * $p < 0,05$, ** $p < 0,01$ e *** $p < 0,001$ vs. respectivo grupo controle (W).



Fonte: Do autor.

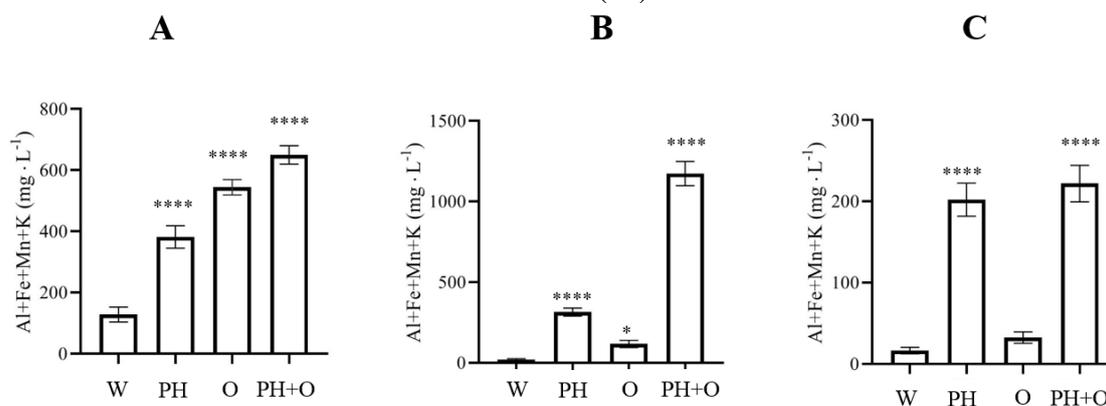
No final da etapa 1 (Figura 37 (A)), verifica-se que nos grupos onde os oxidantes foram aplicados, há uma liberação maior de SO_4^{2-} no lixiviado em comparação com o grupo em que apenas a água foi adicionada (W). Portanto, a oxidação química *in situ* prova ser capaz de remover o teor de enxofre presente nos rejeitos de mineração de carvão (consulte a Figura 39 (A)).

No final da etapa 2 (Figura 37 (B)), o mesmo comportamento é verificado, mas em uma quantidade menor de sulfatos. Por exemplo, o grupo em que o peróxido de hidrogênio foi aplicado (PH) passou de $\sim 3000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (final da etapa 1) para $\sim 2000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Isso mostra que o ataque ao teor de enxofre no rejeito de mineração tende a ser maior no início da exposição. Vale ressaltar que nos grupos onde o peróxido de hidrogênio foi aplicado, a concentração de sulfatos é um pouco maior. O mecanismo de ação não é claro, mas é aceitável que os oxidantes potencializem o processo de formação da DAM. Saria et al. (2006) sugeriram que o sulfato pode ser lavado, mas a oxidação da pirita permanece para produzir o hidróxido de Fe (III). Esse processo libera íons de hidrogênio adicionais no ambiente aquático e reduz o valor do pH.

No final da etapa 3 (quando apenas água foi adicionada aos grupos), não houve distinção entre os níveis de sulfato liberados no lixiviado. Embora os rejeitos de mineração tenham sido atacados por oxidantes, quando o contato com eles cessa, a concentração de sulfato permanece próxima ao grupo (W).

A Figura 38 ilustra a concentração de metais (Al + Fe + Mn + K) presentes no lixiviado no final de cada etapa.

Figura 38: Concentração de metais (Al + Fe + Mn + K) no lixiviado no final das etapas 1 (A), 2 (B) e 3 (C). *. $p < 0,05$, **. $p < 0,01$ e ***. $p < 0,001$ vs. respectivo grupo controle (W).

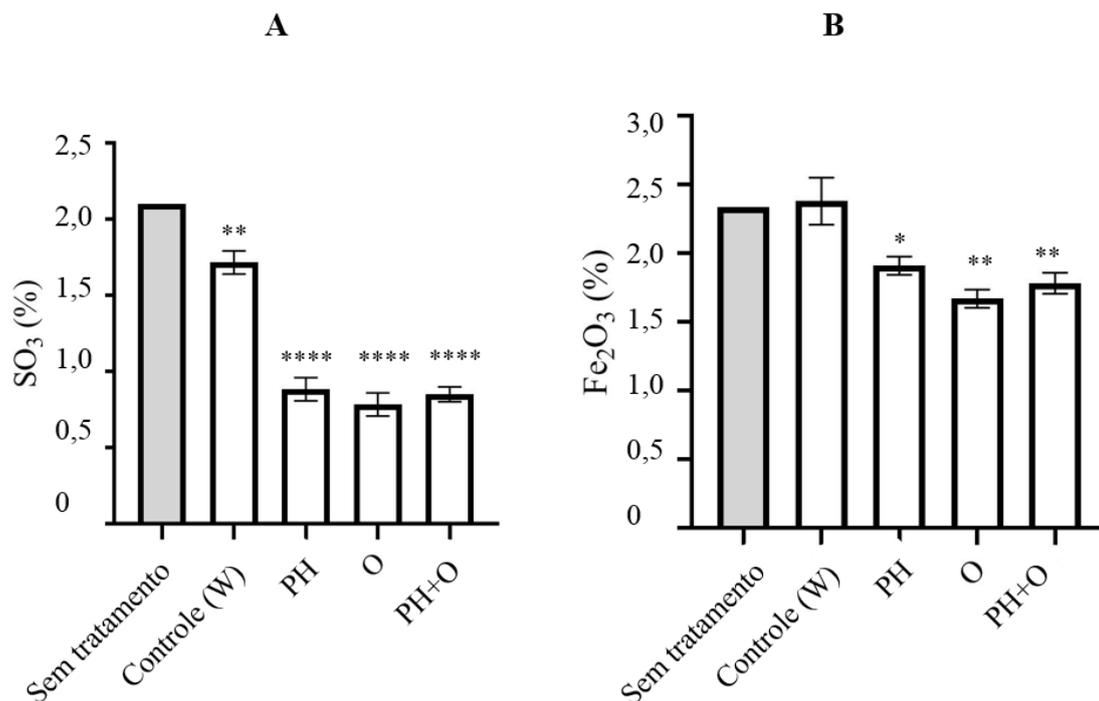


Fonte: Do autor.

Após a etapa 1, os grupos onde os oxidantes são aplicados causam maior lixiviação de metais quando comparados ao controle (W). Isso pode ser entendido pelos oxidantes que atacam a matriz mineral do rejeito de mineração de carvão. Isso corrobora com a hipótese de aceleração da formação da DAM. A liberação de metais pelos grupos onde os oxidantes foram aplicados é acentuada na etapa 2. O grupo (PH + O) se destaca por produzir um aumento de 57 vezes na concentração de metais em comparação ao controle (W). Isso mostra que a proposição de sinergia de oxidantes contribui para o aumento da lixiviação e pode reduzir o tempo de geração da DAM no ambiente. O mecanismo de ação não foi investigado neste trabalho, mas uma explicação provável é que sinergia de oxidantes pode favorecer a formação de superóxidos. Isto pode desencadear maior desprendimento de metais do rejeito de mineração. Então a lixiviação é potencializada.

No final da etapa 3, a concentração de metal é significativamente reduzida em comparação com as etapas 1 e 2. Nesse caso, o retorno da inserção de água nas colunas mostra que os grupos nos quais o peróxido de hidrogênio é aplicado têm maior lixiviação, embora a magnitude da concentração seja inferior. Outra observação é que no grupo controle (W) a concentração de metal é pequena comparada às demais, mas constante ao longo do tempo. Isso sugere que o conteúdo mineral é preservado e liberado lentamente. Então constata-se que a geração da DAM é um processo lento. Assim, a inserção de oxidantes causa ataque ao rejeito de mineração de carvão, causando a lixiviação de metais. Como o tratamento da DAM é conhecido (por exemplo, neutralização), a inserção de oxidantes mostra que o processo de natureza lenta pode ser acelerado para extinguir a capacidade de gerar DAM. Essa potencialidade de um tratamento inovador é corroborada pela análise do teor restante de enxofre em cada grupo experimental. A Figura 39 ilustra a análise de FRX para o percentual de massa de SO_3 e Fe_2O_3 presente no rejeito de mineração resultante após o tratamento.

Figura 39: Análise de FRX do rejeito de mineração de carvão no fim do tratamento: SO_3 (A) e Fe_2O_3 (B). * $p < 0,05$, ** $p < 0,01$ e *** $p < 0,001$ vs. rejeito sem tratamento.



Fonte: Do autor.

O rejeito de mineração de carvão não tratado possui 2,10 e 2,34% de SO_3 e Fe_2O_3 , respectivamente. Isso sugere que o conteúdo pirítico é de cerca de 2%. O tratamento proposto para acelerar a extinção de enxofre é efetivo, porque nos grupos onde o peróxido de hidrogênio e o ozônio foram aplicados, houve uma redução significativa no enxofre.

O grupo em que a água foi aplicada (W) também apresenta redução de enxofre, mas com menor intensidade. Por exemplo, o grupo onde o ozônio foi aplicado (O) causou uma redução de 60% no SO_3 , enquanto que apenas com água aplicada (W) houve uma redução de 20%. Para Fe_2O_3 , um comportamento análogo foi observado. Isso corrobora a proposta deste trabalho de aumentar a lixiviação do rejeito de mineração. Enquanto a geração da DAM é naturalmente lenta (apenas água e ar), o processo pode ser acelerado (por exemplo, com ozônio) para neutralizar o potencial de geração de ácido sulfúrico. A análise elementar completa é mostrada na Tabela 6.

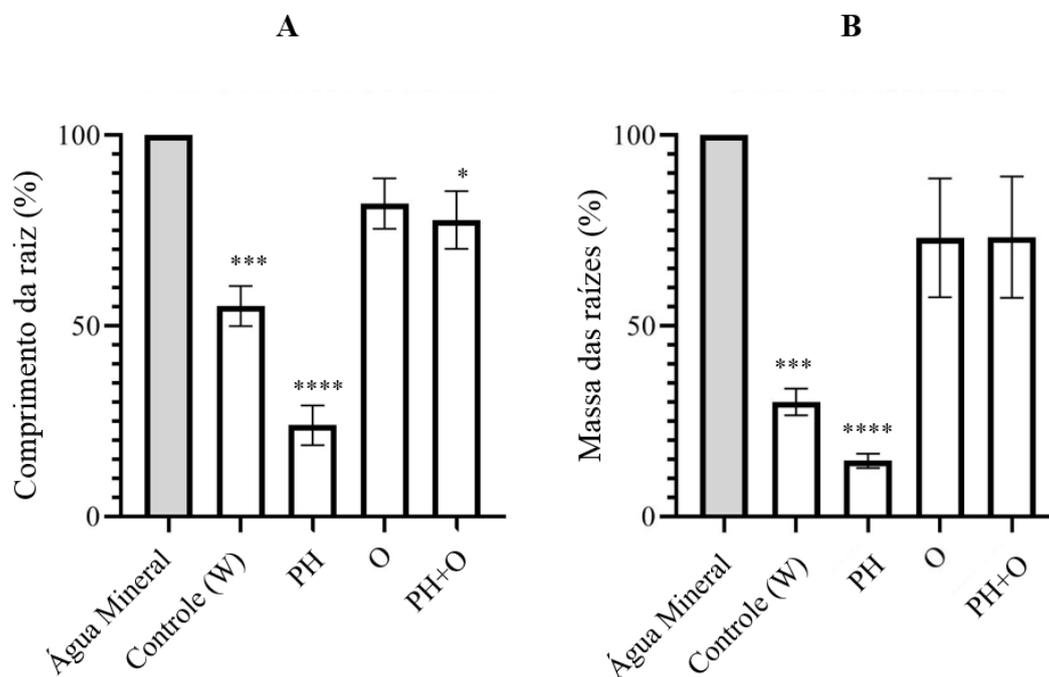
Tabela 6: Análise FRX para o rejeito de mineração presente nos grupos experimentais e comparação ao rejeito sem tratamento.

Elemento (óxido)	Grupos experimentais – % mássico médio				
	Sem tratamento	W (Controle)	PH	O	PH+O
Al ₂ O ₃	22,94	23,19	23,58	24	23,38
CaO	0,63	0,18	0,08	0,15	0,08
Fe ₂ O ₃	<u>2,34</u>	2,54	1,98	1,73	1,85
K ₂ O	2,16	2,26	2,24	2,31	2,19
MgO	0,46	0,4	0,38	0,44	0,4
MnO	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Na ₂ O	0,18	0,14	0,14	0,16	0,16
P ₂ O ₅	0,07	0,08	0,09	0,08	0,07
SiO ₂	54,34	54,48	55,86	56,94	55,65
TiO ₂	0,92	1	1,01	0,97	0,95
SO ₃	<u>2,1</u>	1,7	0,95	0,8	0,9
Perda ao fogo	13,79	13,78	13,42	12,2	14,31

Fonte: Do autor.

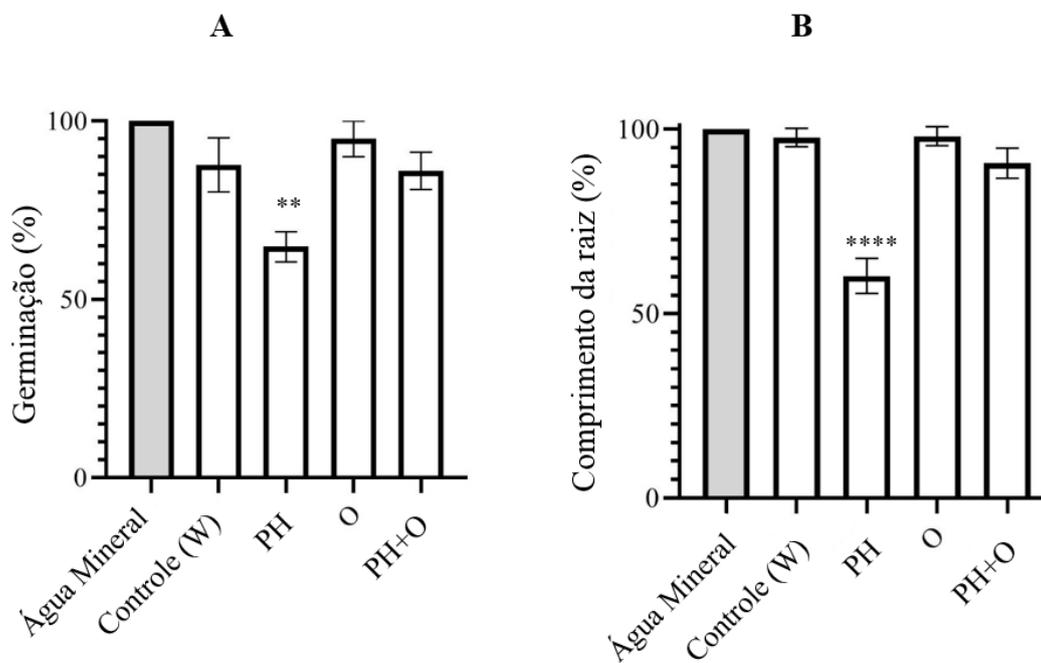
Para afirmar que a oxidação química *in situ* é benéfica, foram realizados bioensaios para determinar seu potencial tóxico em termos de efeitos agudos. As Figuras 40, 41 e 42 ilustram os resultados dos ensaios de toxicidade de *A. cepa*, *L. sativa* e *Artemia sp.*, respectivamente. Esse teste, realizado com o lixiviado no final da etapa 3, ajuda a entender os efeitos do lixiviado gerado no ambiente e sua toxicidade.

Figura 40: Efeitos tóxicos subcrônicos do lixiviado em bulbos de *A. cepa* em termos de comprimento radicular (A) e biomassa radicular (B). * $p < 0,05$, ** $p < 0,01$, *** $p < 0,001$ e **** $p < 0,0001$ vs. respectivo grupo controle (água mineral).



Fonte: Do autor.

Figura 41: Efeitos tóxicos subcrônicos do lixiviado em sementes de *L. sativa* em termos de germinação (A) e crescimento radicular (B). * $p < 0,05$, ** $p < 0,01$ e *** $p < 0,001$ vs. respectivo grupo controle (água mineral).



Fonte: Do autor.

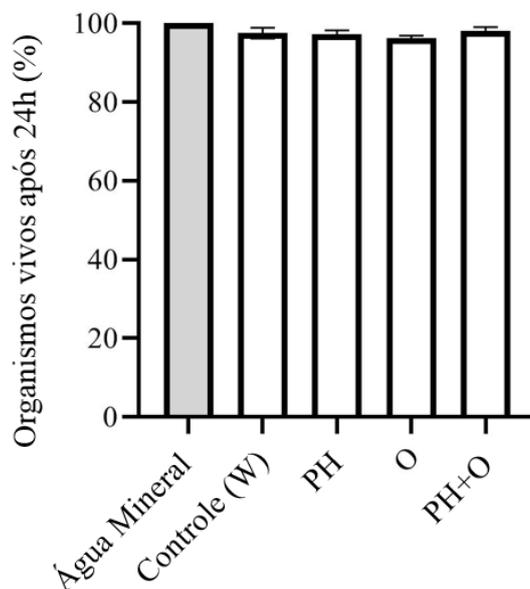
Quando os bulbos de *A. cepa* foram expostos a sete dias ao lixiviado, as raízes recém-nascidas apresentaram uma diminuição significativa no comprimento das raízes (Figura 40 (A)) e biomassa (Figura 40 (B)) no grupo em que o peróxido de hidrogênio foi aplicado (PH) quando comparado àquelas encontradas no grupo controle (água mineral). O mesmo padrão foi observado com sementes de *L. sativa*, em termos de germinação das raízes (Figura 41 (A)) e crescimento (Figura 41 (B)). Embora a aplicação de peróxido de hidrogênio contribua para o aumento da toxicidade (grupo PH), quando o ozônio é aplicado concomitantemente, isso não é observado. O ozônio proporciona ao lixiviado uma redução relativa em seu potencial tóxico. Este resultado representa a constatação de que a hipótese deste trabalho (de aplicação de ozônio) é válida. Do ponto de vista ambiental, a inserção de ozônio é fundamental para diminuição da ecotoxicidade. Outro destaque destes bioensaios é que, nos grupos em que o ozônio (O e PH + O) é aplicado, não há diferença significativa ($p > 0,05$) do lixiviado em comparação ao controle (exceto o comprimento da raiz (Figura 40 (A) - PH + O)).

A observação de extrema relevância para a proposta apresentada neste trabalho é destacada quando o grupo onde apenas água foi adicionada aos rejeitos de mineração de carvão (W) demonstra menor crescimento radicular e biomassa (bioensaio de *A. cepa*) quando comparado ao controle (água mineral). Isso denota o potencial ecotóxico da DAM que é gerada naturalmente. Portanto, a aplicação de oxidantes químicos, em especial o ozônio, se mostra uma estratégia válida para a mitigação da formação da drenagem ácida.

Comparando os testes, a *A. cepa* parece ser mais sensível à ação tóxica do lixiviado, pois o efeito na redução do crescimento de raízes e biomassa é mais pronunciado quando comparado ao teste com *L. sativa*. O mecanismo de ação não é claro, mas a *L. sativa* parece ser mais resistente à ação tóxica da DAM formada. Por exemplo, com o teste desempenhado com *L. sativa*, o grupo W não apresentou diferença estatisticamente significativa quando comparado ao controle (água mineral).

A Figura 42 ilustra os resultados obtidos para o bioensaio com *Artemia sp.*.

Figura 42: Efeitos tóxicos do lixiviado em *Artemia sp.* em termos de organismos vivos após 24 h.



Fonte: Do autor.

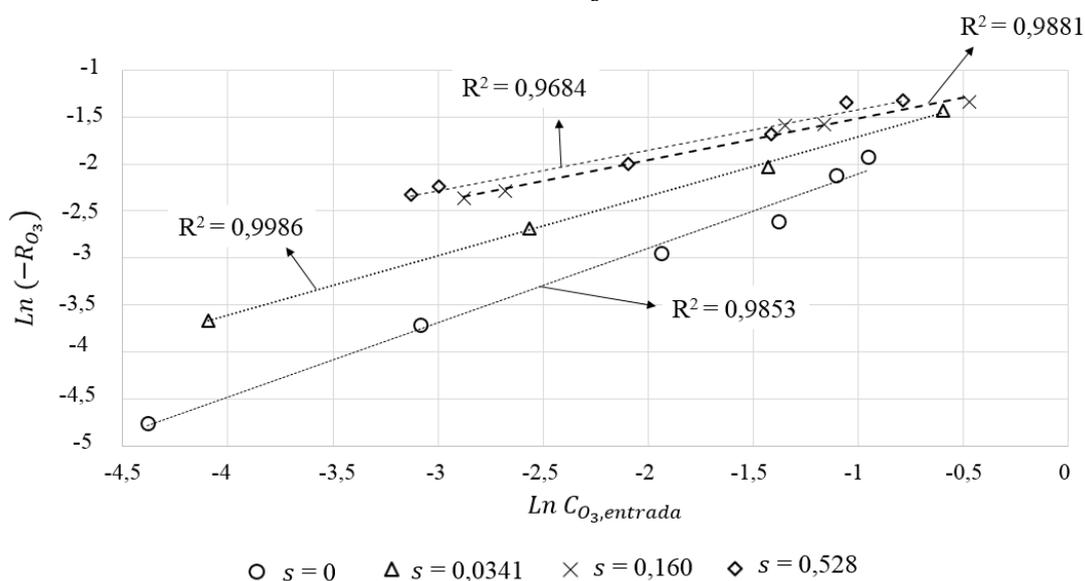
Os ensaios de toxicidade utilizando modelo animal com *Artemia sp.* não mostraram diferença estatisticamente significativa quando comparada ao controle (água mineral). O mecanismo específico de toxicidade aguda para este microcrustáceo não é claro, mas o lixiviado parece ser mais agressivo às plantas.

O tratamento mostrado neste estudo é, portanto, uma nova solução para um problema antigo. Por esse motivo, é necessária uma melhor compreensão da aplicação de oxidantes na subsuperfície das pilhas de rejeitos de mineração. Nas próximas seções, estudos de simulação são mostrados para prever a propagação de oxidantes na subsuperfície de uma pilha de rejeitos.

4.3 CINÉTICA DA DECOMPOSIÇÃO DO OZÔNIO

A demanda de ozônio pode ser dividida em “demanda finita” e “demanda cinética” (LIM et al., 2002; SHIN et al., 2004). A demanda finita (como o nome já diz) se extingue após a ozonização do material. No entanto, mesmo que o leito seja ozonizado por muito tempo, a demanda cinética, que é persistente, permanecerá. Assim, neste trabalho, a demanda cinética foi avaliada. A taxa cinética obtida pelo reator integral foi utilizada no modelo de propagação de ozônio na subsuperfície de pilhas de rejeitos de mineração de carvão. A Figura 43 ilustra $C_{O_3,entrada}$ versus $\ln(-R_{O_3})$ para cada umidade (saturação) avaliada.

Figura 43: Determinação da taxa de decomposição do ozônio: $\ln C_{O_3,entrada}$ versus $\ln (-R_{O_3})$.



Fonte: Do autor.

O coeficiente de determinação foi superior a 0,96 em todos os casos. Isso mostra que as taxas cinéticas são consistentes com os dados experimentais. As leis de velocidade derivadas das relações lineares de melhor ajuste são mostradas nas Equações 30, 31, 32 e 33.

$$R_{O_3} = -0,2669 \cdot C_{O_3}^{0,7899} \quad (\text{Para } s = 0) \quad \text{Equação 30}$$

$$R_{O_3} = -0,3390 \cdot C_{O_3}^{0,6324} \quad (\text{Para } s = 0,0341) \quad \text{Equação 31}$$

$$R_{O_3} = -0,3417 \cdot C_{O_3}^{0,4443} \quad (\text{Para } s = 0,160) \quad \text{Equação 32}$$

$$R_{O_3} = -0,3709 \cdot C_{O_3}^{0,4329} \quad (\text{Para } s = 0,528) \quad \text{Equação 33}$$

Nestas equações, R_{O_3} está em $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ e C_{O_3} está em $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$. Percebe-se que a saturação altera a ordem e a taxa específica de reação. Além disso, a presença de umidade tende a aumentar a depleção de ozônio. Por exemplo, para uma concentração de $0,7 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, a taxa de decomposição do ozônio para uma saturação de $s = 0,528$ é 60% maior em comparação com o rejeito de mineração de carvão seco ($s = 0$). Assim, a presença de água afeta a propagação do ozônio no subsolo, gerando uma maior demanda por ozônio à medida que a presença de água aumenta. Isso é esperado, uma vez que a depleção do ozônio está intimamente ligada às reações que podem ocorrer nas fases líquida e gasosa.

Essas leis de taxas servem para alimentar o modelo desenvolvido. Neste trabalho, o modelo foi testado em uma pilha de rejeitos de mineração de carvão em escala piloto com $s = 0$.

4.4 CINÉTICA DA DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

A Tabela 7 mostra a ordem da reação e a taxa específica de reação em cada caso, obtida usando a regressão não linear para ajustar a lei da taxa proposta na Equação 13.

Tabela 7: Parâmetros cinéticos para a decomposição do peróxido de hidrogênio.

Concentração inicial de peróxido de hidrogênio				
0,5 mol · L ⁻¹			2,5 mol · L ⁻¹	
$R_{H_2O_2} = -k_{H_2O_2} \cdot C_{H_2O_2}^\alpha$				
Saturação (s)	α	$k_{H_2O_2}$	α	$k_{H_2O_2}$
0,5	1	0,168 min ⁻¹	1	0,380 min ⁻¹
1	1	0,134 min ⁻¹	1	0,494 min ⁻¹
Excesso de fase líquida	0	0,02217 mol · L ⁻¹ · min ⁻¹	0	0,242 mol · L ⁻¹ · min ⁻¹

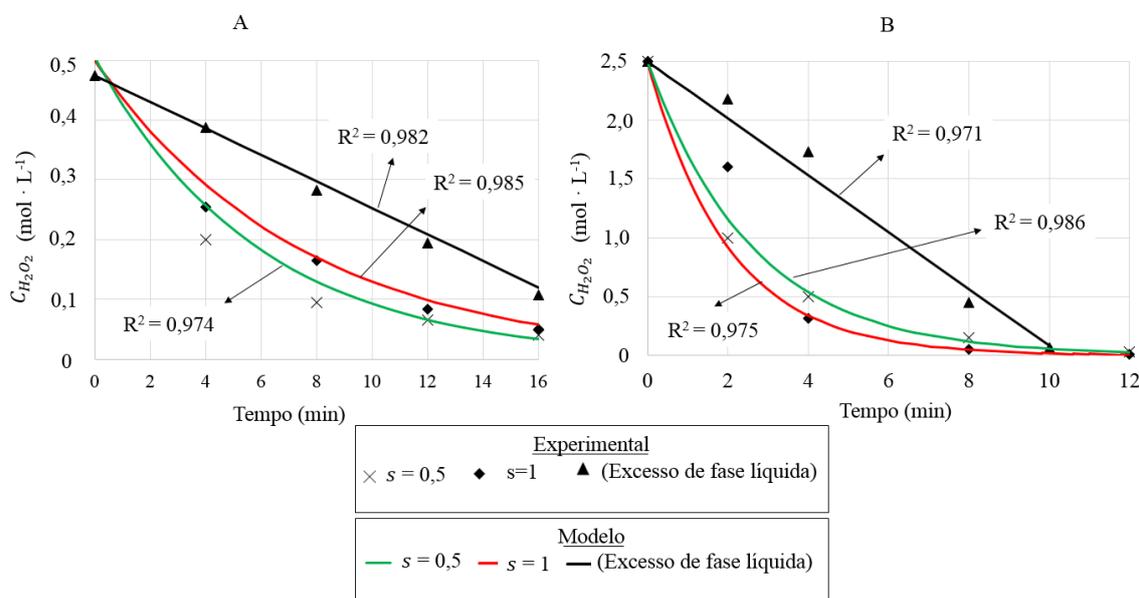
Fonte: Do autor.

A quantidade de fase líquida, quando em excesso, altera a ordem da reação e a velocidade específica de reação. A concentração inicial de peróxido de hidrogênio também afeta o decaimento da concentração de peróxido de hidrogênio. Esta análise cinética é importante, pois estabelece a persistência do oxidante. A persistência do oxidante afeta a penetração do peróxido de hidrogênio na zona de tratamento alvo, pois a reação consumirá o oxidante à medida que ele é forçado a se afastar do ponto de injeção. Embora a química da depleção do peróxido de hidrogênio seja complexa, estudos focando a persistência do peróxido de hidrogênio em sistemas de meios porosos em batelada em geral descobriram que o comportamento de decomposição do oxidante se encaixa razoavelmente bem na cinética da pseudo-primeira ordem (BACIOCCHI et al., 2004; BARCELONA, 1991 ; BISSEY et al., 2006; CRIMI e SIEGRIST, 2006; MECOZZI et al., 2006; MILLER e VALENTINE, 1995; PETIGARA et al., 2002; WATTS et al., 1999).

Um teste do modelo desenvolvido na seção 2.4 foi realizado usando os parâmetros cinéticos obtidos experimentalmente. Isso serviu para comparar o uso da equação da conservação da espécie química quando a lei de velocidade experimental é inserida.

A Figura 44 ilustra a concentração de peróxido de hidrogênio em função do tempo e a comparação pelo modelo mostrado na seção 3.4.3.

Figura 44: Resultados para a decomposição do peróxido de hidrogênio: comparação entre o modelo proposto e os dados experimentais. $C_{H_2O_2}(\text{inicial}) = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em (A) e $C_{H_2O_2}(\text{inicial}) = 2,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em (B).



Fonte: Do autor.

Verifica-se que o decaimento da concentração de peróxido de hidrogênio é influenciado pela saturação. A diferença mais significativa é quando há excesso de fase líquida. Nesse caso, a inundação de rejeitos altera a ordem da reação e a relação linear entre concentração e tempo é obtida.

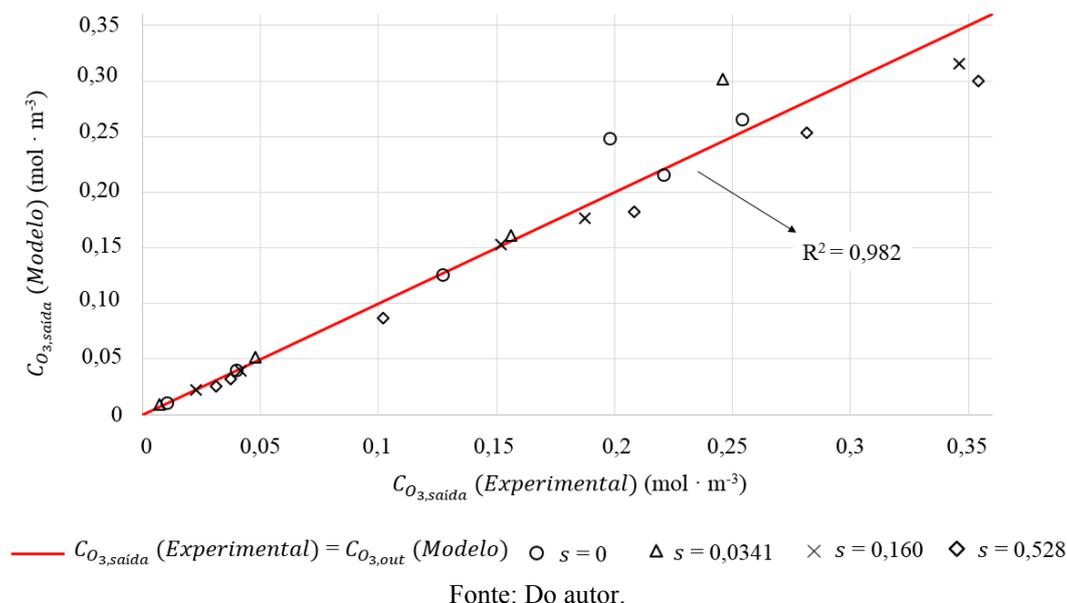
A abordagem experimental e de modelagem mostra boa compatibilidade do modelo frente aos dados experimentais com R^2 maior que 0,97 em todos os casos estudados. A estratégia de verificar o desempenho do modelo usando a lei de velocidade obtida experimentalmente credencia o uso do modelo para prever a propagação de peróxido de hidrogênio na subsuperfície. Quando o peróxido de hidrogênio é injetado na subsuperfície, ocorrem uma série de reações químicas simultâneas que resultam em catálise e decomposição do oxidante. Portanto, a estratégia deste trabalho foi acoplar a depleção de peróxido de hidrogênio em uma única taxa de reação. Estes ensaios cinéticos alimentaram o modelo para a

simulação da infiltração de peróxido de hidrogênio na subsuperfície de uma pilha de rejeito de mineração de carvão.

4.5 RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES: MODELO PARA O REATOR INTEGRAL

As leis de velocidade obtidas experimentalmente (seção 4.3), condições de contorno e parâmetros adotados (Tabela 8) foram usadas para um teste do modelo. A Figura 45 ilustra a concentração de ozônio na saída do reator integral ($C_{O_3,saída}$) fornecida pelo modelo e a comparação com os dados experimentais.

Figura 45: Comparação entre o modelo proposto e os dados experimentais para os ensaios com ozônio.

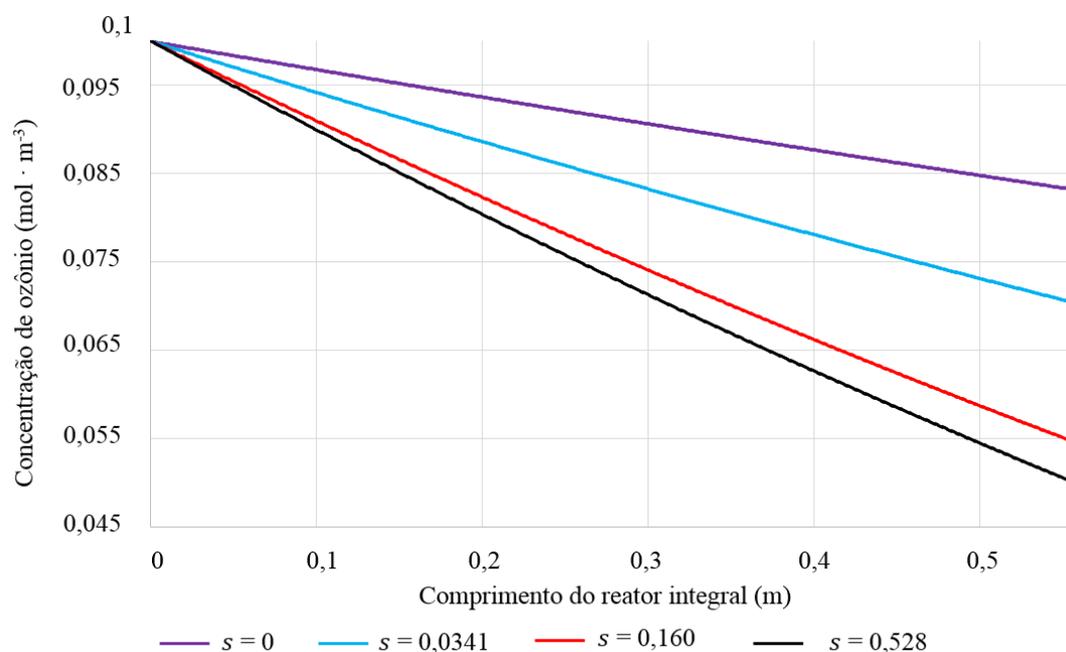


Observa-se que o modelo apresenta boa concordância com os dados experimentais, com $R^2 = 0,982$. Isso credencia o uso do modelo para prever a propagação do ozônio abaixo da superfície da pilha. Observa-se que o modelo se ajusta melhor aos dados experimentais quando $C_{O_3,saída}$ é pequeno. Isso é explicado porque, nesses casos, a taxa de fluxo de ozônio usada é pequena (tempo espacial grande). Comparativamente, quando a vazão é alta, as incertezas tendem a ser exacerbadas devido a problemas comuns na análise de reatores integrais, como a existência de caminhos preferenciais.

A Figura 46 ilustra o perfil da concentração de ozônio ao longo do reator, considerando o estado estacionário.

Figura 46: Perfil de concentração de ozônio no reator integral. Nesta demonstração:

$$C_{O_3,entrada} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ e } u_{entrada} = 0,4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}.$$



Fonte: Do autor.

Esse comportamento ocorre porque o ozônio é muito reativo e a coluna (reator integral) atua como um típico leito reacional. Essa característica sugere que existe um gradiente permanente de concentração de ozônio ao longo da coluna como consequência de uma demanda cinética persistente. Além disso, a influência da saturação é mostrada. Como as taxas cinéticas empregadas refletem o consumo de ozônio em diferentes níveis de umidade, então verifica-se que a presença de água leva a uma depleção maior de ozônio ao longo do reator.

A Tabela 8 ilustra os parâmetros adotados no modelo para cada simulação mostrada na Figura 46.

Tabela 8: Parâmetros usados na simulação.

s	K_p (m^2)	ε	D_f ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	Lei de velocidade ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$)
0	$2,1 \times 10^{-9}$	0,32	$1,44 \times 10^{-5}$	Equação 30
0,0341	$2,4 \times 10^{-9}$	0,30	$1,44 \times 10^{-5}$	Equação 31
0,16	$1,1 \times 10^{-9}$	0,28	$1,44 \times 10^{-5}$	Equação 32
0,528	$1,5 \times 10^{-9}$	0,31	$1,44 \times 10^{-5}$	Equação 33

Fonte: Do autor.

Os parâmetros mostrados na Tabela 8 foram obtidos experimentalmente, exceto o coeficiente de difusão, D_f . O mesmo valor foi utilizado em todas as simulações ($1,44 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) (MASSMAN, 1998). Uma grande faixa de valores para D_f foi testada, incluindo correções para meios porosos como o modelo Bruggemann e o modelo de Millington e Quirk. Observou-se que as simulações são inalteradas com D_f variando de 10^{-5} a $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Portanto, trata-se de um modelo dominado pela convecção, e o valor adotado foi adequado para representar os dados experimentais.

Estes ensaios cinéticos alimentaram o modelo para a simulação do alastramento do ozônio na subsuperfície de uma pilha de rejeito de mineração de carvão, que será mostrada na próxima seção.

4.6 RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES: MODELO PARA A PILHA PILOTO

Nesta parte do trabalho, foram realizados testes experimentais e de simulação com a pilha piloto ilustrada na Figura 20. Uma abordagem experimental foi realizada para a propagação de ozônio na subsuperfície, a partir da inserção através da sonda de injeção. Para propagação de peróxido de hidrogênio, a simulação foi realizada a partir da validação do modelo mostrado na seção 4.4. Nesta parte, a infiltração de um derramamento de peróxido de hidrogênio no topo da pilha é realizada.

4.6.1 Simulação da propagação do ozônio em pilha de rejeito de mineração de carvão

Para a propagação do ozônio, o teste experimental de validação do modelo foi realizado na pilha piloto sem umidade. Isso produz $s = 0$ e assim a depleção do ozônio pode ser descrita pela Equação 30. Os experimentos foram realizados nas pressões de 500, 600, 700 e 800 Pa, medidas no contorno de entrada. A Tabela 9 ilustra os parâmetros adotados.

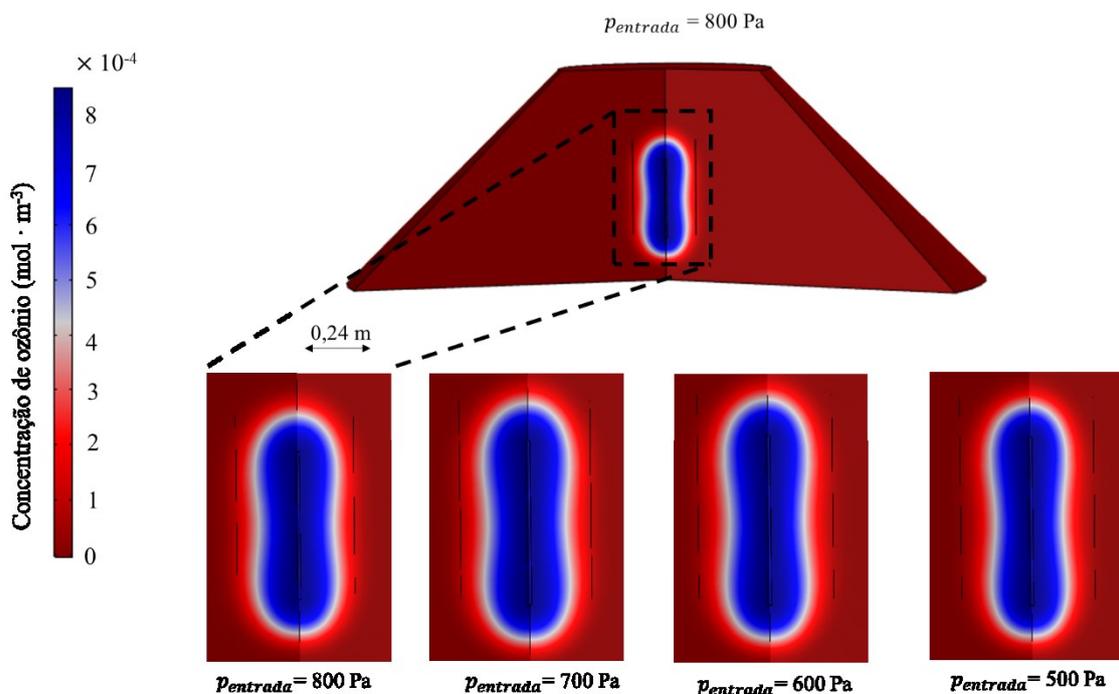
Tabela 9: Parâmetros (principais) utilizados nas simulações para a propagação do ozônio e do peróxido de hidrogênio na pilha piloto de rejeito de mineração de carvão.

Parâmetro	Valor/Expressão
Lei de Velocidade (R_{O_3})	$- 0,2669 \cdot C_{O_3}^{0,7899}$ ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$)
s	0
K_p	$7,65 \times 10^{-9} \text{ m}^2$
ε	0,3
D_f	$1,44 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (MASSMAN, 1998)
C_{O_3} (Tubo de injeção)	$8,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$
p_{entrada}	500,600,700 e 800 Pa

Fonte: Do autor.

A Figura 47 mostra a pluma de ozônio na pilha piloto submetida a diferentes pressões de injeção, após alcançado o regime estacionário.

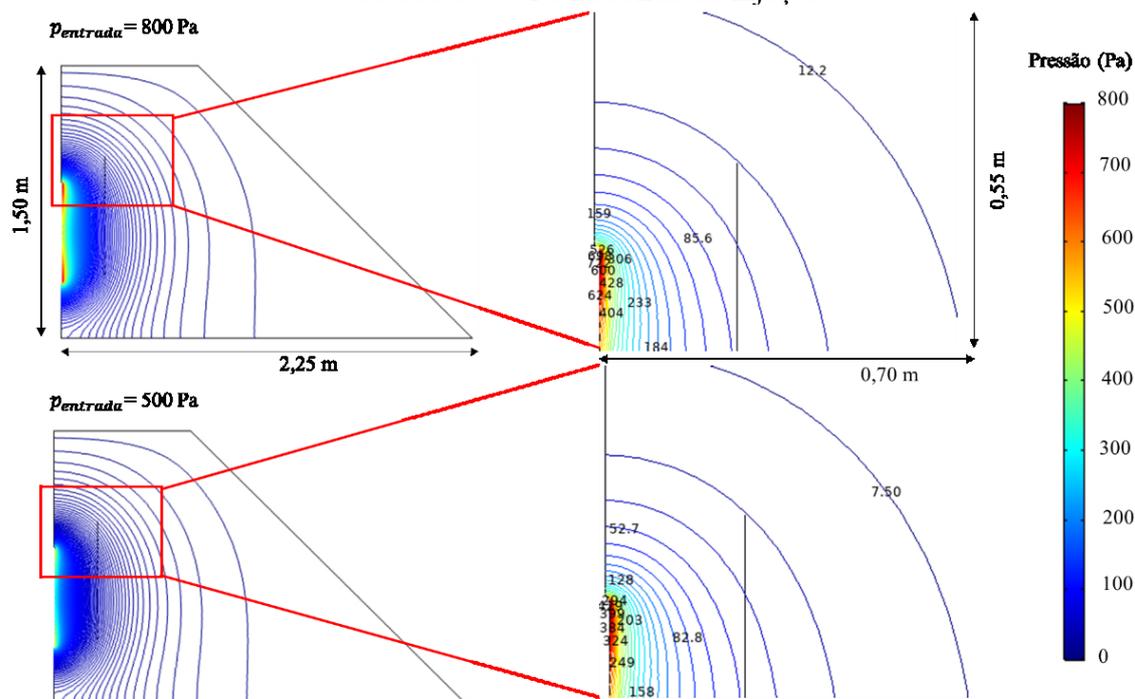
Figura 47: Propagação do ozônio em uma pilha-piloto de rejeito de mineração de carvão para diferentes pressões na sonda injeção.



Fonte: Do autor.

Verifica-se que a pressão é capaz de incrementar a propagação do ozônio na subsuperfície da pilha. Por essa razão a utilização de ar comprimido como forma de incrementar o alastramento de ozônio abaixo da superfície é comum. Uma situação que ocorre na prática é a variação da pressão do ar comprimido disponível, uma vez que o dispositivo de compressão pode sofrer alterações durante seu funcionamento. Outra situação onde a pressão pode variar está 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 Figura 48 ilustra as linhas de contorno para as pressões que foram avaliadas neste trabalho.

Figura 48: Demonstração das linhas de contorno para a distribuição da pressão no interior da pilha-piloto de rejeito de mineração de carvão. São mostradas as condições de aplicação de 800 e 500 Pa na sonda de injeção.



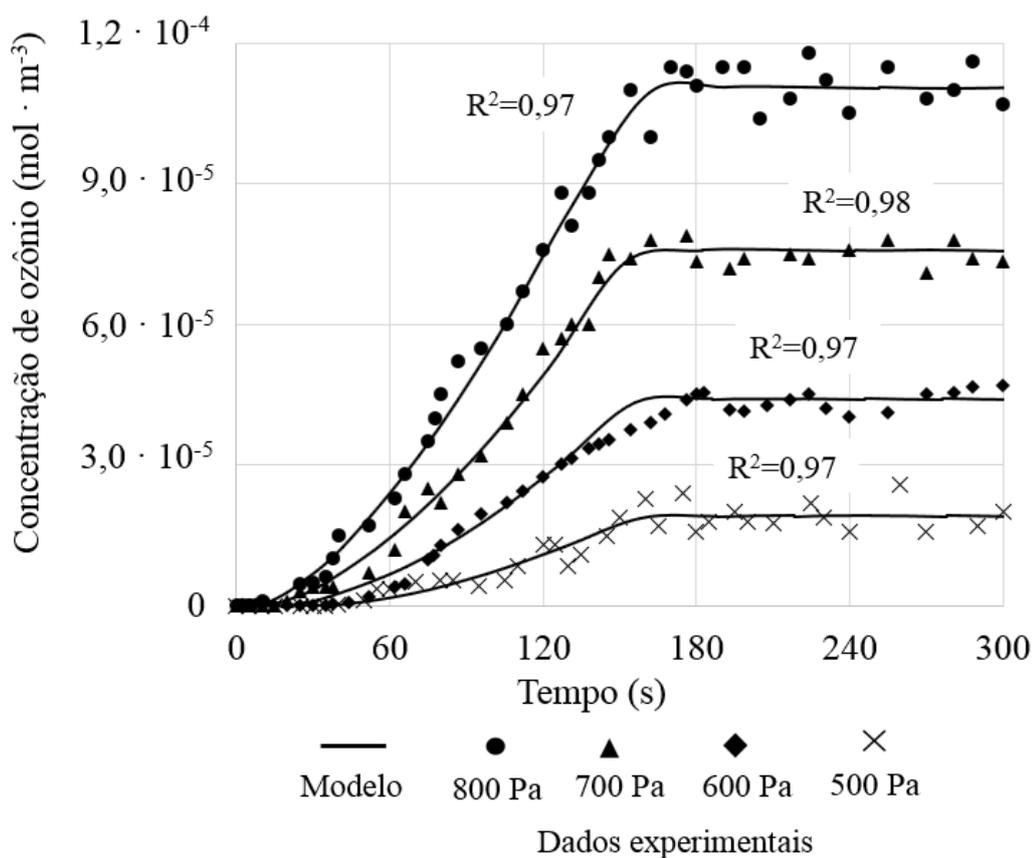
Fonte: Do autor.

A Figura 48 também mostra a influência da pressão no avanço do ozônio na pilha de rejeito de mineração de carvão. Claramente, um aumento na pressão do ar que carrega o oxidante causa a propagação de maiores concentrações de ozônio em maiores dimensões radiais. Isso afeta a distância efetiva de transporte, definida como a distância em que a concentração de oxidante atinge pelo menos 10% da concentração injetada. Foi observado uma relação linear entre pressão e distância efetiva de transporte. Um aumento de 60% na pressão faz com que a pluma de ozônio tenha uma distância de transporte efetiva aumentada em 30%.

Isso é razoável porque a pressão está relacionada à velocidade que o fluido escoar no meio poroso. Assim, aumentar o arraste com a pressão do ar diminui o tempo de contato do ozônio com a pilha de rejeito de mineração, causando uma redução no consumo de ozônio e aumentando sua concentração em distâncias maiores na pilha. Salienta-se que para tanto é necessário gerar quantidades maiores de ozônio para compensar a diluição provocada pelo ar de arraste. Assim a busca pela otimização do sistema de injeção de ozônio é beneficiada pelo estudo da propagação do ozônio na subsuperfície, mostrado neste trabalho.

A concentração de ozônio em função do tempo medida na fronteira de amostragem é ilustrada na Figura 49. Um comparativo dos dados experimentais com os resultados de simulação é realizado.

Figura 49: Concentração de ozônio em função do tempo na fronteira de amostragem: comparativo dos dados experimentais frente ao modelo.



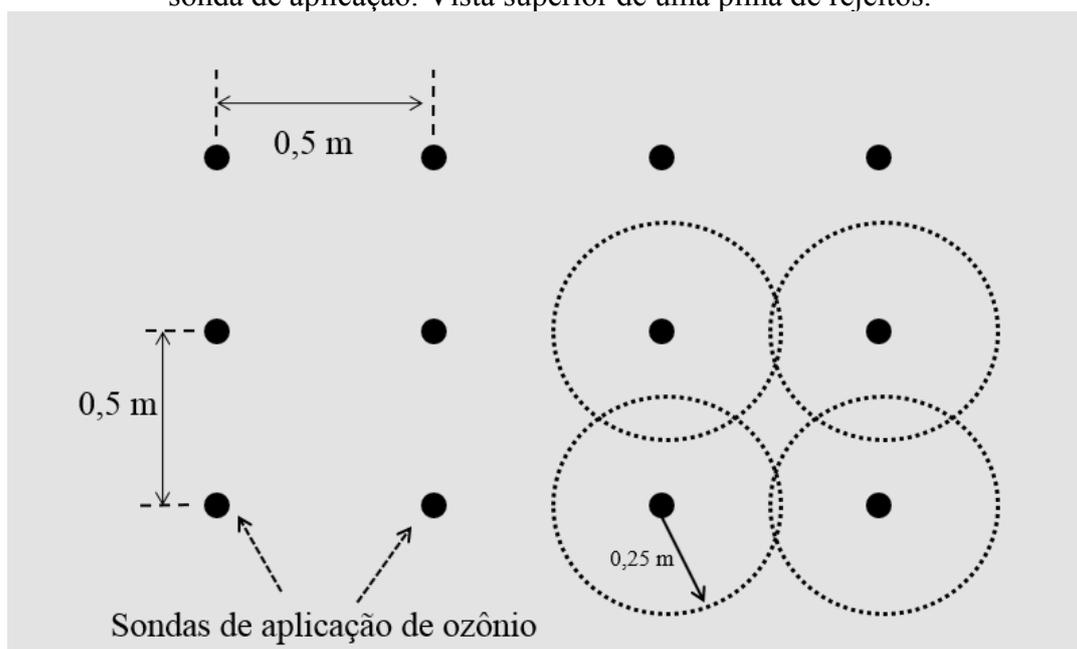
Fonte: Do autor.

A compatibilidade do modelo proposto frente aos resultados experimentais foi satisfatória para todas as pressões analisadas. Isto mostra que investigar a cinética reacional em escala de bancada para aplicar num modelo de maior escala é uma boa estratégia para caracterizar o alastramento do ozônio. As pequenas flutuações na concentração observadas na

Figura 49, podem estar associadas a pequenas variações de pressão na entrada ou a pequenas mudanças na concentração de ozônio fornecida pelo equipamento gerador, sujeito a oscilações na rede elétrica (como comentado anteriormente).

A Figura 50 ilustra uma proposta de espaçamento entre sondas considerando uma pressão de 800 Pa na sonda de injeção e concentração de ozônio na entrada de $8,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

Figura 50: Planejamento do espaçamento entre sondas supondo pressão de 800 Pa na sonda de aplicação. Vista superior de uma pilha de rejeitos.

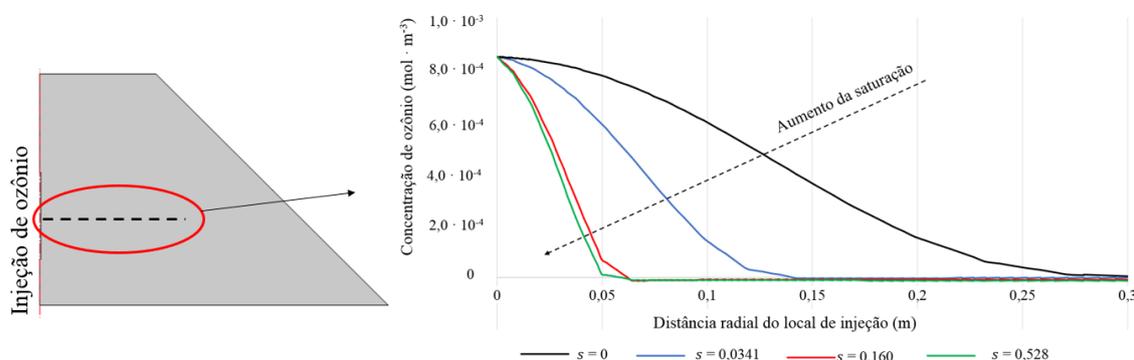


Fonte: Do autor.

Esta figura exemplifica a disposição das sondas em uma visão superior planejada. Neste caso, a disposição das sondas é de acordo com as condições de aplicação de ozônio estudadas neste trabalho. Assim, cada sonda de injeção é capaz de fornecer ozônio em quantidade significativa (no mínimo 10% da concentração injetada) a uma distância radial de 0,25 m. Então, tais sondas devem estar colocadas à máxima distância de 0,5 m entre si. Dessa maneira, a Figura 50 mostra que apenas uma pequena área não estaria sendo contemplada pela ação efetiva do ozônio. Salienta-se 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.

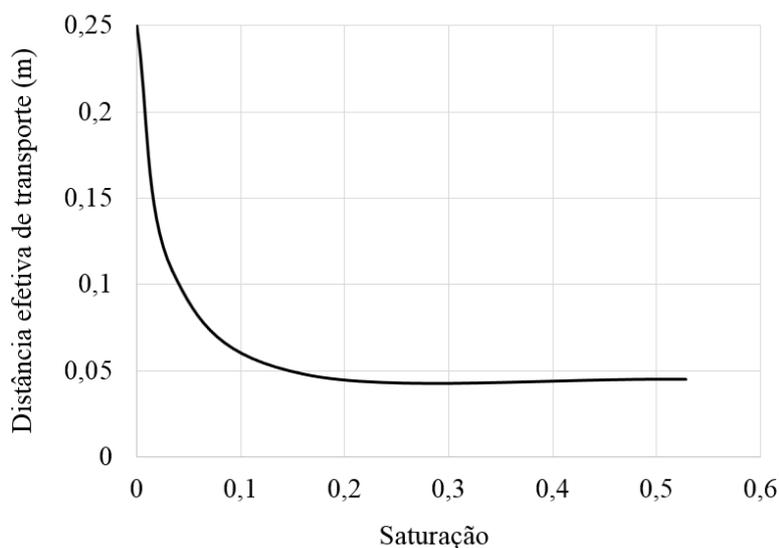
Outra abordagem deste trabalho foi relacionar a saturação da pilha com a propagação do ozônio. Como pilhas de rejeito estão sujeitas às intempéries, a saturação é variável. Uma análise da influência da saturação na distância efetiva de transporte é realizada nas Figuras 51 e 52.

Figura 51: Concentração de ozônio no regime estacionário em função da distância radial do local de injeção.



Fonte: Do autor.

Figura 52: Distância efetiva de transporte (definida como a distância em que a concentração de oxidante atinge pelo menos 10% da concentração injetada) em função da saturação.



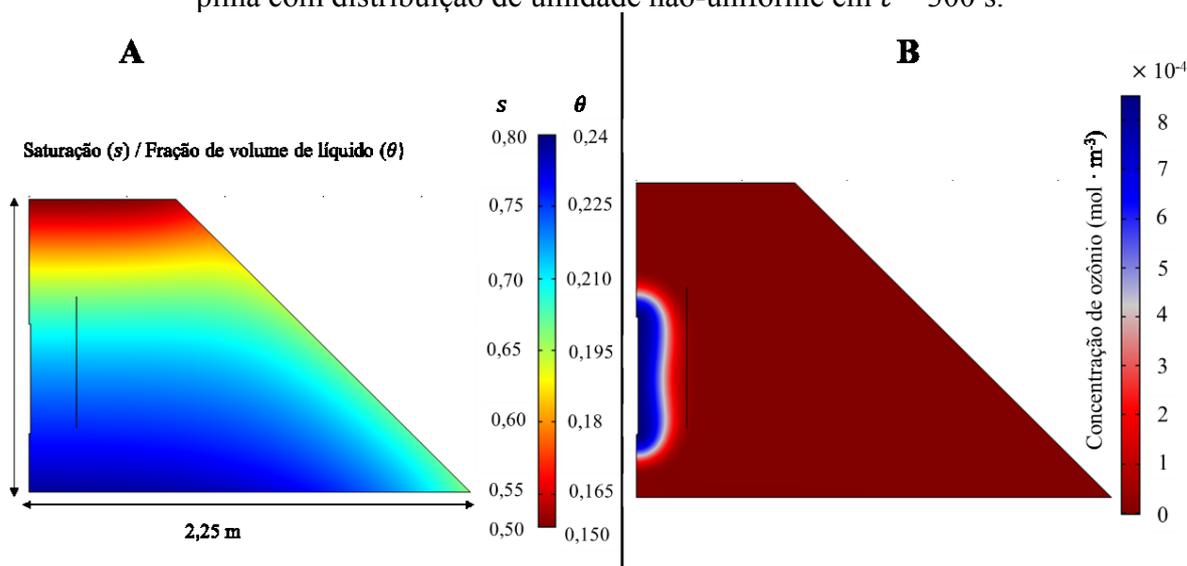
Fonte: Do autor.

A Figura 51 mostra a concentração de ozônio ao longo de uma linha perpendicular à sonda de injeção. Esta é a distância radial de transporte. Verifica-se que o alastramento de ozônio é substancialmente afetado pela presença de água na matriz porosa. Isto é explicado devido a uma maior taxa de consumo de ozônio quando a água está presente. Este comportamento fica ainda mais claro na Figura 52, onde a distância efetiva de transporte é afetada desde saturações baixas. O ozônio é extremamente reativo, e a presença de água pode contribuir para reações adversas com matéria orgânica, inorgânica, metais, etc. Essas reações são contabilizadas pela cinética reacional, obtida experimentalmente. Salienta-se que a saturação neste modelo é computada como diminuição na porosidade ($s = \theta/\varepsilon$) e o volume

reacional é o volume dos poros. Isto mostrou compatibilidade do modelo frente aos dados experimentais, denotando que a proposta estabelecida neste trabalho é válida e representa contribuição para sistemas de tratamento que utilizam a oxidação química *in situ* com ozônio.

A Figura 53 ilustra a abordagem para a propagação do ozônio na pilha-piloto com o perfil de umidade não-uniforme.

Figura 53: Saturação/fração de volume de líquido (A) e propagação do ozônio (B) para a pilha com distribuição de umidade não-uniforme em $t = 300$ s.



Fonte: Do autor.

A Figura 53 (A) mostra a saturação e a fração de volume de líquido da pilha-piloto em uma condição compatível com exposição à atmosfera. Na prática, a distribuição de umidade através de pilhas de rejeito não é uniforme. Assim, nesta simulação demonstra-se como a propagação do ozônio pode ser afetada pela saturação. Isto contribui para o entendimento do impacto que o teor de água presente na pilha causa no alastramento de ozônio. Neste caso a Figura 53 (B) mostra o alastramento para $p = 800$ Pa. Comparativamente ao ilustrado na Figura 47, a distância efetiva de transporte é reduzida em 80%. Esta resposta já é esperada pela análise da Figura 52, que mostrou a redução da propagação do ozônio desde uma pequena saturação. Isso demonstra a importância desta parte do trabalho. A contribuição relatada aqui serve como ferramenta para o dimensionamento do transporte de ozônio e auxilia no entendimento de seu alastramento na subsuperfície de pilhas de rejeito.

4.6.2 Simulação da aplicação de peróxido de hidrogênio em pilha de rejeito de mineração de carvão

Nesta parte do trabalho o derramamento de peróxido de hidrogênio no topo da pilha de rejeito de mineração de carvão foi avaliado. A taxa de consumo de peróxido de hidrogênio foi obtida experimentalmente e ainda definida como uma função da saturação da pilha (s), a partir da relação com a fração de volume de líquido (θ). A Tabela 10 apresenta os parâmetros adotados/medidos.

Tabela 10: Parâmetros (principais) utilizados nas simulações para a infiltração do peróxido de hidrogênio na pilha piloto de rejeito de mineração de carvão.

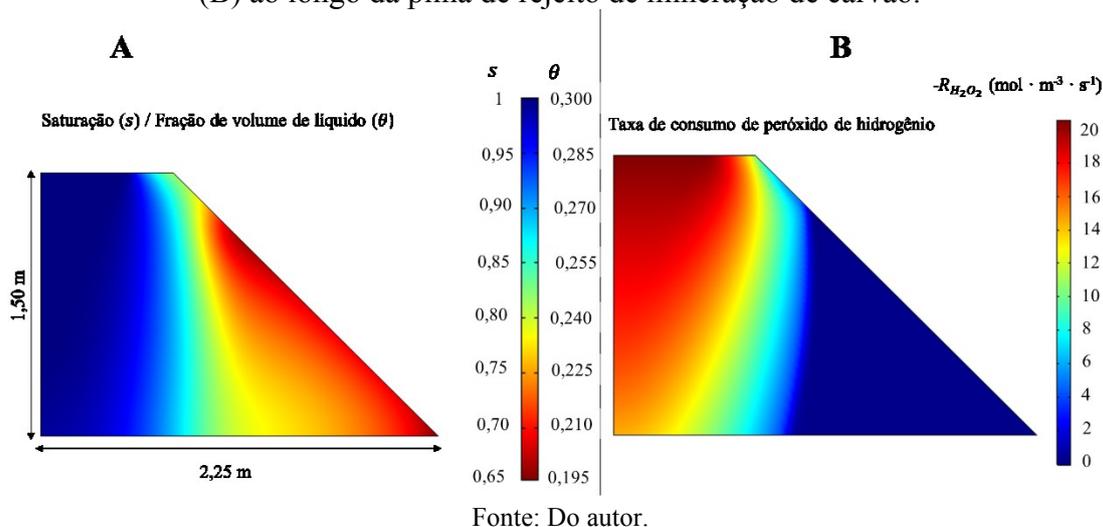
Parâmetro	Valor/Expressão
Velocidade específica de reação ($k_{H_2O_2}$)	$3,8 \times 10^{-3} \cdot s + 4,43 \times 10^{-3} \text{ (s}^{-1}\text{)}$
Permeabilidade (K_p)	$1,38 \times 10^{-9} \text{ m}^2$ (LAHMIRA e LEFEBVRE, 2015)
Fração de volume de líquido residual (θ_r)	0,06 (GERKE et al., 1998)
Porosidade (ϵ)	0,30
Coefficiente de difusão (D_l)	$1,30 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (STERN, 1955)
$C_{H_2O_2}$ (topo da pilha)	$2,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
Parâmetro de van Genuchten, α_{vg}	3 m^{-1} (FALA et al., 2013)
Parâmetro de van Genuchten, n	1,45 (FALA et al., 2013)
Parâmetro de van Genuchten, l	0,50 (FALA et al., 2013)
Coefficiente de armazenamento (S)	$3,651 \times 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$

Fonte: Do autor.

A velocidade específica de reação ($k_{H_2O_2}$) foi obtida a partir dos resultados experimentais mostrados na seção 4.4. Por meio da variação de saturação (s) e verificação do efeito que a umidade causa na constante de velocidade, foi estabelecido uma relação linear entre $k_{H_2O_2}$ e s . Isto permitiu contabilizar taxas reacionais diferentes distribuídas ao longo da pilha.

A Figura 54 mostra a saturação (A) e a taxa de consumo de peróxido de hidrogênio (B) na pilha piloto em $t = 400$ s para o caso estudado de raio de aplicação no topo de 0,50 m.

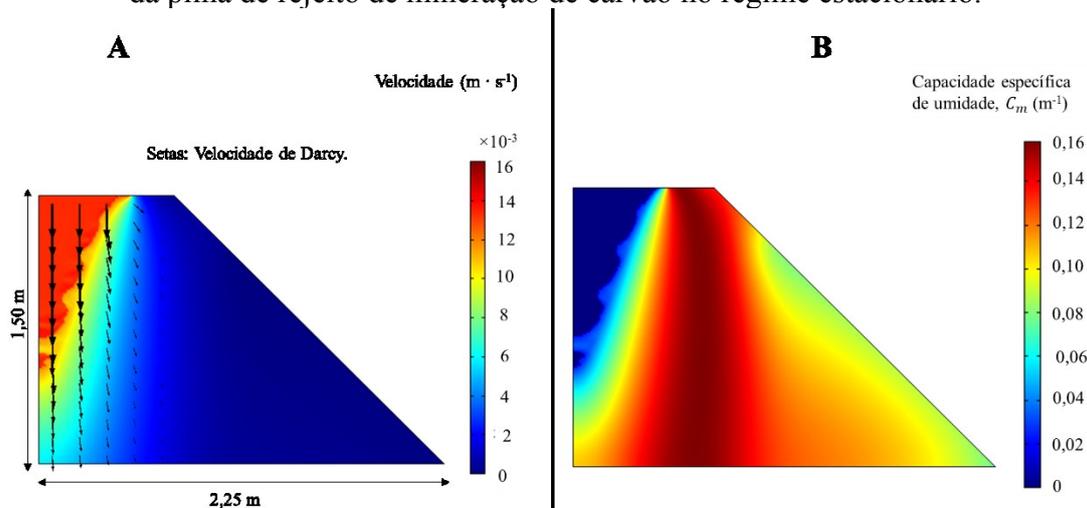
Figura 54: Saturação (s) (A) e taxa de consumo de peróxido de hidrogênio ($-R_{H_2O_2}$) (B) ao longo da pilha de rejeito de mineração de carvão.



Na Figura 54 (A) é ilustrada a saturação (s) e a fração de volume de líquido (θ). Ambos têm perfis análogos pois $s = \theta/\varepsilon$. Verifica-se que a saturação permanece máxima ($s = 1$ ou $\theta = 0,3$) na direção vertical ao local de aplicação (topo da pilha). À medida que a solução infiltra, a saturação diminui radialmente na pilha devido ao alastramento de líquido. Esta distribuição de saturação garantiu validade da taxa reacional, já que neste trabalho o consumo de peróxido de hidrogênio foi estabelecido com função da saturação. A velocidade reacional é mostrada na Figura 54 (B). Como observado experimentalmente, a taxa de desaparecimento de peróxido de hidrogênio é acentuada na região de maior saturação. Isso produz um consumo de peróxido de hidrogênio mais exacerbado no local de aplicação. Nesta região, o rejeito de mineração está sujeito à grande potencial de oxidação se comparado às demais regiões da pilha, como as laterais e fundo. Isso sugere que no local de aplicação (neste caso, o topo) tende a ocorrer maior extinção de sulfetos. Uma estratégia para maximizar a lixiviação de pirita do rejeito de mineração de carvão pode ser a remoção das camadas superiores das pilhas de rejeito para formar novas pilhas de “rejeito inerte”. Assim, o conteúdo de enxofre presente no interior das pilhas rejeito de mineração (originais) poderia ser atacado pela oxidação química *in situ*, após sucessivas aplicações de peróxido de hidrogênio.

A Figura 55 ilustra o campo de velocidade (A) e a capacidade específica de umidade (B) em $t = 400$ s para o caso estudado de raio de aplicação no topo de 0,50 m.

Figura 55: Velocidade de Darcy (A) e capacidade específica de umidade (B) ao longo da pilha de rejeito de mineração de carvão no regime estacionário.

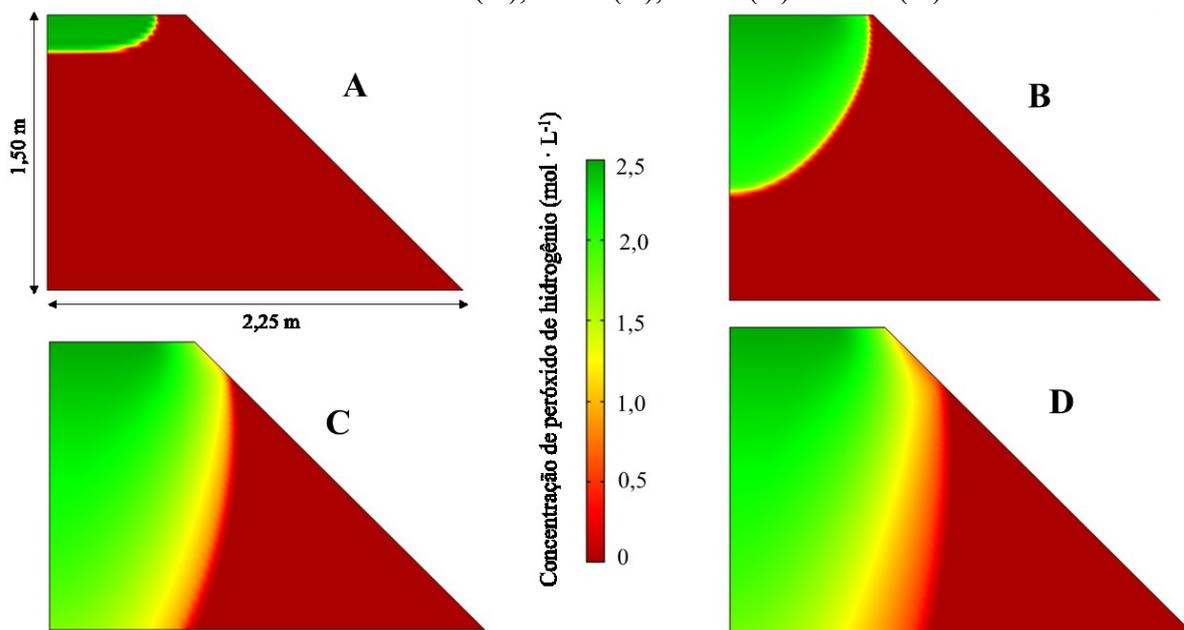


Fonte: Do autor.

No local de aplicação a velocidade de Darcy é $1,34 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. A percolação da solução de peróxido tem a velocidade reduzida ao longo da pilha de rejeito. Isso é explicado pela dissipação da energia cinética devido ao escoamento no meio poroso. Nas regiões onde a velocidade é relativamente alta, a capacidade específica de umidade é menor. A capacidade específica de umidade é definida como o volume de água liberado ou armazenado, por unidade de volume de zona vadosa, por unidade de mudança na cabeça de pressão (STEPHENS, 1996). Neste trabalho, esta propriedade foi avaliada por meio da relação proposta por van Genuchten (VAN GENUCHTEN, 1980), descrita na Equação 28.

A Figura 56 mostra a infiltração de peróxido de hidrogênio na pilha piloto em intervalos de tempo (instantes) de simulação, para o caso estudado de raio de aplicação no topo de 0,50 m.

Figura 56: Concentração de peróxido de hidrogênio na pilha piloto de rejeito de mineração de carvão em 30 s (A), 120 s (B), 300 s (C) e 400 s (D).



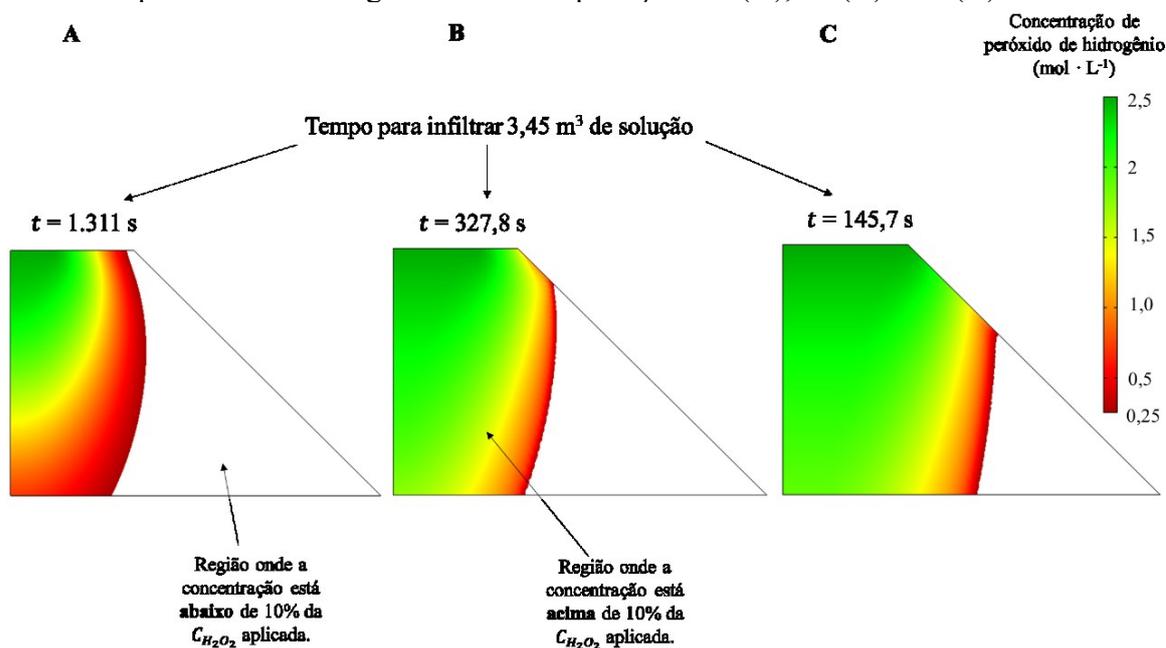
Fonte: Do autor.

Sob condições de campo, a mineralogia dos meios porosos e a área da superfície não podem ser controladas. Assim, o controle da persistência do oxidante na subsuperfície deve ser derivado da seleção cuidadosa e otimização de outros parâmetros, tais como a concentração do oxidante, pH e uso de auxiliares de estabilização.

No caso ilustrado na Figura 56 (raio de aplicação de 50 cm), a infiltração de peróxido de hidrogênio atinge o fundo da pilha com 204 s de aplicação. Isso corresponde a um volume de aplicação de $2,15 \text{ m}^3$. A pilha piloto tem volume de $11,5 \text{ m}^3$ e $\varepsilon = 0,3$. Assim, o volume dos poros é $3,45 \text{ m}^3$. Esta quantidade de solução ($3,45 \text{ m}^3$) é inserida até 327 s. Há, portanto, quantidade de peróxido de hidrogênio que atravessa a pilha de rejeitos e a deixa pelo fundo sem ter sido completamente consumido. Isto denota que a aplicação pode ser otimizada com o intuito de garantir aproveitamento do oxidante. Assim, as próximas discussões são acerca do volume efetivo de transporte e de estratégias de maximização do uso de oxidantes para incrementar a exposição da pilha à oxidação química *in situ*.

A Figura 57 ilustra um comparativo entre as abordagens de diferentes raios de aplicação de peróxido de hidrogênio. Para isso, são destacadas duas regiões com base na concentração efetiva de oxidante, definida como a quantidade de rejeito de mineração que fica em contato com pelo menos 10% da concentração máxima aplicada ($2,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Figura 57: Distância efetiva de transporte para uma aplicação de $3,45 \text{ m}^3$ de solução de peróxido de hidrogênio. Raio de aplicação: 25 (A), 50 (B) e 75 (C) cm.

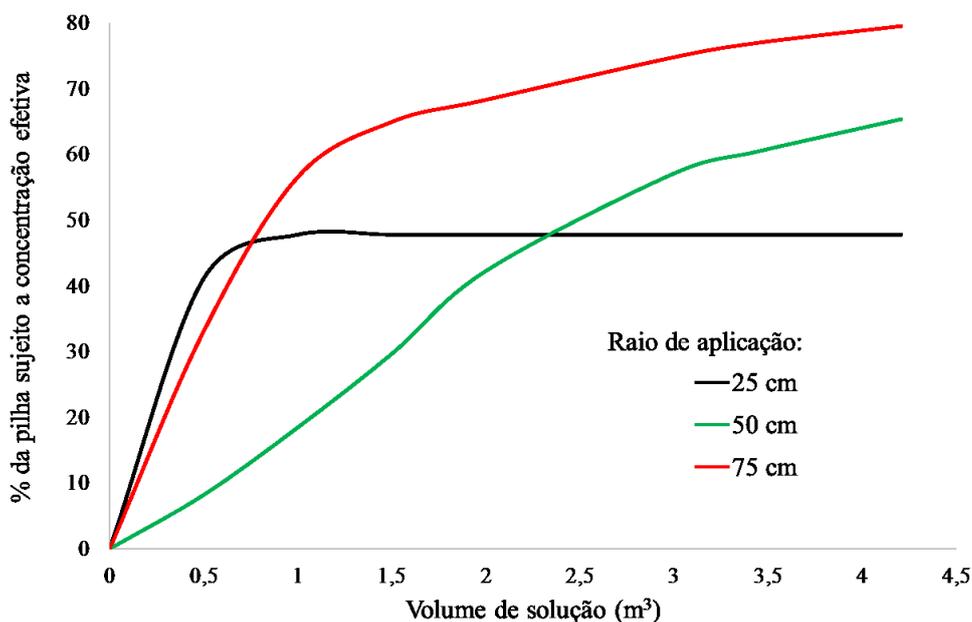


Fonte: Do autor.

A Figura 57 mostra um derramamento de $3,45 \text{ m}^3$ de solução de peróxido de hidrogênio. Este volume de solução é alcançado em tempos diferentes a depender do raio de aplicação. Uma inspeção na Figura 57 mostra que à medida que o raio de aplicação aumenta, a área da pilha de rejeitos atingida por uma concentração efetiva de oxidante tende a aumentar. Isso sugere que aplicação de peróxido de hidrogênio deve seguir uma rotina de espalhamento no topo da pilha em detrimento de uma aplicação pontual/localizada. Uma metodologia para aproveitamento da aplicação é apresentada na Figura 60.

A Figura 58 ilustra o percentual do volume da pilha de rejeito de mineração que fica exposto à concentração efetiva de oxidante como função do volume de solução de peróxido de hidrogênio aplicada.

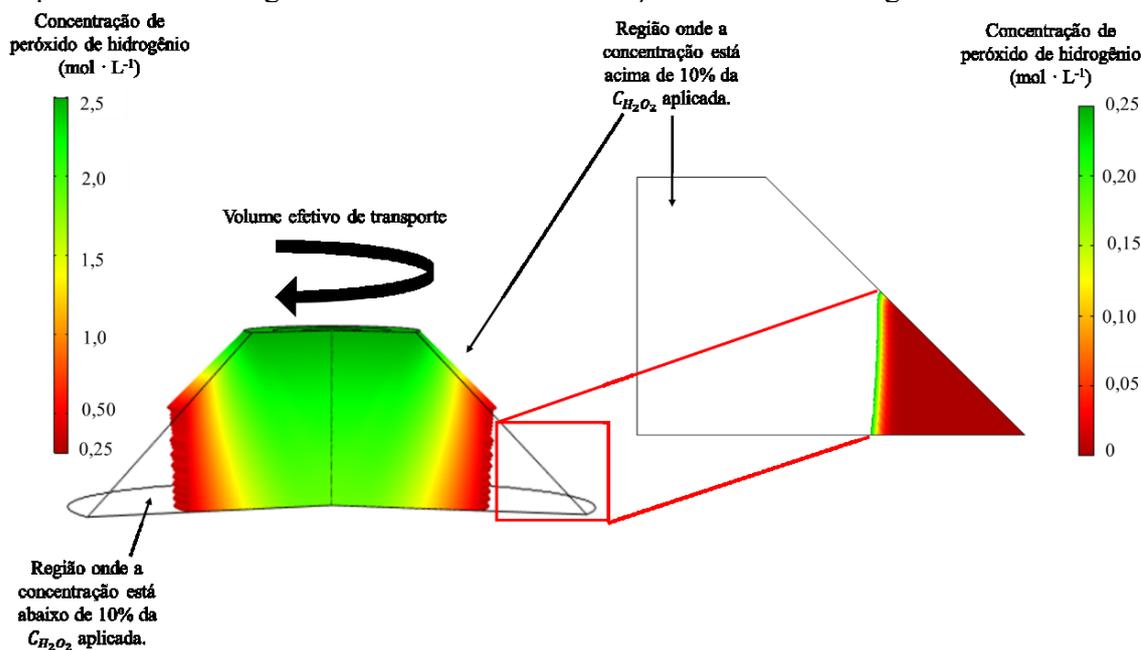
Figura 58: Percentual do volume da pilha exposto à concentração efetiva em função do volume de solução aplicado.



Fonte: Do autor.

Esta análise corrobora com a asserção de que o raio de aplicação de peróxido de hidrogênio influencia na distância efetiva de transporte. O volume efetivo (de transporte) máximo atingido neste comparativo é de 80% do volume total da pilha de rejeito de mineração. Isto quando o raio de aplicação é de 75 cm. Para ilustrar o volume onde a oxidação é efetiva, a Figura 59 mostra duas regiões de concentração: até 10% da concentração aplicada ($2,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) e abaixo de 10% da concentração aplicada. Nesta ilustração é mostrado o modelo considerando o raio de aplicação de peróxido de hidrogênio de 75 cm. O objetivo é ilustrar o volume efetivo de transporte, definido como a quantidade de rejeito de mineração que fica em contato com pelo menos 10% da concentração máxima aplicada ($2,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

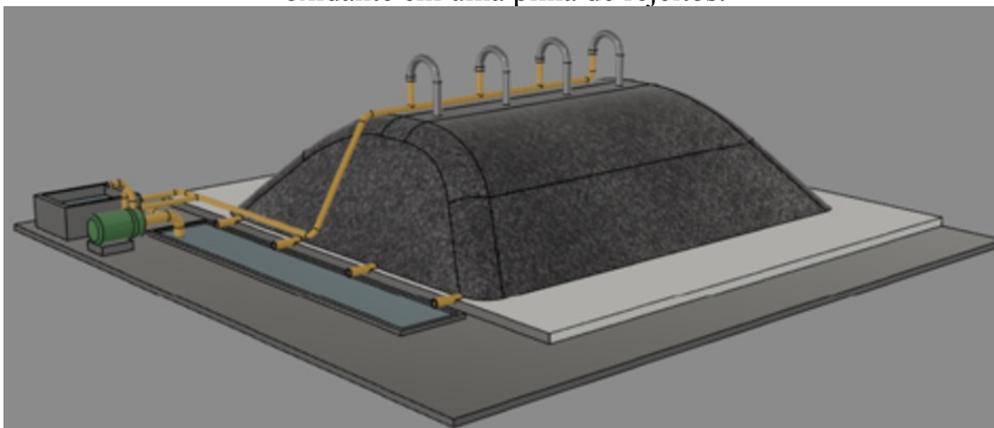
Figura 59: Volume da pilha piloto de rejeito de mineração de carvão onde o transporte de peróxido de hidrogênio é efetivo. Nesta ilustração é mostrado o regime estacionário.



Fonte: Do autor.

A Figura 59 mostra que a pluma de peróxido de hidrogênio atinge um volume efetivo de transporte que não corresponde ao volume total da pilha de rejeito de mineração de carvão. Assim, uma porção da pilha fica sujeita à uma ação oxidativa do peróxido de hidrogênio pouco efetiva. Isso torna imperativo que sejam adotadas estratégias de otimização da aplicação do oxidante para evitar desperdícios. Como comentado anteriormente, deve ocorrer maior extinção de sulfetos na porção superior da pilha. Uma sugestão pode ser o decapeamento da pilha de rejeitos para retirar a parte superior deste material. Outra possibilidade, para o aproveitamento do peróxido de hidrogênio pode ser a recirculação por meio de bombeamento. A instalação de um sistema de bombas na parte inferior da pilha pode ser uma alternativa para aumentar a quantidade de rejeito de mineração exposto à ação oxidante. Um esboço deste sistema é mostrado na Figura 60.

Figura 60: Ilustração de um sistema de recirculação para percolação da solução oxidante em uma pilha de rejeitos.

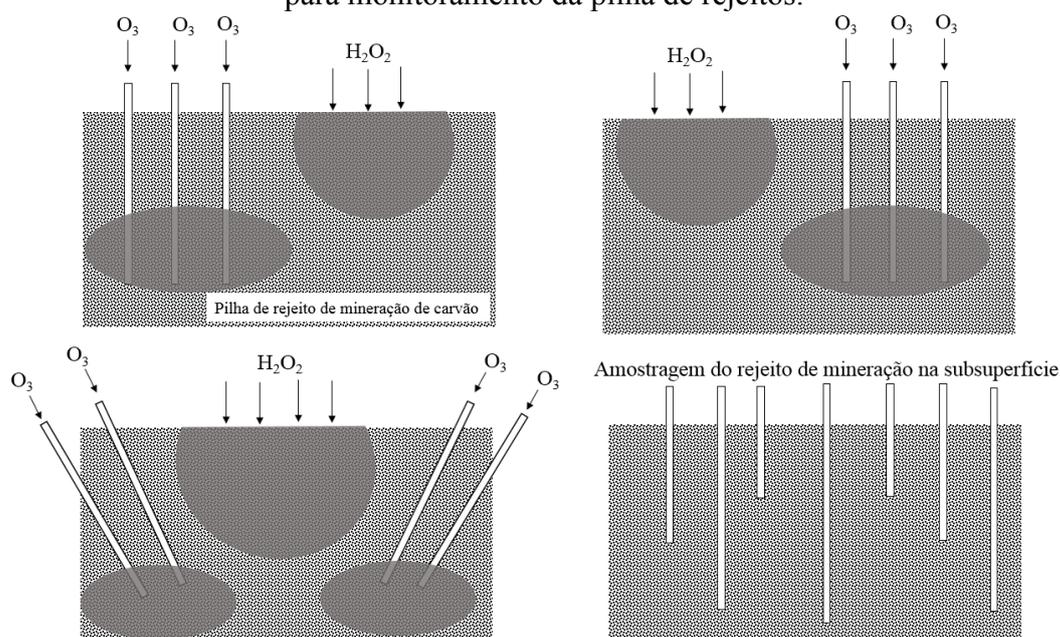


Fonte: Do autor.

Essa alternativa mostrada na Figura 60 é uma prática comum em atividades de hidromeração/lixiviação. Ela consiste em dispor a pilha de rejeito de mineração sobre uma camada impermeável para captação do líquido que percola a matriz porosa. A recirculação é realizada por meio do bombeamento do lixiviado.

Outra alternativa possível é o tratamento consorciado com ozônio. Isto é, nas regiões onde o peróxido de hidrogênio é deficitário, pode-se aplicar ozônio com sondas de injeção, como descrito na seção 4.6.1. A Figura 61 mostra algumas sugestões de aplicação em uma pilha de rejeito de mineração de carvão.

Figura 61: Propostas de aplicação de ozônio e peróxido de hidrogênio e amostragem para monitoramento da pilha de rejeitos.



Fonte: Do autor.

As propostas mostradas são versáteis. Sondas de injeção de ozônio podem ter suas posições alteradas, assim como a aplicação de peróxido de hidrogênio pode ocorrer em locais diferentes. Uma ação importante para verificar a estabilização da pilha de rejeitos pode ser sua amostragem e monitoramento do teor de enxofre presente ao longo do volume da pilha. Isto pode indicar onde a aplicação de oxidante está deficitária, contribuindo para uma melhora no processo de oxidação química *in situ*.

Os modelos mostrados neste trabalho contribuem para o entendimento da propagação de oxidantes na subsuperfície. Assim, a estratégia deste estudo mostra que as taxas cinéticas obtidas experimentalmente podem ser usadas para determinar a pluma de avanço do peróxido de hidrogênio e de ozônio na busca pela melhor forma de aplicação em escala de campo.

4.7 COMENTÁRIOS SOB A ÓTICA ECONÔMICA

A proposta apresentada neste trabalho, sob o ponto de vista econômico, pode ser analisada a partir do entendimento de custos envolvidos para implementação dos sistemas de tratamento. As doses dos oxidantes testados foram detalhadas na seção 3.3. Assim, a estimativa pode ser realizada a partir da relação massa de oxidante/massa de rejeito. O destaque é que o tratamento com ozônio, que é promissor, tem baixo custo de produção, uma vez que o insumo necessário é o ar atmosférico. O principal custo associado está no equipamento de geração de ozônio e manutenção. Além disso, energia elétrica é necessária, mas um sistema de geração de eletricidade por fontes alternativas (ex: eólica, solar) torna atrativo o uso de ozônio. Os requisitos para o dimensionamento do sistema de geração de ozônio podem ser estabelecidos a partir da dosagem mostrada neste trabalho. Salienta-se que o incremento na lixiviação de metais e enxofre que o ozônio irá produzir pode ainda ser potencializado pelo intemperismo. Além disso, o aumento na concentração de metais na drenagem ácida formada pode viabilizar processos de extração de metais de alto valor, desde que estejam presentes no rejeito de mineração. Isso pode viabilizar economicamente a injeção de oxidantes na subsuperfície de pilhas de rejeito.

A alternativa de associar a aplicação de ozônio com peróxido de hidrogênio pode reduzir a demanda de ozônio, no entanto sugere-se que as estimativas de custo devam ser planejadas levando em conta que o peróxido de hidrogênio é um insumo de custo variável, a depender da qualidade/pureza desejada. Uma indicação que este estudo faz, é de que o teor de enxofre presente no interior das pilhas de rejeito deve ser monitorado ao longo do tempo de

aplicação dos oxidantes. Isso irá estabelecer o desempenho do tratamento e evitará desperdícios de oxidante.

Um avanço para análise de custos que o presente trabalho traz é o estudo incremental na análise do raio de influência da pluma de oxidante. A distância efetiva de transporte pode ser determinada a partir da abordagem de ensaios cinéticos e de modelagem. Isso representa significativa contribuição para delimitar áreas de tratamento e estabelecer dosagens de aplicação.

5 CONCLUSÕES

O experimento com lisímetros mostrou que a estratégia de oxidação química *in situ* do rejeito de mineração de carvão utilizando ozônio potencializa a lixiviação de metais, causa queda de pH e aumento de potencial de redução (Eh) do líquido que percola o rejeito. Estas características associadas à condutividade e acidez elevadas são indicativos de um incremento substancial na geração de DAM. Além disso, os microrganismos redutores de sulfato têm baixa sobrevivência no rejeito de mineração, sugerindo que a interrupção da geração de DAM por meio da fixação do enxofre via microbiológica é um grande desafio. O tratamento concomitante de microrganismos oxidantes de ferro e ozônio mostrou que ocorre uma redução proeminente dos MOF's. Isso corrobora com o caráter antimicrobiano do ozônio e mostra que o tratamento simultâneo de microrganismos e oxidante (ozônio) não é vantajoso.

O estudo com colunas de lixiviação mostra que o uso de ozônio e peróxido de hidrogênio é uma nova estratégia para a extinção do teor de enxofre em rejeitos de mineração de carvão. No grupo onde o ozônio foi aplicado, houve redução de 60% de SO₃ (composição química - FRX), enquanto que no grupo controle houve redução de 20%. Além disso, o tratamento proposto mostrou que a aplicação de oxidantes aumenta a geração de DAM. Por exemplo, a sinergia dos oxidantes se destaca por produzir um aumento de 57 vezes na concentração de metais (no lixiviado) em comparação ao controle.

O encerramento da aplicação de oxidantes mostra que o rejeito de mineração de carvão que foi submetido à oxidação produz um lixiviado com baixa ecotoxicidade, associado à um menor teor pirítico. A consequência é uma baixa concentração de metais no lixiviado. Isto denota que a proposta do estudo é efetiva, e a aceleração da geração da DAM por oxidação química *in situ* é uma estratégia que pode reduzir/extinguir a formação deste efluente ácido.

A modelagem e experimentação do processo de oxidação química *in situ* mostraram que o nível de saturação do rejeito de mineração afeta o transporte de oxidantes na subsuperfície da pilha de rejeitos. As leis de velocidade obtidas, juntamente com o modelo proposto, contribuem para o entendimento da propagação de oxidantes. Isto tem relevante importância para a eficácia do esquema de aplicação de oxidantes no meio poroso que está sob tratamento, além de contribuir para o dimensionamento dos sistemas de geração de ozônio e aplicação de peróxido de hidrogênio. Por exemplo, no caso da aplicação de ozônio, a distância efetiva de transporte foi de 0,25 m para uma pilha com $s = 0$. Assim, a disposição das sondas de injeção pode ser estabelecida, e um distanciamento máximo entre as sondas de 0,5 m é sugerido. Para a aplicação de peróxido de hidrogênio foi encontrado que o volume de transporte efetivo

máximo atingido representa 80% do volume total da pilha de rejeito de mineração de carvão. Isso contribui para a elaboração de estratégias de infiltração do oxidante na subsuperfície e auxilia em planos de decapeamento de pilhas de rejeito para remoção de camadas oxidadas.

Este trabalho representa um avanço na busca pela mitigação de um dos maiores problemas ambientais associados à atividade de mineração. O entendimento sobre o alastramento de oxidantes químicos na subsuperfície de pilhas de rejeito de mineração é incrementado. A proposta de acelerar a formação de DAM para sua extinção é uma nova solução no desafio de estabilizar pilhas de rejeito.

REFERÊNCIAS

ABNT. NBR 12713:2016 Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda - Método de ensaio com *Daphnia spp* (Crustacea, Cladocera), 2016.

ADAMS A, RAMAN A, HODGKINS D.. How do the plants used in phytoremediation in constructed wetlands, a sustainable remediation strategy, perform in heavy-metal-contaminated mine sites? **Water Environ J** 27:373-386, 2013. <https://doi.org/10.1111/j.1747-6593.2012.00357.x>

AHMARI, S., ZHANG, L.. Production of eco-friendly bricks from copper mine tailings through geopolymerization. **Construct. Build. Mater.** 29, 323-331, 2012.

AKCIL A, KOLDAS S.. Acid mine drainage (AMD): causes, treatment and case studies. **J Clean Prod** 14:1139-1145, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2004.09.006>

ALAKANGAS, L., ANDERSSON, E., MUELLER, S.. Neutralization/prevention of acid rock drainage using mixtures of alkaline by-products and sulfidic mine wastes. **Environ. Sci. Pollut. Res.** 20, 7907-7916, 2013.

AMARAL FILHO, Juarez R. do et al. Caracterização de um depósito de rejeitos para o gerenciamento integrado dos resíduos de mineração na região carbonífera de Santa Catarina, Brasil. **Rem: Revista Escola de Minas**, [s.l.], v. 66, n. 3, p.347-353, set. 2013. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0370-44672013000300012>.

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.

AMIRA P387A. Prediction and Kinetic Control of Acid Mine Drainage. ARD Test Handbook, 2002.

ANDRADE PCC, DA LUZ JAM, CAMPOS AS, DE LIMA HM.. Cumulative impact assessment on air quality from multiple open pit mines. **Clean Technol Environ Policy** 18:483-492, 2016. <https://doi.org/10.1007/s10098-015-1027-5>

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

AUBERTIN M, BUSSIÈRE B, PABST T et al. Review of the reclamation techniques for acid-generating mine wastes upon closure of disposal sites. **Geotech Spec Publ** 270:343-358, 2016.

AURIAULT, J.-L. On the Domain of Validity of Brinkman's Equation. **Transport in Porous Media**, v. 79, n. 2, p. 215-223, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11242-008-9308-7>>.

BACIOCCHI R, BONI MR, D'APRILE LD.. Application of H₂O₂ lifetime as an indicator of TCE Fenton-like oxidation in soils. **J Hazard Mater** 107:97-102, 2004.

BAKER-AUSTIN, C., DOPSON, M.. Life in acid: pH homeostasis in acidophiles. **Trends Microbiol.** 15 (4), 165-171, 2007.

BANKS D, YOUNGER PL, ARNESEN R-T et al. Mine-water chemistry: the good, the bad and the ugly. **Environ Geol** 32:157-174, 1997. <https://doi.org/10.1007/s002540050204>

BARBOUR, M.T., J. GERRITSEN, B.D. SNYDER, AND J.B. STRIBLING. Rapid Bioassessment Protocols for Use in Streams and Wadeable Rivers: Periphyton, Benthic Macroinvertebrates and Fish, Second Edition. EPA 841-B-99-002. U.S. Environmental Protection Agency; Office of Water; Washington, D.C., 1999.

BARCELONA, M. J. Oxidation-Reduction Capacities of Aquifer Solids. , v. 25, n. 9, p. 1565–1572, 1991.

BASS-BECKING, L.G.M., KAPLAN, L.R., MOORE, D.. Limits of the Natural Environment in Terms of pH and Oxidation-Reduction Potentials. **Journal of Geology**, v.68, p. 243-283, 1960.

BAUDO, R., BELTRAMI, M., ROSSI, D. *In situ* tests to assess the potential of aquatic sediments. **Aquatic Ecosystem Health and Management**. V.2, 1999. p. 361-365.

BEAR, Jacob. **Dynamics of Fluids in Porous Media**. New York: American Elsevier Publishing Company, 1972. 764 p.

BEAR, Jacob. **Hydraulics of Groundwater**. New York: Mcgraw-hill, 1979. 592 p.

BEJAN D, BUNCE NJ.. Acid mine drainage: electrochemical approaches to prevention and remediation of acidity and toxic metals. **J Appl Electrochem** 45:1239-1254, 2015. <https://doi.org/10.1007/s10800-015-0884-2>

BELLALOU, A., CHTAINI, A., BALLIVY, G., NARASIAH, S.. Laboratory investigation of the control of acid mine drainage using alkaline paper mill waste. **Water Air Soil Pollut.** 111, 57-73, 1999.

BENJAMIN G. PETRI, RICHARD J. WATTS, AMY L. TEEL, SCOTT G. HULING, and RICHARD A. BROWN.. *In Situ* Chemical Oxidation for Groundwater Remediation. 1a ed. New York. Chapter 2, Principles Of Isco Related Subsurface Transport And Modeling, p. 33-88, 2011.

BILGIN M, TULUN S.. Removal of heavy metals (Cu, Cd and Zn) from contaminated soils using EDTA and FeCl₃. **Glob Nest J** 18:98-107, 2016.

BISSEY, L. L.; SMITH, J. L.; WATTS, R. J. Soil organic matter – hydrogen peroxide dynamics in the treatment of contaminated soils and groundwater using catalyzed H₂O₂ propagations (modified Fenton ' s reagent). , v. 40, p. 2477–2484, 2006.

BLOWES, D.W., REARDON, E.J., JAMBOR, J.L., CHERRY, A.. The formation and potential importance of cemented layers in inactive sulphide mine tailings. **Geochem. Cosmochim. Acta** 55, 965-978, 1991.

BORTOLOTTI, T. et al. Evaluation of toxic and genotoxic potential of a wet gas scrubber effluent obtained from wooden-based biomass furnaces: A case study in the red ceramic industry in southern Brazil. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 143, n. May, p. 259-265, 2017.

BORTOLOTTI, T., BERTOLDO, J.B., SILVEIRA, F.Z. D., DEFAVERI, T.M., SILVANO, J., PICH, C.T.. Evaluation of the toxic and genotoxic potential of landfill leachates using bioassays. **Environ. Toxicol. Pharmacol.** 28, 288–293, 2009.

BORTOLOTTI, T.; CÉLIO, A.; ANA, S.; OSOWSKI, K. Ecotoxicology and Environmental Safety Evaluation of toxic and genotoxic potential of a wet gas scrubber effluent obtained from wooden-based biomass furnaces : A case study in the red ceramic industry in southern Brazil. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 143, n. October 2016, p. 259–265, 2017. Elsevier Inc. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.05.033>

BUSSIÈRE, B., BENZAAZOUA, M., AUBERTIN, M., MBONIMPA, M.. A laboratory study of covers made of low-sulphide tailings to prevent acid mine drainage. **Environ. Geol.** 45, 609-622, 2004.

BUTLIN, K. R.; ADAMS, M. E.; THOMAS, M. The Isolation and Cultivation of Sulphate-Reducing Bacteria. **Journal of general microbiology**, v. 3, n. 1, p. 46–59, jan. 1949.

CAMESELLE C, PENA A.. Enhanced electromigration and electro-osmosis for the remediation of an agricultural soil contaminated with multiple heavy metals. **Process Saf Environ Prot** 104:209-217, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.09.002>

CAMESELLE C, REDDY KR.. Development and enhancement of electro-osmotic flow for the removal of contaminants from soils. **Electrochim Acta** 86:10-22, 2012.

CAMESELLE C.. Enhancement of electro-osmotic flow during the electrokinetic treatment of a contaminated soil. **Electrochim Acta** 181:31-38, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.191>

CARMAN, P. C. Fluid flow through granular beds. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 75, p. S32–S48, 1997. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263876297800032>

ÇELİK, O., ELBEYLI, I.Y., PISKIN, S.. Utilization of gold tailings as an additive in Portland cement. **Waste Manag. Res.** 24 (3), 215-224, 2006.

CHARLES, J.; SANCEY, B.; MORIN-CRINI, N.; et al. Evaluation of the phytotoxicity of polycontaminated industrial effluents using the lettuce plant (*Lactuca sativa*) as a bioindicator. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 74, n. 7, p. 2057–2064, 2011. Netherlands.

CHOI H, LIM H-N, KIM J, HWANG T-M, KANG J-W. Transport characteristics of gas phase ozone in unsaturated porous media for in-situ chemical oxidation. **J Contam Hydrol** 57:81-98. 2002.

CHOI, Y.W., KIM, Y.J., CHOI, O., LEE, K.M., LACHEMI, M.. Utilization of tailings from tungsten mine waste as a substitution material for cement. **Construct. Build. Mater.** 23, 2481-2486, 2009.

CHTAINI, A., BELLALLOUI, A., BALLIVY, G., NARASIAH, S.. Field investigation of controlling acid mine drainage using alkaline paper mill waste. **Water Air Soil Pollut.** 125, 357-374, 2001.

CLEMENT TP, JOHNSON CD, SUN Y, KLECKA GM, BARTLETT C.. Natural attenuation of chlorinated solvent compounds: Model development and field-scale application. **J Contam Hydrol** 42:113-140, 2000.

CRIMI, M. L.; SIEGRIST, R. L. Factors Affecting Effectiveness and Efficiency of DNAPL Destruction Using Potassium Permanganate and Catalyzed Hydrogen Peroxide. v. 131, n. 12, p. 1724–1732, 2006.

DAVIES M, FIGUEROA L, WILDEMAN T, BUCKNAM C.. The oxidative precipitation of thallium at alkaline pH for treatment of mining influenced water. **Mine Water Environ** 35:77-85, 2016. <https://doi.org/10.1007/s10230-015-0349-1>

DE LAAT J, GALLARD H.. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: Mechanism and kinetic modeling. **Environ Sci Technol** 33:2726-2732, 1999.

DEMERS, I., BUSSIERE, B., BENZAAZOUA, M., MBONIMPA, M., BLIER, A.. Column test investigation on the performance of monolayer covers made of desulphurized tailings to prevent acid mine drainage. **Miner. Eng.** 21, 317-329, 2008.

DEMERS, I., MBONIMPA, M., BENZAAZOUA, M., BOUDA, M., AWOH, S., LORTIE, S., GAGNON, M.. Use of acid mine drainage treatment sludge by combination with a natural soil as an oxygen barrier cover for mine waste reclamation: laboratory column tests and intermediate scale field tests. **Miner. Eng.** 107,43-52, 2017.

DERMONT G, BERGERON M, MERCIER G, RICHER-LAFLÈCHE M.. Soil washing for metal removal: a review of physical/chemical technologies and field applications. **J Hazard Mater** 152:1-31, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.043>

DOLD, Bernhard. Acid rock drainage prediction: a critical review. **Journal Of Geochemical Exploration**, [S.L.], v. 172, p. 120-132, jan. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.09.014>.

DOLD, B. Evolution of Acid Mine Drainage Formation in Sulphidic Mine Tailings. **Minerals**, v. 4, n. 3, p. 621–641, 2014.

DOLD B, FONTBOTÉ L.. A mineralogical and geochemical study of element mobility in sulfide mine tailings of Fe oxide Cu-Au deposits from the Punta del Cobre belt, northern Chile. **Chem Geol** 189:135-163, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00044-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00044-X)

DOLEY D, AUDET P.. Adopting novel ecosystems as suitable rehabilitation alternatives for former mine sites. **Ecol Process** 2:22, 2013. <https://doi.org/10.1186/2192-1709-2-22>

DOLLA, A., M. FOURNIER, et al. Oxygen defense in sulfate-reducing bacteria. **Journal of Biotechnology** 126(1): 87-100, 2006.

DOMINGUES, M. R., E. M. MORAES, et al.. Analysis of microbial community in biofilms and planktonic cells of anaerobic thermophilic reactors. **Brazilian Archives of Biology and Technology** 49: 1-9, 2006.

DORAISWAMY, L. K.; TAJBL, D. G. LABORATORY CATALYTIC REACTORS. **Catalysis Reviews**, v. 10, n. 1, p. 177–219, 1974. Taylor & Francis. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/01614947408079629>

DOYE, I., DUCHESNE, J.. Neutralisation of acid mine drainage with alkaline industrial residues: laboratory investigation using batch-leaching tests. **Appl. Geochem.** 18, 1197-1213, 2003.

EDRAKI M, BAUMGARTL T, MANLAPIG E ET AL. Designing mine tailings for better environmental, social and economic outcomes: a review of alternative approaches. **J Clean Prod** 84:411-420, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.04.079>

ELSGAARD, L., D. PRIEUR, et al. Thermophilic Sulfate Reduction in Hydrothermal Sediment of Lake Tanganyika, East-Africa. **Applied and Environmental Microbiology** 60(5): 1473-1480, 1994.

EVANGELOU, V.P.. Pyrite Oxidation and its Control. CRC Press, Boca Raton, FL,1995

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.

FALA, O. et al. A numerical modelling approach to assess long-term unsaturated flow and geochemical transport in a waste rock pile. **International Journal of Mining, Reclamation and Environment**, v. 27, n. 1, p. 38–55, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/17480930.2011.644473>>.

FERNÁNDEZ-CALIANI JC, BARBA-BRIOSO C, GONZÁLEZ I, GALÁN E.. Heavy metal pollution in soils around the abandoned mine sites of the Iberian Pyrite Belt (Southwest Spain). **Water Air Soil Pollut** 200:211-226, 2009. <https://doi.org/10.1007/s11270-008-9905-7>

FISKESJO, G.. The Allium test as a standard in environmental monitoring. **Hereditas** 102, 99–112, 1985.

FISKESJO, G. The Allium test--an alternative in environmental studies: the relative toxicity of metal ions. **Mutation research**, v. 197, n. 2, p. 243–260, 1988. Netherlands.

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.

FREEZE, R. A. Three-Dimensional, Transient, Saturated-Unsaturated Flow in a Groundwater Basin. **Water Resources Research**, v. 7, n. 2, p. 347–366, 1971. Disponível em: <<https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/WR007i002p00347>>.

FRY, N. K., J. K. FREDRICKSON, et al.. Population structure of microbial communities associated with two deep, anaerobic, alkaline aquifers. **Applied and Environmental Microbiology** 63(4): 1498-1504, 1997.

FU F, WANG Q.. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. **J Environ Manage** 92:407-418, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>

FURMAN O, LAINE DF, BLUMENFELD A, TEEL AL, SHIMIZU K, CHENG IF, WATTS RJ.. Enhanced reactivity of superoxide in water-solid matrices. **Environ Sci Technol** 43:1528-1533, 2009.

GEREMIAS, R., BORTOLOTO, T., WILHELM-FILHO, D., PEDROSA, R.C., DE FÁVERE, V.T.. Efficacy assessment of acid mine drainage treatment with coal mining waste using *Allium cepa* L. as a bioindicator. **Ecotoxicol. Environ. Saf.** 79, 116–121, 2012.

GERKE, H. H.; MOLSON, J. W.; FRIND, E. O. Modelling the effect of chemical heterogeneity on acidification and solute leaching in overburden mine spoils. **Journal of Hydrology**, v. 209, n. 1, p. 166–185, 1998. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022169498001061>>.

GIBSON, G. R.. Physiology and Ecology of the Sulfate-Reducing Bacteria. **Journal of Applied Bacteriology** 69(6): 769-797, 1990.

GOMES, THAUAN., et al.,. Ozone Propagation in Sterile Waste Piles From Uranium Mining: Modeling and Experimental Validation. **Transport In Porous Media**, [s.l.], p.1-14, 3 nov, 2018. <http://dx.doi.org/10.1007/s11242-018-1184-1>

GOMES, Thauan. **Estudo da Injeção de Ozônio em Pilhas de Estéreis de Mineração de Carvão e Urânio**. 2015. 133 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

GROSSMAN, J. P.; POSTGATE, J. R. Cultivation of Sulphate-Reducing Bacteria. **Nature**, v. 171, n. 4353, p. 600–602, abr. 1953.

HAKKOU, R., BENZAAZOUA, M., BUSSIÈRE, B.. Laboratory evaluation of the use of alkaline phosphate wastes for the control of acidic mine drainage. **Mine Water Environ.** 28, 206-218, 2009.

HAIJZADEH NAMAGHI, H.; LI, S.; JIANG, L. Numerical simulation of water flow in a large waste rock pile, Haizhou coal mine, China. **Modeling Earth Systems and Environment**, v. 1, n. 1, p. 5, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s40808-015-0007-4>>.

HANSEN HK, LAMAS V, GUTIERREZ C et al. Electro-remediation of copper mine tailings. Comparing copper removal efficiencies for two tailings of different age. **Miner Eng** 41:1-8., 2013. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.10.002>

HAN, X.-W.; SHAO, M.-A.; HORTON, R. Estimating van Genuchten Model Parameters of Undisturbed Soils Using an Integral Method. **Pedosphere**, v. 20, n. 1, p. 55–62, 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1002016009602824>>.

HAO, O. J., J. M. CHEN, et al.. Sulfate-reducing bacteria. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology** 26(2): 155-187, 1996.

HARRIS MA, RENGASAMY P.. Treatment of a potential soil capping for open-cut mines (Part 1): influence of prior management on responses to a phyto-organic amendment. **Environ Geol** 46:15-21, 2004. <https://doi.org/10.1007/s00254-004-0971-x>

HEIDERSCHEIDT JL.. DNAPL Source Zone Depletion during *In Situ* Chemical Oxidation (ISCO): Experimental and Modeling Studies. PhD Dissertation, Colorado School of Mines, Golden, CO, 2005.

HENGEN TJ, SQUILLACE MK, O'SULLIVAN AD, STONE JJ. Life cycle assessment analysis of active and passive acid mine drainage treatment technologies. **Resour Conserv Recycl** 86:160-167, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2014.01.003>

HENRY HF, BURKEN JG, MAIER RM et al. Phytotechnologies-preventing exposures, improving public health. **Int J Phytoremediation** 15:889-899, 2013. <https://doi.org/10.1080/15226514.2012.760521>

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.

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.

HORNBERGER, R.J.; BRADY, K.B.C. Kinetic (leaching) tests for the prediction of mine drainage quality. In: RIDGE, T. SEIF, J.M. Coal Mine Drainage Prediction and Pollution Prevention in Pennsylvania. The Pennsylvania Department of Environmental Protection. Cap. 7. pag. 7-29a 7-38, 1998.

HUANG HH, LU MC, CHEN JN.. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides. **Water Res** 35:2291-2299, 2001.

HULING SG, ARNOLD RG, JONES PK, SIERKA RA.. Predicting Fenton-driven degradation using contaminant analog. **J Environ Eng** 126:348-353. 2000a.

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.

HWANG, Sun Kyung; JHO, Eun Hea. Heavy metal and sulfate removal from sulfate-rich synthetic mine drainages using sulfate reducing bacteria. **Science of The Total Environment**, [S.L.], v. 635, p. 1308-1316, set. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.231>.

IGARASHI, T., SAITO, R., SARASHINA, M., ASAKURA, K.. Impoundment of excavated pyrite-bearing rock using silty covering soil. **Clay Sci.** 12, 143-148, 2006.

ISO. ISO 7346-1:1996 Water quality -- Determination of the acute lethal toxicity of substances to a freshwater fish [Brachydanio rerio Hamilton-Buchanan (Teleostei, Cyprinidae)] -- Part 1: Static method, 1996.

JAMBOR JL, BLOWES DW, RITCHIE AIM.. Environmental aspects of mine wastes. Short course series, vol 31. Mineralogical Association of Canada, Ontario, 2003.

JEANTHON, C., S. L'HARIDON, et al. Thermodesulfobacterium hydrogenophilum sp nov., a thermophilic, chemolithoautotrophic, sulfate-reducing bacterium isolated from a deep-sea hydrothermal vent at Guaymas Basin, and emendation of the genus Thermodesulfobacterium. **International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology** 52: 765-772, 2002.

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.

JOHNSON DB, HALLBERG KB.. Acid mine drainage remediation options: a review. **Sci Total Environ** 338:3-14, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.09.002>

JOHNSON, D. B., M. A. DZIURLA, et al.. The microbiology of acid mine drainage: genesis and biotreatment. **South African Journal of Science** 98(5-6): 249-255, 2002.

JOHNSON, D. B.. Acidophilic Microbial Communities - Candidates for Bioremediation of Acidic Mine Effluents. **International Biodeterioration & Biodegradation** 35(1-3): 41-58, 1995.

JONES PT, GEYSEN D, TIELEMANS Y ET AL. Enhanced Landfill Mining in view of multiple resource recovery: a critical review. **J Clean Prod** 55:45-55, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.05.021>

JOSEPH, J.; GUNDA, N. S. K.; MITRA, S. K. On-chip porous media: Porosity and permeability measurements. **Chemical Engineering Science**, v. 99, p. 274-283, 2013. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250913004053>

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.

KALINOWSKI T, HALDEN RU.. Can stress enhance phytoremediation of polychlorinated biphenyls? **Environ Eng Sci** 29:1047-1052, 2012. <https://doi.org/10.1089/ees.2012.0089>

KALYONCU ERGULER, G.; ERGULER, Z. A.; AKCAKOCA, H.; UCAR, A. The effect of column dimensions and particle size on the results of kinetic column test used for acid mine drainage (AMD) prediction. **Minerals Engineering**, v. 55, p. 18–29, 2014.

KARACA O, CAMESELLE C, REDDY KR.. Characterization of heavy metals in mine tailings and lake sediments: implications on remediation. **Geotech Spec Publ** 273:12-21, 2016a. <https://doi.org/10.1061/9780784480168.002>

KARACA O, CAMESELLE C, REDDY KR.. Electrokinetic removal of heavy metals from mine tailings and acid lake sediments from Can Basin, Turkey. **Geotech Spec Publ** 273:225-234, 2016b. <https://doi.org/10.1061/9780784480168.023>

KARACA, OZTURK; CAMESELLE, CLAUDIO; REDDY, KRISHNA R.. Mine tailing disposal sites: contamination problems, remedial options and phytocaps for sustainable remediation. **Reviews In Environmental Science And Bio/technology**, [s.l.], v. 17, n. 1, p.205-228, 18 nov. 2017. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s11157-017-9453-y>

KARR, J.R., CHU, E.W.. Restoring Life in Running Waters: Better Biological Monitoring. Island Press, Washington DC. pp. 1-206, 1999.

KELLEY, B.C., TUONIVEN, O.H.. Microbiological oxidations of minerals in mine tailings. In: Salomons, W., Forstner, U. (Eds.), **Chemistry and Biology of Solid Waste**. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 33-53, 1988.

KHALE, D., CHAUDHARY, R.. Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review. **J. Mater. Sci.** 42, 729-746, 2007.

KHAN FI, HUSAIN T, HEJAZI R.. An overview and analysis of site remediation technologies. **J Environ Manage** 71:95-122, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2004.02.003>

KIRKHAM, D. Field Method for Determination of Air Permeability of Soil in its Undisturbed State1. **Soil Science Society of America Journal**, v. 11, n. C, p. 93, 1947. Disponível em: <https://doi.org/10.2136/2Fsssaj1947.036159950011000c0018x>

KIVENTERA, J., GOLEK, L., YLINIEMI, J., FERREIRA, V., DEJA, J., ILLIKAINEN, M.. Utilization of sulphidic tailings from gold mine as a raw material in geopolymerization. **Int. J. Miner. Process.** 149, 104-110, 2016.

KJELDSEN, K. U., B. V. KJELLERUP, et al.. Phylogenetic and functional diversity of bacteria in biofilms from metal surfaces of an alkaline district heating system. **Fems Microbiology Ecology** 61(2): 384-397., 2007.

KLEINMANN, R.. Method of control of acid drainage from exposed pyritic materials. U.S. Patent No. 4,314,966, 1982.

KLEINMANN, R.L.P., ERICKSON, P.M.. Control of Acid Mine Drainage from Coal Refuse Using Anionic Surfactants. U.S. Bureau of Mines, RI, p. 8847, 1983.

KNIE, J. L. W.; LOPES, E. W. B.. Testes ecotoxicológicos: métodos, técnicas e aplicações. Florianópolis: FATMA/GTZ, 2004.

KNOBLAUCH, C., K. SAHM, et al. Psychrophilic sulfate-reducing bacteria isolated from permanently cold Arctic marine sediments: description of *Desulfofrigus oceanense* gen. nov., sp nov., *Desulfofrigus fragile* sp nov., *Desulfofaba gelida* gen. nov., sp nov., *Desulfotalea psychrophila* gen. nov., sp nov and *Desulfotalea arctica* sp nov. **International Journal of Systematic Bacteriology** 49: 1631-1643, 1999.

KOKKALI, V., VAN DELFT, W.. Overview of commercially available bioassays for assessing chemical toxicity in aqueous samples. *Trends Anal. Chem.* 61, 133–155, 2014.

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.

KOZENY; J. Uber Kapillare Leitung der Wasser in Boden. **Royal Academy of Science, Vienna, Proc. Class I**, v. 136, p. 271–306, 1927. Disponível em: <<http://ci.nii.ac.jp/naid/10029440086/en/>>. Acesso em: 9/12/2019.

KREKELER, D. E H. CYPIONKA.. The preferred electron acceptor of *Desulfovibrio desulfuricans* CSN. **FEMS Microbiology Ecology** 17(4): 271-277, 1995.

KÜSEL, KIRSTEN et al. Effect of pH on the anaerobic microbial cycling of sulfur in mining-impacted freshwater lake sediments. **Environmental And Experimental Botany**, [s.l.], v. 46, n. 3, p.213-223, dez. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0098-8472\(01\)00103-4](http://dx.doi.org/10.1016/s0098-8472(01)00103-4)

KWAN WP, VOELKER BM.. Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems. **Environ Sci Technol** 37:1150-1158, 2003.

LAHMIRA, B.; LEFEBVRE, R. Numerical modelling of transfer processes in a waste rock pile undergoing the temporal evolution of its heterogeneous material properties. **International Journal of Mining, Reclamation and Environment**, v. 29, n. 6, p. 499–520, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/17480930.2014.889362>>.

LANGLAIS B, RECKHOW DA, BRINK DR. Ozone in Water Treatment: Application and Engineering. Lewis Publishers, Boca Raton, FL, USA. 569 p. 1991.

LANIER, C., MANIER, N., CUNY, D., DERAM, A.. The comet assay in higher terrestrial plant model: review and evolutionary trends. **Environ. Pollut.** 207, 6–20, 2015.

LE BARS, M.; WORSTER, M. G. Interfacial conditions between a pure fluid and a porous medium: implications for binary alloy solidification. **Journal of Fluid Mechanics**, v. 550, p. 149–173, 2006.

LECHNER AM, BAUMGARTL T, MATTHEW P, GLENN V.. The impact of underground longwall mining on prime agricultural land: a review and research agenda. **Land Degrad Dev** 27:1650-1663, 2016. <https://doi.org/10.1002/ldr.2303>

LEŠTAN D, LUO C-L, LI X-D.. The use of chelating agents in the remediation of metal-contaminated soils: a review. **Environ Pollut** 153:3-13, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.11.015>

LEUSCH, F., H. CHAPMAN.. The role of toxicity testing in identifying substances: A framework for identification of suspected toxic compounds in water. Griffith University. Australia, 2011.

LEWIS, M.A.. Use of freshwater plants for phytotoxicity testing: a review. **Environ. Pollut.** 87, 319–336, 1995.

LIN, Z.. Mobilization and retention of heavy metals in mill-tailings from Garpenberg sulfide mines, **Sweden. Sci. Total Environ.** 198, 13-31, 1997.

LIPCZYNSKA-KOCHANY E, SPRAH G, HARMS S.. Influence of some groundwater and surface waters constituents on the degradation of 4-chlorophenol by the Fenton reaction. **Chemosphere** 30:9-20, 1995.

LIM, H.-N.; CHOI, H.; HWANG, T.-M.; KANG, J.-W. Characterization of ozone decomposition in a soil slurry: kinetics and mechanism. **Water research**, v. 36, n. 1, p. 219–229, 2002. England.

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.

LOTTERMOSER, B.G., ASHLEY, P.M.. Mobility and retention of trace elements in hardpan-cemented cassiterite tailings, north Queensland, **Australia. Environ. Geol.** 50, 835-846, 2006.

LOTTERMOSER, B.G. Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 2003.

MA, B.-G., CAI, L.-X., LI, X.-G., JIAN, S.-W.. Utilization of iron tailings as substitution in autoclaved aerated concrete: physico-mechanical and microstructure of hydration products. **J. Clean. Prod.** 127, 162-171, 2016.

MADIGAN, M. T., J. M. MARTINKO, et al.. Microbiologia de Brock. São Paulo, Prentice Hall., 2004.

MAHAR A, WANG P, ALI A ET AL. Challenges and opportunities in the phytoremediation of heavy metals contaminated soils: a review. **Ecotoxicol Environ Saf** 126:111-121, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.12.023>

MARSCHALL, C., P. FRENZEL, et al.. Influence of Oxygen on Sulfate Reduction and Growth of Sulfate-Reducing Bacteria. **Archives of Microbiology** 159(2): 168-173, 1993.

MASSMAN, W.J.: A review of the molecular diffusivities of H₂O, CO₂, CH₄, CO, O₃, SO₂, NH₃, N₂O, NO, and NO₂ in air, O₂ and N₂ near STP. **Atmospheric Environment**. 32, 1111-1127, 1998. [http://dx.doi.org/10.1016/s1352-2310\(97\)00391-9](http://dx.doi.org/10.1016/s1352-2310(97)00391-9)

MATLOCK MM, HOWERTON BS, ATWOOD DA.. Chemical precipitation of heavy metals from acid mine drainage. **Water Res** 36:4757-4764, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00149-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00149-5)

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

MECOZZI R, DI PALMA L, MERLI C.. Experimental *in situ* chemical peroxidation of atrazine in contaminated soil. **Chemosphere** 62:1481-1489, 2006.

MENDEZ MO, MAIER RM.. Phytoremediation of mine tailings in temperate and arid environments. **Environ Sci Biotechnol** 7:47-59, 2008. <https://doi.org/10.1007/s11157-007-9125-4>

MILLER, C. M.; VALENTINE, R. L. Hydrogen peroxide decomposition and quinoline degradation in the presence of aquifer material. **Water Research**, v. 29, n. 10, p. 2353–2359, 1995. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/004313549500059T>

MILLER, S., RUSDINAR, Y., SMART, R., ANDRINA, J., RICHARDS, D.. Design and construction of limestone blended waste rock dumps e lessons learned from a 10- year study at Grasberg. In: Proceedings of 7th International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD), St. Louis MO., USA, pp. 1287-1301, 2006.

MOLSON, J.W., AUBERTIN, M., BUSSIERE, B., JOANES, A.-M. Simulating acid mine drainage through mine wastes constructed with capillary barrier covers. In: Proceedings of the 5th Joint IAH-CNC and CGS Groundwater Specialty Conference, 57th C., 2004.

MONAHAN MJ, TEEL AL, WATTS RJ.. Displacement of five metals sorbed on kaolinite during treatment with modified Fenton's reagent. **Water Res** 39:2955-2963, 2005.

MONCUR, M.C., PTACEK, C.J., LINDSAY, M.B.J., BLOWES, D.W., JAMBOR, J.L.. Long-term mineralogical and geochemical evolution of sulfide mine tailings under a shallow water cover. **Appl. Geochem.** 57, 178-193, 2015.

MOODLEY, I.; SHERIDAN, C.M.; KAPPELMEYER, U.; AKCIL, A.. Environmentally sustainable acid mine drainage remediation: research developments with a focus on waste/by-products. **Minerals Engineering**, [S.L.], v. 126, p. 207-220, set. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2017.08.008>.

MOYNAHAN OS, ZABINSKI CA, GANNON JE.. Microbial community structure and carbon-utilization diversity in a mine tailings revegetation study. **Restor Ecol** 10:77-87, 2002. <https://doi.org/10.1046/j.1526-100X.2002.10108.x>

MULLIGAN C.N, YONG R.N, GIBBS B.F.. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. **Eng Geol** 60:193-207, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0013-7952\(00\)00101-0](https://doi.org/10.1016/S0013-7952(00)00101-0)

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.

MUYZER, G. E A. J. M. STAMS.. The ecology and biotechnology of sulphatereducing bacteria. **Nature Reviews Microbiology** 6(6): 441-454, 2008.

MYLONA, E., XENIDIS, A., PASPALIARIS, I.. Inhibition of acid generation from sulphidic wastes by the addition of small amounts of limestone. **Miner. Eng.** 13 (10-11), 1161-1175, 2000.

NAVARRO MC, PÉREZ-SIRVENT C, MARTÍNEZ-SÁNCHEZ MJ ET AL.. Abandoned mine sites as a source of contamination by heavy metals: a case study in a semi-arid zone. **J Geochem Explor** 96:183-193, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2007.04.011>

NETTO, E. et al.. Evaluation of the toxic and genotoxic potential of acid mine drainage using physicochemical parameters and bioassays. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 35, n. 3, p. 511-516, 2013.

NICHOLSON, R.V., GILLHAM, R.W., REARDON, E.J.. Pyrite oxidation in carbonate - buffered solutions: 1. Experimental kinetics. **Geochem. Cosmochim. Acta** 52, 1077-1085, 1988.

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. no 10, 1982.

OBIRI-NYARKO F, GRAJALES-MESA SJ, MALINA G.. An overview of permeable reactive barriers for *in situ* sustainable groundwater remediation. **Chemosphere** 111:243-259, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.112>

OKIEIMEN FE, EMWANTA DO, ODIKAYO OO.. Stabilization of heavy metals in CCA contaminated soil. **Int J Appl Environ Sci** 7:215-232, 2012.

OLUWASOLA, E.A., HAININ, M.R., AZIZ, M.M.A.. Evaluation of asphalt mixtures incorporating electric arc furnace steel slag and copper mine tailings for road construction. **Transp. Geotech.** 2, 47-55, 2015.

OMER A.M.. Energy, environment and sustainable development. **Renew Sustain Energy Rev** 12:2265-2300, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2007.05.001>

ONUAGULUCHI, O., EREN, O.. Recycling of copper tailings as an additive in cement mortars. **Construct. Build. Mater.** 37, 723-727, 2012.

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: 09 de set. de 2018.

PARISI, D., HORNEMAN, J., RASTOGI, V.. Use of bactericides to control acid mine drainage from surface operations. In: Proceedings of the International Land Reclamation and Mine Drainage Conference. U.S. Bureau of Mines SP 06B-94, Pittsburgh, PA, pp. 319-325, 1994.

PARK, Ilhwan; TABELIN, Carlito Baltazar; JEON, Sanghee; LI, Xinlong; SENO, Kensuke; ITO, Mayumi; HIROYOSHI, Naoki. A review of recent strategies for acid mine drainage prevention and mine tailings recycling. **Chemosphere**, [S.L.], v. 219, p. 588-606, mar. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.053>.

PARLAK, H., ARSLAN, ARSLAN, Ö., BOYACIOGLU, M., KARAASLAN, M.A.. Acute and chronic toxicity of contaminated fresh water and sediment of Nif Brook on *Daphnia magna* (Straus, 1820). *E.U. J.Fish Aquat. Sci.* 4, 135-141, 2010.

PARVAZINIA, M.; NASSEHI, V.; WAKEMAN, R. J.; GHOREISHY, M. H. R. Finite Element Modelling of Flow Through a Porous Medium Between Two Parallel Plates Using The Brinkman Equation. **Transport in Porous Media**, v. 63, n. 1, p. 71–90, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11242-005-2721-2>

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.

PEPPAS A, KOMNITSAS K, HALIKIA I. Use of organic covers for acid mine drainage control. **Miner Eng** 13:563-574, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(00\)00036-4](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(00)00036-4)

PEREIRA, P. M., Q. HE, et al.. Energy metabolism in *Desulfovibrio vulgaris* Hildenborough: insights from transcriptome analysis. *Antonie Van Leeuwenhoek International Journal of General and Molecular Microbiology* 93(4): 347-362, 2008.

PERKINS WT, BIRD G, JACOBS SR, DEVOY C.. Field-scale study of the influence of differing remediation strategies on trace metal geochemistry in metal mine tailings from the Irish Midlands. **Environ Sci Pollut Res** 23:5592-5608, 2016. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5725-7>

PETERSEN J.. Heap leaching as a key technology for recovery of values from low-grade ores- a brief overview. **Hydrometallurgy** 165:206-212, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.09.001>

PETIGARA, B. R.; BLOUGH, N. V.; MIGNEREY, A. C. Mechanisms of Hydrogen Peroxide Decomposition in Soils. , v. 36, n. 4, p. 639–645, 2002.

PHILLIPS P, BENDER J, SIMMS R et al. Manganese removal from acid coal-mine drainage by a pond containing green algae and microbial mat. **Water Sci Technol** 31:161-170, 1995. [https://doi.org/10.1016/0273-1223\(95\)00503-F](https://doi.org/10.1016/0273-1223(95)00503-F)

PIGNATELLO JJ, BAEHR K.. Ferric complexes as catalysts for "Fenton" degradation of 2,4-D and metolachlor in soil. **J Environ Qual** 23:365-370, 1994.

PIGNATELLO JJ.. Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. **Environ Sci Technol** 26:944-951, 1992.

PIKUTA, E. V., A. M. LYSENKO, et al. Distribution of Desulfonatronovibrio hydrogenovorans in soda lakes of Tuva. **Microbiology** 66(2): 216-221, 1997.

PINTO PX, AL-ABED SR, BALZ DA et al. Bench-scale and pilot-scale treatment technologies for the removal of total dissolved solids from coal mine water: a review. **Mine Water Environ** 35:94-112, 2016. <https://doi.org/10.1007/s10230-015-0351-7>

QUI, G., LUO, Z., SHI, Z., NI, M.. Utilization of coal gangue and copper tailings as clay for cement clinker calcinations. *J. Wuhan Univ. Technol.* **Materials Sci. Ed.** 26 (6), 1205-1210, 2011.

RAKOTONIMARO TV, NECULITA capacidade específica de umidade, BUSSIÈRE B et al. Recovery and reuse of sludge from active and passive treatment of mine drainage-impacted waters: a review. **Environ Sci Pollut Res** 24:73-91, 2017. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7733-7>

REDDY K, ADAMS J.. Sustainable remediation of contaminated sites. Momentum Press, New York, 2015.

REDDY KR, CAMESELLE C.. Electrochemical remediation technologies for polluted soils, sediments and groundwater. Wiley, Hoboken, 2009.

REISEN F, AREY J. Reactions of hydroxyl radicals and ozone with acenaphthene and acenaphthylene. **Environ Sci Technol** 36:4302-4311, 2002.

REN, X., ZHANG, L., RAMEY, D., WATERMAN, B., ORMSBY, S.. Utilization of aluminum sludge (AS) to enhance mine tailings-based geopolymer. **J. Mater. Sci.** 50, 1370-1381, 2015.

RIBET, I., PTACEK, C.J., BLOWES, D.W., JAMBOR, J.L.. The potential for metal release by reductive dissolution of weathered mine tailings. **J. Contam. Hydrol.** 17, 239-273, 1995.

RICART MT, CAMESELLE C, LUCAS T, LEMA JM.. Manganese removal from spiked kaolinitic soil and sludge by electromigration. **Sep Sci Technol** 34:3227-3241, 1999. <https://doi.org/10.1081/SS-100100832>

RITCEY, G.M. Tailings management: problems and solution in the mining industry. Elsevier, Amsterdam, 970p, 1989.

RITCHIE, A.I.M.. Sulfide oxidation mechanisms: Controls and rates of oxygen transport, in Jambor, J.L., and Blowes, D.W., Eds., Short course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Wastes: Mineralogical Association of Canada, 22: 201-246, 1994.

ROCK ML, JAMES BR, HELZ GR.. Hydrogen peroxide effects on chromium oxidation state and solubility in four diverse, chromium-enriched soils. **Environ Sci Technol** 35:4054-4059, 2001.

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.

RODRIGUES, L.C.A., BARBOSA, S., PAZIN, M., MASELLI, B.S., BEIJO, L.A., KUMMROW, F.. Phytotoxicity and cytogenotoxicity of water and sediment of urban stream in bioassay with *Lactuca sativa*. **Rev. Bras. De. Eng. Agric. e Ambient.** 17, 1099–1108, 2013.

RODRÍGUEZ L, RUIZ E, ALONSO-AZCÁRATE J, RINCÓN J.. Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb-Zn mine in Spain. **J Environ Manage** 90:1106-1116, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.04.007>

RODRÍGUEZ-JORDA, M.P., GARRIDO, F., GARCÍA-GONZÁLEZ, M.T.. Effect of the addition of industrial by-products on Cu, Zn, Pb and as leachability in a mine sediment. **J. Hazard Mater.** 213 (214), 46-54, 2012.

SÁNCHEZ -ANDREA I, STAMS AJM, WEIJMA J et al. A case in support of implementing innovative bio-processes in the metal mining industry. **FEMS Microbiol Lett**, 2016. <https://doi.org/10.1093/femsle/fnw106>

SÁNCHEZ-ANDREA I, SANZ JL, BIJMANS MFM, STAMS AJM.. Sulfate reduction at low pH to remediate acid mine drainage. **J Hazard Mater** 269:98-109, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.032>

SANDRIN TR, CHECH AM, MAIER RM.. A rhamnolipid biosurfactant reduces cadmium toxicity during naphthalene biodegradation. **Appl Environ Microbiol** 66:4585-4588, 2000. <https://doi.org/10.1128/AEM.66.10.4585-4588.2000>

SANTANA, M.. Presence and expression of terminal oxygen reductases in strictly anaerobic sulfate-reducing bacteria isolated from salt-marsh sediments. **Anaerobe** 14(3): 145-156, 2008.

SARIA, L.; SHIMAOKA, T.; MIYAWAKI, K. Leaching of heavy metals in acid mine drainage. **Waste Management and Research**, v. 24, n. 2, p. 134–140, 2006.

SASAKI, K., TSUNEKAWA, M., OHTSUKA, T., KONNO, H.. The role of sulfur-oxidizing bacteria *Thiobacillus thiooxidans* in pyrite weathering. **Colloids Surf., A** 133, 269-278, 1998.

SASS, H., M. BERCHTOLD, et al.. Psychrotolerant sulfate-reducing bacteria from an oxic freshwater sediment, description of *Desulfovibrio cuneatus* sp. nov. and *Desulfovibrio litoralis* sp. nov. **Systematic and Applied Microbiology** 21(2): 212-219, 1998.

SCHULZE-MAKUCH, D. Longitudinal dispersivity data and implications for scaling behavior. **Groundwater**, v. 43, n. 3, p. 443–456, 2005. Disponível em: <<https://ngwa.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1745-6584.2005.0051.x>>.

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

SEPHTON, Michael G.; WEBB, John A.. Application of Portland cement to control acid mine drainage generation from waste rocks. **Applied Geochemistry**, [s.l.], v. 81, p.143-154, jun. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.03.017>.

SHARMA HD, REDDY KR.. Geoenvironmental engineering: site remediation, waste containment, and emerging waste management technologies. Wiley, Hoboken, 2004.

SHEORAN AS, BHANDARI S.. Treatment of mine water by a microbial mat: bench-scale experiments. **Mine Water Environ** 24:38-42, 2005. <https://doi.org/10.1007/s10230-005-0069-z>

SHI, C., MEYER, C., BEHNOOD, A.. Utilization of copper slag in cement and concrete. **Resour. Conserv. Recycl.** 52 (10), 1115-1120, 2008.

SHIN, W. T.; GARANZUAY, X.; YIACOUMI, S.; et al. Kinetics of soil ozonation: An experimental and numerical investigation. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 72, n. 1-4, p. 227-243, 2004.

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 2018.

SIECESC - Sindicato da Indústria de Extração de Carvão do Estado de Santa Catarina. Retomada da extração mineral em içara alcança 50 mil toneladas de carvão ao mês, 2018. Disponível em: <<http://www.siecesc.com.br>> Acesso em: 19 de set. de 2018.

SIECESC, Carvão Mineral – Dados Estatísticos – Ano: 2016. (Acessado em 09 setembro de 2019), http://www.carvaomineral.com.br/conteudo/gm_estatisticas/estatisticas_2016.pdf.

SIEGRIST RL, CRIMI ML, MUNAKATA-MARR J, ILLANGASEKARE TH, LOWE KS, VAN CUYK S, DUGAN PJ, HEIDERSCHIEDT JL, JACKSON SF, PETRI BG, SAHL J, SEITZ SJ.. Reaction and Transport Processes Controlling *In Situ* Chemical Oxidation of DNAPLs. ER-1290 Final Report. Submitted to the Strategic Environmental Research and Development Program (SERDP), Arlington, VA, USA. <http://docs.serdp-estcp.org/>, 2006.

SILVA, ÁLVARO PIRES DA et al. Determinação da permeabilidade ao ar em amostras indeformadas de solo pelo método da pressão decrescente. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, [s.l.], v. 33, n. 6, p.1535-1545, dez. 2009. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-06832009000600003>

SILVERMAN, M. P.; LUNDGREN, D. G. Studies on the Chemoautotrophic Iron Bacterium *Ferrobacillus Ferrooxidans*. I. An Improved Medium and a Harvesting Procedure for Securing High Cell Yields. **Journal of bacteriology**, v. 77, n. 5, p. 642-647, maio 1959. Disponível em: <<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/13654231/>>.

SINCLAIR L, THOMPSON J.. *In situ* leaching of copper: challenges and future prospects. **Hydrometallurgy** 157:306-324, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.08.022>

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

SIRGUEY C, DE SOUZA E SILVA PT, SCHWARTZ C, SIMONNOT M.. Impact of chemical oxidation on soil quality. **Chemosphere** 72:282-289, 2008.

SKOUSEN J, ZIPPER CE, ROSE A et al. Review of passive systems for acid mine drainage treatment. **Mine Water Environ** 36:133-153, 2017. <https://doi.org/10.1007/s10230-016-0417-1>

SOARES, A. M. V. M. Ecotoxicologia e Determinação de Riscos Ecológicos. Prática e Perspectivas. In: CONFERÊNCIA NACIONAL SOBRE A QUALIDADE DO AMBIENTE. 1990, Lisboa. Lisboa: Universidade de Lisboa. V.1, 1991. p. 43-52.

SOARES, A.B., POSSA, M.V., SOUZA, V.P., SOARES, P.S.M., BARBOSA, M.C., UBALDO, M.O., BERTOLINO, A.V.F.A., BORMA, L.S.. Design of a dry cover pilot test for acid mine drainage abatement in southern Brazil, Part II: pilot unit construction and initial monitoring. **Mine Water Environ.** 29, 277-284, 2010.

SOROOSHIAN, S.. Parameter Estimation, Model Identification, and Model Validation: Conceptual-Type Models. In: BOWLES, D. S.; O'CONNELL, P. Enda (Ed.). **Recent Advances in the Modeling of Hydrologic Systems**. Dordrecht: Springer, 1991. Cap. 21. p. 443-471.

SPURGEON DJ, HOPKIN SP.. Effects of variations of the organic matter content and pH of soils on the availability and toxicity of zinc to the earthworm *Eisenia fetida*. **Pedobiologia** 40:80-96. (1996)

STAEHELIN J, BUHLER RE, HOIGNÉ J. Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 2. OH and HO₄ as chain intermediates. **J Phys Chem** 88:5999-6004, 1984.

STEPHENS, Daniel B.. **Vadose Zone Hydrology**. New York: Lewis Publishers, 1996.

STERN, K.G., Bulletin n°7. Hydrogen Peroxide Physical Properties Data Book, PMC Corporation, Buffalo, New York, 1955.

STEVENSON FJ, COLE MA.. Cycles of soils: carbon, nitrogen, phosphorus, sulfur, micronutrients. Wiley, Hoboken, 1999.

SUN Y, PIGNATELLO JJ.. Chemical treatment of pesticide wastes: Evaluation of Fe(III) chelates for catalyzed hydrogen peroxide oxidation of 2,4-D at circumneutral pH. **J Agric Food Chem** 40:322-327, 1992.

SWAMI, R.K., PUNDIR, N.K.S., MATHUR, S.. Kimberlite tailings: a road construction material. **Transport. Res. Rec.** 1989 (2), 131-134, 2007.

SWITZER C, PIRONI P, GERHARD JI et al. Self-sustaining smoldering combustion: a novel remediation process for non-aqueous-phase liquids in porous media. **Environ Sci Technol** 43:5871-5877, 2009. <https://doi.org/10.1021/es803483s>

TABELIN, C.B., IGARASHI, T., VILLACORTE-TABELIN, M., PARK, I., OPISO, E.M., ITO, M., HIROYOSHI, N.. Arsenic, selenium, boron, lead, cadmium, copper, and zinc in naturally contaminated rocks: a review of their sources, modes of enrichment, mechanisms of release, and mitigation strategies. **Sci. Total Environ.** 645, 1522-1553, 2018.

TAKÁČ P, SZABOVÁ T, KOZÁKOVÁ L et al.. Heavy metals and their bioavailability from soils in the long-term polluted Central Spiš region of SR. **Plant Soil Environ** 55:167-172, 2009.

TASSE, N., GERMAIN, D., DUFOUR, C., TREMBLAY, R.. Hard-pan formation in the Canadian Malartic mine tailings: implication for the reclamation of the abandoned impoundment. In: Proceedings of 4th International Conference on Acid Rock Drainage. Vancouver, B.C, Canada, pp. 1797-1812, 1997.

TEEL AL, FINN DD, SCHMIDT JT, CUTLER LM, WATTS RJ.. Rates of trace mineral-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. **J Environ Eng** 133:853-858, 2007.

TEEL AL, WARBERG CR, ATKINSON DA, WATTS RJ.. Comparison of mineral and soluble iron Fenton's catalysts for the treatment of trichloroethylene. **Water Res** 35:977-984, 2001.

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 11, p 20-26, 2002.

TISCHEW S, KIRMER A.. Implementation of basic studies in the ecological restoration of surface-mined land. **Restor Ecol** 15:321-325, 2007. <https://doi.org/10.1111/j.1526-100X.2007.00217.x>

TOMIYASU H, FUKUTOMI H, GORDON G. Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution. **Inorg Chem** 24:2962-2966, 1985.

TRELLU, Clément et al. Removal of hydrophobic organic pollutants from soil washing/flushing solutions: A critical review. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 306, p.149-174, abr. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.12.008>

USEPA. Green Remediation Best Management Practices: Mining Sites. US Environmental Protection Agency. Office of Solid Waste and Emergency Response. Report n8 EPA 542-F-12-028, 2012.

VALENTINE RL, WANG HC.. Iron oxide surface catalyzed oxidation of quinoline by hydrogen peroxide. **J Environ Eng** 124:31-38, 1998.

VANDIEKEN, V., M. MUSSMANN, et al. Desulfuromonas svalbardensis sp nov and Desulfuromusa ferrireducens sp nov., psychrophilic, Fe(III)-reducing bacteria isolated from Arctic sediments, Svalbard. **International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology** 56: 1133-1139, 2006.

VAN GENUCHTEN, M. T. A Closed-Form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils1. **Soil Science Society of America Journal**, v. 44, p. 892-898, 1980. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2136/sssaj1980.03615995004400050002x>>.

VAN RENSBERGEN, P., HILLIS, R.R., MALTMAN, A.J. & MORLEY, C.K.. *Subsurface Sediment Mobilization*. Geological Society, London, Special Publications, 216, 2003.

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.

VILLA RD, TROVO AG, PUPO NOGUEIRA RF.. Environmental implication of soil remediation using the Fenton process. **Chemosphere** 71:43-50, 2008.

WANG F-H, ZHANG F, CHEN Y-J et al. A comparative study on the heavy metal solidification/stabilization performance of four chemical solidifying agents in municipal solid waste incineration fly ash. **J Hazard Mater** 300:451-458, 2015a. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.07.037>

WANG J, JIANG J, LI D et al. Removal of Pb and Zn from contaminated soil by different washing methods: the influence of reagents and ultrasound. **Environ Sci Pollut Res** 22:20084-20091, 2015b. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5219-7>

WASAY S.A., BARRINGTON S., TOKUNAGA S.. Organic acids for the *in situ* remediation of soils polluted by heavy metals: soil flushing in columns. **Water Air Soil Pollut** 127:301-314, 2001. <https://doi.org/10.1023/A:1005251915165>

WATTS R.J, FINN D.D, CUTLER L.M., SCHMIDT J.T., TEEL A.L.. Enhanced stability of hydrogen peroxide in the presence of subsurface solids. **J Contam Hydrol** 91:312-326, 2007.

WATTS R.J., HOWSAWKENG J., TEEL A.L.. Destruction of a carbon tetrachloride dense nonaqueous phase liquid by modified Fenton's reagent. **J Environ Eng** 131:1114-1119, 2005a.

WATTS R.J., SARASA J., LOGE F.J., TEEL A.L.. Oxidative and reductive pathways in manganese catalyzed Fenton's reactions. **J Environ Eng** 131:158-164, 2005b.

WATTS R.J, SMITH B.R., MILLER G.C.. Catalyzed hydrogen peroxide treatment of octachlorodibenzo-p-dioxin (OCDD) in surface soils. **Chemosphere** 23:949-955, 1991a.

WATTS R.J., UDELL M.D., LEUNG S.W.. Treatment of Contaminated Soils Using Catalyzed Hydrogen Peroxide. Proceedings, First International Symposium: Chemical Oxidation: Technology for the Nineties, Nashville, TN, USA, February 20-22. Technomic Publishing, Lancaster, PA, USA, pp 37-50, 1991b.

WATTS R.J, UDELL M.D., RAUCH P.A., LEUNG S.W.. Treatment of pentachlorophenol-contaminated soils using Fenton's reagent. **Hazard Waste Hazard Mater** 2:335-345, 1990.

WATTS R.J. Hydrogen peroxide for physicochemically degrading petroleum-contaminated soils. **Remediation** 2:413-425, 1992.

WATTS, R. J.; FOGET, M. K.; KONG, S.; TEEL, A. L. Hydrogen peroxide decomposition in model subsurface systems. , p. 229-243, 1999.

WHITING SN, REEVES RD, RICHARDS D et al. Research priorities for conservation of metallophyte biodiversity and their potential for restoration and site remediation. **Restor Ecol** 12:106-116, 2004. <https://doi.org/10.1111/j.1061-2971.2004.00367.x>

WILLIAMSON, M. A.; RIMSTIDT, J. D. The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 58, n. 24, p. 5443–5454, 1994. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0016703794902410>

WILSON S. CLAYTON, BENJAMIN G. PETRI, SCOTT G. HULING. In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation. 1a ed. New York. Chapter 5, Fundamentals of Isco Using Ozone. p. 193-232, 2011.

WU H, ZHANG J, NGO HH et al. A review on the sustainability of constructed wetlands for wastewater treatment: design and operation. **Bioresour Technol** 175:594-601, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.068>

XENIDIS, A., MYLONA, E., PASPALIARIS, I.. Potential use of lignite fly ash for the control of acid generation from sulphidic wastes. **Waste Manag.** 22, 631-641, 2002.

YAO Z, LI J, XIE H, YU C.. Review on remediation technologies of soil contaminated by heavy metals. **Procedia Environ Sci** 16:722-729, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2012.10.099>

YEHEYIS, M.B., SHANG, J.Q., YANFUL, E.K.. Long-term evaluation of coal fly ash and mine tailings co-placement: a site-specific study. **J. Environ. Manag.** 91, 237-244, 2009.

YEREL KANDEMIR S, ANKARA H A review of acid mine drainage in Turkey. 24th International Mining Congress and Exhibition of Turkey, IMCET15 Antalya, Turkey, 14-17 April, pp 1432-1435, 2015.

ZHANG, M., WANG, H.. Utilization of bactericide technology for pollution control of acidic coal mine waste. **Adv. Eng. Res.** 129, 667-670, 2017.

ZHANG, L., AHMARI, S., ZHANG, J.. Synthesis and characterization of fly ash modified mine tailings-based geopolymers. **Construct. Build. Mater.** 25, 3773-3781, 2011.

ZIEMKIEWICZ PF, SKOUSEN JG, SIMMONS J.. Long-term performance of passive acid mine drainage treatment systems. **Mine Water Environ** 22:118-129, 2003. <https://doi.org/10.1007/s10230-003-0012-0>