

COORDENADORES

Elidio Angioletto

Elita Fontenele Urano de Carvalho

Francisco Luiz Biazini Filho

Frederico A. Lage Filho

Humberto Gracher Riella

Ivan Santos

José Carlos Depintor

Maria Eugenia Gimenez Boscov

Samy Menasce

OZÔNIO NA RECUPERAÇÃO DE SOLOS E RECURSOS HÍDRICOS CONTAMINADOS POR MINERAÇÃO

Ozônio na recuperação de solos e recursos hídricos contaminados por mineração

2016 ©Copyright UNESC – Universidade do Extremo Sul Catarinense
Av. Universitária, 1105 – Bairro Universitário – C.P. 3167 – 88806-000 – Criciúma – SC
Fone: +55 (48) 3431-2500 – Fax: +55 (48) 3431-2750

Reitor

Gildo Volpato

Pró-Reitora de Ensino de Graduação

Maria Aparecida da Silva Mello

Pró-Reitora de Pós-Graduação, Pesquisa e Extensão

Luciane Bisognin Ceretta

Pró-Reitora de Administração e Finanças

Kátia Aurora Dalla Líbera Sorato

Conselho Editorial

Dimas de Oliveira Estevam (Presidente)

Alex Sander da Silva

Fabiane Ferraz

Marco Antonio da Silva

Melissa Watanabe

Miguelangelo Gianezini

Nilzo Ivo Ladwig

Oscar Rubem Klegues Montedo

Reginaldo de Souza Vieira

Ricardo Luiz de Bittencourt

Vidalcir Ortigara

Tiago Elias Allievi Frizon

Willians Cassiano Longen

COORDENADORES

Elidio Angioletto
Elita Fontenele Urano de Carvalho
Francisco Luiz Biazini Filho
Frederico A. Lage Filho
Humberto Gracher Riella
Ivan Santos
José Carlos Depintor
Maria Eugenia Gimenez Boscov
Samy Menasce

Ozônio na recuperação de solos e recursos hídricos contaminados por mineração

PESQUISADORES E COORDENADORES

Elidio Angioletto
Elita Fontenele Urano de Carvalho
Francisco Luiz Biazini Filho
Frederico A. Lage Filho
Humberto Gracher Riella

Ivan Santos
José Carlos Depintor
Maria Eugenia Gimenez Boscov
Samy Menasce

EQUIPE TÉCNICA

Ana Carolina Feltrin
Everton Angioletto
João Paulo Barolli
José Cícero de Lira Oliveira
Márcio Aparecido Martins
Maurício de Almeida Ribeiro

Mirna Marianne Suzin e Silva
Rafael Leandro Cassimiro Araujo dos Santos
Taís Máscia Cecchi
Talita Bernardino Li
Thauan Gomes
Willian Acordi Cardoso

COLABORADORES

Alex Garcia Pinheiro
Carla Marçal Silva
Erlon Mendes
Isac Moisés Wajc
Marcos Hideki Yamanaka

Marinho Bastos Quadri
Mirna Marianne Suzin e Silva
Natalia Rodrigues Guimarães
Paulo F. Moreira Júnior
Suelen Zanin Manfioletti

Criciúma
UNESC
2016

Editora da UNESCO

Editor Chefe:

Dimas de Oliveira Estevam

Revisão Técnica: **Elidio Angioletto, Francisco Luiz Biazini Filho, Frederico de Almeida Lage Filho, Thauan Gomes e Samy Menasce.**

Revisão ortográfica e gramatical: **Margareth Maria Kanarek**

Projeto gráfico, diagramação e capa: **Luiz Augusto Pereira**



Ficha Catalográfica

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

O99 Ozônio na recuperação de solos e recursos hídricos contaminados por mineração / Elidio Angioletto ... [et al.]. – Criciúma, SC : UNESCO, 2016. 247 p. : il.; 21 cm

Modo de acesso: <http://www.unesc.net/portal/capa/index/300/5886/>

ISBN: 978-85-8410-067-5

1. Ozonização. 2. Efluentes – Tratamento. 3. Áreas degradadas pela mineração – Recuperação. 4. Drenagem ácida de minas - Tratamento. 5. Solos – Poluição – Tratamento. 6. Água - Poluição – Tratamento. I. Título.

CDD. 22ª ed. 628.16832

Bibliotecária Rosângela Westrupp – CRB 0364/14ª

Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESCO

Lista de Colaboradores

PESQUISADORES E COORDENADORES

Elidio Angioletto - Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC

<http://buscatextual.cnpq.br/buscatextual/visualizacv.do?id=K4703641J9>

Elita Fontenele Urano de Carvalho - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN

<http://buscatextual.cnpq.br/buscatextual/visualizacv.do?id=K4790621J6>

Francisco Luiz Biazini Filho - REDERESÍDUOS

<http://buscatextual.cnpq.br/buscatextual/visualizacv.do?id=K4757722H1>

Frederico de Almeida Lage Filho - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – EPUSP

<http://buscatextual.cnpq.br/buscatextual/visualizacv.do?id=K4781804E6>

Humberto Gracher Riella - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN

<http://buscatextual.cnpq.br/buscatextual/visualizacv.do?id=K4763280A2>

Ivan Santos - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN

<http://buscatextual.cnpq.br/buscatextual/visualizacv.do?id=K4426923T4>

José Carlos Depintor - Fundação PATRIA

<https://www.linkedin.com/in/jose-carlos-depintor-aa8773112>

Maria Eugenia Gimenez Boscov - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – EPUSP

<http://buscatextual.cnpq.br/buscatextual/visualizacv.do?id=K4786433Z0>

Samy Menasce - Brasil Ozônio Indústria e Comércio de Equipamentos e Sistemas Ltda.

<http://buscatextual.cnpq.br/buscatextual/visualizacv.do?id=K4139637Z4>

EQUIPE TÉCNICA

Ana Carolina Feltrin - Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC

<https://www.linkedin.com/in/ana-carolina-feltrin-690590124>

Everton Angioletto - Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC

<http://buscatextual.cnpq.br/buscatextual/visualizacv.do?id=K4705833Z6>

João Paulo Barolli - Indústrias Nucleares do Brasil – INB

<http://buscatextual.cnpq.br/buscatextual/visualizacv.do?id=K4140941H6>

José Cícero de Lira Oliveira - Brasil Ozônio Indústria e Comércio de Equipamentos e Sistemas Ltda.

Márcio Aparecido Martins - Brasil Ozônio Indústria e Comércio de Equipamentos e Sistemas Ltda.

<http://buscatextual.cnpq.br/buscatextual/visualizacv.do?id=K4850537P4>

Maurício de Almeida Ribeiro - Indústrias Nucleares do Brasil – INB

<http://buscatextual.cnpq.br/buscatextual/visualizacv.do?id=K8052197E5>

Mirna Marianne Suzin e Silva - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN

<http://buscatextual.cnpq.br/buscatextual/visualizacv.do?id=K8714255H6>

Rafael Leandro Cassimiro Araujo dos Santos - Brasil Ozônio Indústria e Comércio de Equipamentos e Sistemas Ltda.

Taís Máscia Cecchi - Brasil Ozônio Indústria e Comércio de Equipamentos e Sistemas Ltda.

<http://buscatextual.cnpq.br/buscatextual/visualizacv.do?id=K4525787Y2>

Talita Bernardino Li - Brasil Ozônio Indústria e Comércio de Equipamentos e Sistemas Ltda.

Thauan Gomes - Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC

<http://buscatextual.cnpq.br/buscatextual/visualizacv.do?id=K4244804J4>

Willian Acordi Cardoso - Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC

COLABORADORES

Alex Garcia Pinheiro - Brasil Ozônio Indústria e Comércio de Equipamentos e Sistemas Ltda.

<http://buscatextual.cnpq.br/buscatextual/visualizacv.do?id=K4177247Z5>

Carla Marçal Silva - Enfil S/A

<https://www.linkedin.com/in/carla-mar%C3%A7al-silva-5861052b>

Erlon Mendes - Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC

<http://buscatextual.cnpq.br/buscatextual/visualizacv.do?id=K4745329U1>

Isac Moisés Wajc - REDERESÍDUOS

<http://buscatextual.cnpq.br/buscatextual/visualizacv.do?id=K4133184T3>

Marcos Hideki Yamanaka - Centro de Inovação, Empreendedorismo e Tecnologia – CIETEC

<http://buscatextual.cnpq.br/buscatextual/visualizacv.do?id=K4751538P1>

Marinho Bastos Quadri - Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

<http://buscatextual.cnpq.br/buscatextual/visualizacv.do?id=K4787918Y3>

Mirna Marianne Suzin e Silva - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN

<http://buscatextual.cnpq.br/buscatextual/visualizacv.do?id=K8714255H6>

Natalia Rodrigues Guimarães - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – EPUSP

<http://www.bv.fapesp.br/pt/pesquisador/74253/natalia-rodrigues-guimaraes/>

Paulo F. Moreira Júnior - Universidade de São Paulo – USP

Suelen Zanin Manfioletti - Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC

PREFÁCIO

Inovar e empreender são, atualmente, temas centrais nas estratégias de melhoria da competitividade e eficiência das empresas, grandes e pequenas, mais ou menos intensivas em conhecimento.

Nesse entorno, com a missão de incentivar e apoiar a criação e o fortalecimento de pequenas empresas de base tecnológica, preferencialmente aquelas originadas ou com parceria com as instituições de ensino e pesquisa localizadas no campus da USP, em São Paulo, foi criado, em 1998, o Cietec (Centro de Inovação, Empreendedorismo e Tecnologia), entidade gestora da Incubadora de Empresas de São Paulo (USP/IPEN).

Entre as várias centenas de empresas criadas e consolidadas neste ecossistema de inovação e empreendedorismo, a Brasil Ozônio é reconhecidamente um caso de sucesso.

Seus modelos de negócio dizem respeito ao desenvolvimento, à fabricação e à instalação de soluções para degradação de espécies químicas poluentes por ozonização, customizadas para diferentes passivos ambientais.

O projeto de que trata este livro tem como objetivo a utilização do processo de ozonização para a recuperação de recursos hídricos oriundos da drenagem ácida da mina de extração de urânio, desativada em 1995, localizada em Caldas (MG), contaminada por metais pesados, principalmente o manganês.

Desenvolvido por meio de financiamento do BNDES e realizado em parceria/colaboração com pesquisadores da USP, do IPEN, da UNESCO e técnicos da INB (empresa responsável pelo passivo dos rejeitos da mina), o projeto alcançou resultados altamente positivos que possibilitaram não apenas o descarte das águas tratadas de acordo com a legislação ambiental vigente, como também a separação dos metais pesados presentes na drenagem ácida, com previsão de comercialização.

A descontaminação de passivos ambientais hoje existentes no país, associados às atividades de mineração, passa a contar com uma nova tecnologia inovadora, eficiente, econômica e ambientalmente sustentável, a qual foi desenvolvida pela Brasil Ozônio e seus parceiros.

A leitura deste livro proporcionará um melhor entendimento a respeito desse projeto, principalmente quanto a seus benefícios para a sociedade em geral.

Claudio Rodrigues

Centro de Inovação, Empreendedorismo e Tecnologia – Cietec

Diretor-Presidente

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO	17
HISTÓRICO	21
SUBPROJETO “ÁGUAS”	23
SUBPROJETO “PILHAS”	23
AVALIAÇÃO DA SUSTENTABILIDADE DO PROJETO	24
CONCLUSÕES	26
REFERÊNCIAS	26
AUTORES E INSTITUIÇÕES	29
INB - INDÚSTRIAS NUCLEARES DO BRASIL	29
UNESC	30
BRASIL OZÔNIO	31
FUNDAÇÃO PATRIA	32
BNDES	32
EQUIPE DO PROJETO	33
VÍDEO-RESUMO DO PROJETO	34
REFERÊNCIAS	34
DESCRIÇÃO DO PROJETO "PROCESSO DE GERAÇÃO E TRANSFERÊNCIA DE OZÔNIO NA RECUPERAÇÃO DE SOLOS E RECURSOS HÍDRICOS CONTAMINADOS POR METAIS PESADOS EM MINA DE URÂNIO"	35
INTRODUÇÃO	35
EXECUÇÃO DO PROJETO	36
CONCLUSÃO	50
ANÁLISE DAS ATIVIDADES DESENVOLVIDAS X INSERÇÃO DE TECNOLOGIA NO MERCADO	54
RESULTADOS DO PROJETO	54
AVALIAÇÃO DA IT SOBRE A EXECUÇÃO E CONCLUSÃO DO PROJETO	60
OZÔNIO: GENERALIDADES, APLICABILIDADE, ESTADO DA ARTE	63
INTRODUÇÃO	63

GENERALIDADES	63
ATRIBUTOS E QUALIFICAÇÕES DO OZÔNIO	65
PRINCÍPIOS BÁSICOS DA APLICAÇÃO DE OZÔNIO	66
ESTADO DA ARTE: GERAÇÃO, APLICAÇÕES AVANÇADAS, POAS E OTIMIZAÇÃO DE APLICAÇÕES	67
POSSÍVEIS FATORES DESFAVORÁVEIS NA OZONIZAÇÃO	68
REFERÊNCIAS	69
TRATAMENTO OXIDATIVO EM ÁGUAS RESIDUAIS DA MINERAÇÃO DE URÂNIO COM OXIDAÇÃO AVANÇADA DE OZÔNIO	71
INTRODUÇÃO	71
CONTEXTUALIZAÇÃO DO PROJETO TECNOLÓGICO	74
PROCEDIMENTOS EM ESCALA LABORATORIAL DA OZONIZAÇÃO DOS EFLUENTES DA INB	83
RESULTADOS LABORATORIAIS DA OZONIZAÇÃO DOS EFLUENTES DA INB	86
OZONIZAÇÃO DOS EFLUENTES ENSAIOS EM ESCALA LABORATORIAL	88
COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DA OZONIZAÇÃO DOS EFLUENTES DAS QUATRO BACIAS	96
AVALIAÇÃO DOS PRECIPITADOS APÓS A OXIDAÇÃO COM O ₃	99
ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR DO PRECIPITADO APÓS A OXIDAÇÃO COM O ₃	103
CONSUMO DE CAL E FORMAÇÃO DE REJEITO NAS QUATRO BACIAS ESTUDADAS	104
PROJEÇÕES	106
CONSIDERAÇÕES FINAIS	106
SUGESTÕES PARA NOVOS ESTUDOS	107
REFERÊNCIAS	107
INJEÇÃO DE OZÔNIO EM ESTÉREIS DE MINERAÇÃO EM LABORATÓRIO – TRATABILIDADE DAS FASES SÓLIDA E LÍQUIDA	111
INTRODUÇÃO	111
SEQUÊNCIA DE GERAÇÃO DE DAM	111
OBJETIVO DA PESQUISA	112
INVESTIGAÇÃO EXPERIMENTAL	112
RESULTADOS	115

CONCLUSÕES	118
REFERÊNCIAS	119
OXIDAÇÃO QUÍMICA DE PCE EM FASE DISSOLVIDA POR OZÔNIO	121
INTRODUÇÃO	121
MATERIAIS	121
APARATO EXPERIMENTAL	122
ENSAIOS REALIZADOS	123
RESULTADOS	123
CONCLUSÕES	127
REFERÊNCIAS	127
ESTUDO DA PROPAGAÇÃO DO OZÔNIO EM PILHAS DE ESTÉREIS	129
VISÃO GERAL DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINERAÇÃO (DAM)	129
<i>ACIDITHIOBACILLUS FERROOXIDANS</i>	131
MODELAGEM DA OXIDAÇÃO QUÍMICA <i>IN SITU</i> UTILIZANDO OZÔNIO	132
PERMEABILIDADE DO ESTÉRIL DE MINERAÇÃO À MISTURA GASOSA ENTRE AR E OZÔNIO	135
CONSIDERAÇÕES SOBRE O PRESENTE ESTUDO	136
METODOLOGIA	138
EXPERIMENTO COM COLUNA DE ESTÉRIL DE MINERAÇÃO DE URÂNIO	140
EXPERIMENTO COM PILHA-PILOTO DE ESTÉRIL DE MINERAÇÃO DE CARVÃO	140
DETERMINAÇÃO DA PRESSÃO NO CONTORNO DE ENTRADA PARA O EXPERIMENTO COM PILHAS DE ESTÉREIS	140
EXPERIMENTO COM PILHA-PILOTO DE ESTÉRIL DE MINERAÇÃO DE URÂNIO	141
EQUACIONAMENTOS DOS MODELOS PARA A COLUNA E A PILHA DE ESTÉRIL	141
AUTODECOMPOSIÇÃO DO OZÔNIO	143
EXPERIMENTO DE DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE E DA PERMEABILIDADE	144
EQUACIONAMENTO PARA DETERMINAÇÃO DA PERMEABILIDADE	144
RESULTADOS E DISCUSSÃO	146
CONCLUSÃO	164

REFERÊNCIAS	165
PAPEL DOS MICRORGANISMOS NA FORMAÇÃO E TRATAMENTO DE DRENAGEM ÁCIDA	169
INTRODUÇÃO	169
FORMAÇÃO DE DAM A PARTIR DO INTEMPERISMO	173
MICRORGANISMOS REDUTORES DE SUFATO	181
REFERÊNCIAS	182
ASPECTOS FÍSICO-QUÍMICOS MICROBIOLÓGICOS E ECOTOXICOLÓGICOS DOS ESTÉREIS DE MINERAÇÃO	187
ETAPA LABORATORIAL	187
CONSIDERAÇÕES INICIAIS	187
DESENVOLVIMENTO DO EXPERIMENTO	188
COLETA DE AMOSTRAS DE ESTÉREIS DA MINERAÇÃO DE URÂNIO EM CALDAS, MG	190
PADRONIZAÇÃO DO NMP	190
RESULTADOS DO NMP	191
ISOLAMENTO DAS BACTÉRIAS	193
COMPOSIÇÃO E SIMULAÇÃO DOS EXPERIMENTOS LABORATORIAIS	196
CARACTERIZAÇÃO DO ESTÉRIL DE MINERAÇÃO	197
CARACTERIZAÇÃO QUANTO À PRESENÇA DE HPAS NOS ESTÉREIS	200
MONTAGEM E ENCHIMENTO DOS LISÍMETROS	201
RESULTADOS	202
CONCLUSÃO	211
PERSPECTIVAS FUTURAS	211
REFERÊNCIAS	211
CONSIDERAÇÕES SOBRE O DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA E SUA APLICAÇÃO NA INB (UTM CALDAS)	213
INOVAÇÕES NO TRATAMENTO DA DAM	215
REFERÊNCIAS	217
BALANÇO DE MASSA E DE ENERGIA DO TRATAMENTO DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINERAÇÃO DA MINA SÃO GERALDO, SIDERÓPOLIS, SC	219

METODOLOGIA	220
ENSAIO DE NEUTRALIZAÇÃO COM HIDRÓXIDO DE CÁLCIO E HIDRÓXIDO DE SÓDIO	225
RESULTADOS E DISCUSSÃO	228
CONCLUSÃO	245
REFERÊNCIAS	247

APRESENTAÇÃO

**Elidio Angioletto, Francisco Luiz Biazini Filho e
Samy Menasce**

A mineração é uma atividade que está na fronteira entre o início dos processos industriais e a matéria-prima disposta na natureza. Por essa característica, seu impacto sobre o meio ambiente é inevitável. Uma vez isso colocado, o que pode ser trabalhado é a intensidade desses impactos sobre o meio ambiente, no sentido de minimizá-los (considerando as operações atuais) ou de recuperar o meio ambiente, trabalhando sobre passivos ambientais que foram se acumulando ao longo do tempo.

Com enfoque à recuperação de passivos ocasionados por processos de mineração, propôs-se o projeto “Processo de geração e transferência de ozônio na recuperação de solos e recursos hídricos contaminados por metais pesados em mina de urânio”.

O enfoque aos recursos hídricos é justificado em tal projeto, considerando-se a atual escassez desses recursos e a tendência a ficarem cada vez mais restritos. Ainda, a constatação de que grandes quantidades de água estão contaminadas por metais pesados, com pH fora das especificações legais e quantidades bastante expressivas de sulfatos, os quais impedem a utilização das águas para fins potáveis, agrícolas e recreacionais.

Essas águas, assim contaminadas, são comumente conhecidas como Drenagens Ácidas de Mineração – DAM. Elas são geradas, normalmente, com o processo oxidativo de compostos sulfurosos quando estes entram em contato com o oxigênio presente no ar ou na água. Entre os produtos resul-

tantes da oxidação do material sulfuroso na presença de água está o ácido sulfúrico que, em contato com minerais, solubiliza e extrai metais pesados, os quais são lixiviados nessa solução ácida. Esse processo ocasiona uma elevação da quantidade de metais a níveis que inviabilizam o uso desses recursos hídricos e, por consequência, contaminam rios e lençóis freáticos.

Na mineração em subsolo, após o término da mineração em processo de descomissionamento das minas, não raro as galerias enchem de água, pois existem fraturas ou mesmo águas de superfície que chegam até elas. Essas águas do interior das galerias atingem a superfície por meio das bocas de mina, por poços de ventilação ou, ainda, por furos de sonda executados quando da sondagem do terreno.

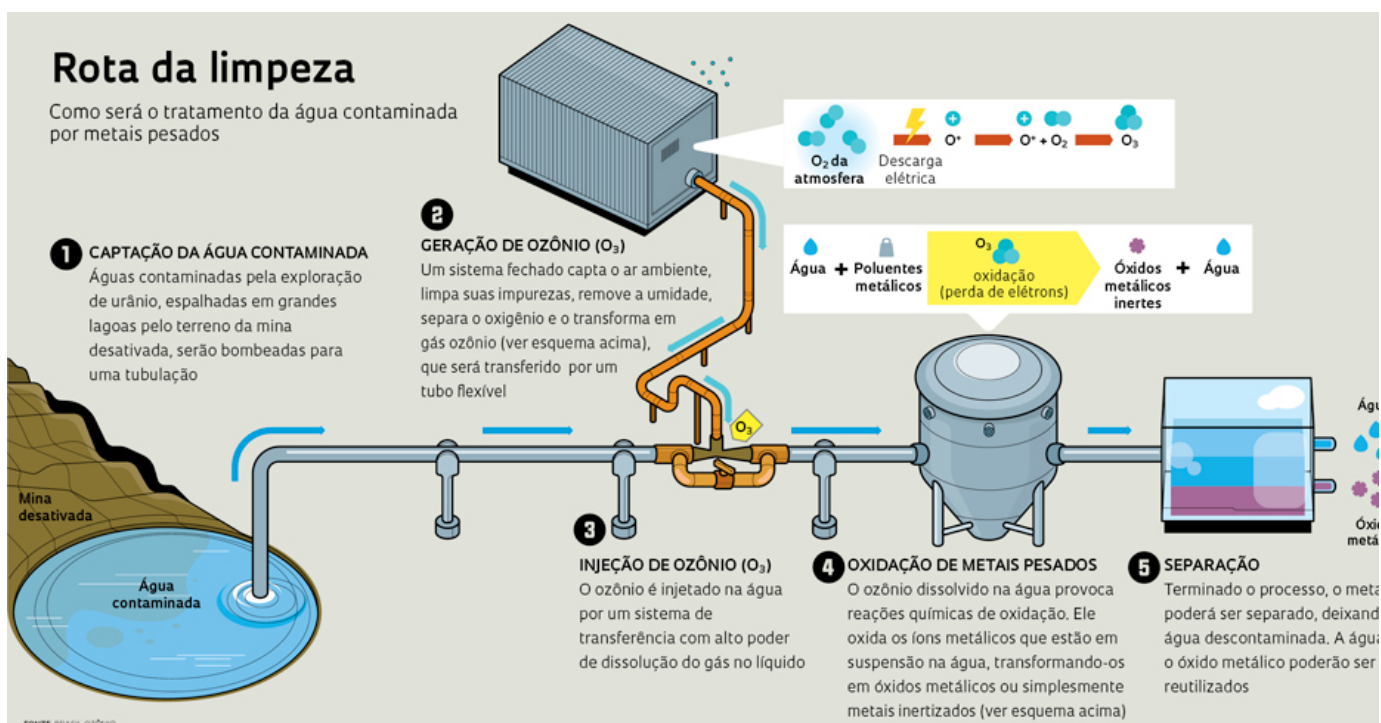
Na mineração de superfície, a cava da mina não raro também se enche de água, a qual se torna ácida se houver condições mineralógicas para tal. Quando ocorre a mineração, depósitos expressivos são realizados contendo materiais que não atingiram a concentração que justifique o seu processamento – os estéreis de mineração – ou ainda materiais que já passaram pelo processo de beneficiamento – os rejeitos de mineração. Esses materiais, dispostos em pilhas e ocupando enormes volumes, também estão sujeitos a entrar em contato com o oxigênio do ar ou com a água, tanto a de precipitação pluviométrica quanto a advinda do lençol freático. Essa água, quando deixa a pilha de rejeitos ou de estéreis que contêm minerais sulfetados, normalmente, já está contaminada e é classificada como DAM.

No sentido de se atacar as duas frentes de trabalho, uma para remediar diretamente a DAM e a outra para impedir sua formação nas pilhas de estéreis e de rejeitos, elaborou-se o referido projeto e foram desenvolvidas atividades tanto no tratamento da DAM quanto no tratamento preventivo realizado nas pilhas de estéreis. Essas atividades ocorreram em dois locais e minerações diferentes – em Caldas, Minas Gerais, em uma mineração de urânio; e em Criciúma, Santa Catarina, em uma mineração de carvão.

Como forma de buscar uma solução para minimizar o problema da DAM, foi dado início aos experimentos que utilizam o ozônio como meio oxidante. Essa forma alotrópica do oxigênio é um poderoso oxidante que atua diretamente na DAM, oxidando os

íons metálicos quando as condições de pH e Eh são adequadas.

Quando se pensou em atuar de forma preventiva em relação à formação da DAM, duas linhas de pensamento foram seguidas: uma visando acelerar a oxidação com o uso do ozônio e de microrganismos, alterando a cinética de reação de tal forma que, em um tempo relativamente curto, se esgotariam as fontes poluidoras; a outra, ao contrário da primeira, visando reduzir essa cinética, eliminando os microrganismos oxidantes de ferro e colocando redutores de sulfato para promover e sustentar essa alteração nas pilhas de rejeitos ou de estéreis. A eliminação dos microrganismos oxidantes de ferro retira um potente catalisador de algumas reações da formação da DAM.



Os experimentos em laboratório e, posteriormente, os resultados obtidos na planta-piloto do projeto apontam que a solução para o tratamento da DAM empregando ozônio é viável técnica e economicamente. A parte do tratamento nas pilhas de estéreis e de rejeitos ainda se encontra sob avaliação, pois diversos mecanismos ainda não foram totalmente assimilados e explicados na literatura; além disso, a aplicação em campo demandará um tempo maior para que os resultados conclusivos sejam obtidos.

Os organizadores

HISTÓRICO

No início do ano de 2011, profissionais das Indústrias Nucleares do Brasil (INB) visitaram a empresa Brasil Ozônio na Incubadora de Empresas de Base Tecnológica de São Paulo (Cietec/Ipen/USP¹). Levaram consigo alguns galões de efluente contaminado por metais pesados, principalmente por manganês e ferro. Queriam testar o efeito do ozônio, pois precisavam tratar mais de 300 m³ por hora, antes de liberar o efluente tratado no ambiente. No tratamento atual, utilizam-se toneladas de cal e, como subproduto do tratamento, geram quantidades significativas de lama a serem armazenadas. Atualmente, em 2016, depois dos problemas da Samarco, em Mariana (MG), percebemos que esses profissionais estavam com razão: armazenar lama é muito perigoso.

Quando o ozônio começou a ser aplicado nas amostras, todos ficaram eufóricos, os contaminantes começaram a precipitar, era possível tratar a água com ozônio. Mas, entre testes de laboratório e uma unidade industrial de tratamento, teríamos que trabalhar muito, investindo tempo e recursos. Como financiar esse desenvolvimento?

Iniciamos a busca de recursos de fomento e, depois de algumas semanas, encontramos no BNDES o Fundo Tecnológico (BNDES Funtec), que se destina a apoiar financeiramente projetos que estimulem o desenvolvimento tecnológico e a inovação de interesse estratégico para o País. O primeiro movimento foi avaliar o edital, depois encaminhar um documento de consulta prévia ao BNDES².

Escrevemos, no segundo semestre de 2011, o projeto “Validar como solução tecnológica inova-

dora a oxidação química com ozônio na recuperação de solos e recursos hídricos contaminados por metais pesados originados na drenagem ácida de bota-foras e barragens de rejeitos em mina de urânio”. Uma ideia embrionária que recebeu vários apoios e germinou.

Ocorreram várias reuniões para estabelecer parcerias e a equipe foi aumentando, até que tomou forma, ficando assim constituída: Instituição de apoio: Fundação PATRIA³; Instituição tecnológica: UNESC⁴; e Empresa interveniente: Brasil Ozônio. Pesquisadores da Osvaldo Cruz, do Ipen e da USP foram convidados e aceitaram participar do projeto.

Em setembro de 2011, tínhamos sua primeira versão e, em fevereiro do ano seguinte, nós nos reunimos no BNDES para passar pela primeira sabatina presencial. Uma palavra proferida por Samy Menasce, sócio-diretor da Brasil Ozônio, resume o trabalho desses meses iniciais: PARSERÁ, pois, como parceria indicaria passado, melhor mudar o dicionário, visto que estávamos olhando para o futuro.

Entre fevereiro e dezembro de 2012, escrevemos o projeto completo e o quadro de usos e fontes. Buscamos também as necessárias licenças da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) e do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA); formalizamos as parcerias; estruturamos a equipe de pesquisa e recebemos a visita dos técnicos do BNDES.

Em janeiro de 2013, fomos oficialmente aprovados pelo BNDES, que publicou a seguinte nota⁵:

¹ Centro de Inovação, Empreendedorismo e Tecnologia/Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/Universidade de São Paulo.

² Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social.

³ Fundação Parque de Alta Tecnologia da Região de Iperó e Adjacências.

⁴ Universidade do Extremo Sul Catarinense.

⁵ Disponível em: <<http://boletim.s bq.org.br/noticias/n784.php>>. Acesso em: 15 abr. 2016.

Inovação e tecnologia para tratamento de passivos ambientais da mineração de urânio. BNDES aprova R\$ 9,6 milhões para projeto que busca desenvolver solução inovadora para tratamento de águas e solos contaminados, utilizando tecnologia com gás ozônio. A Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC), a empresa Brasil Ozônio e o BNDES se uniram em torno de um projeto audacioso: encontrar solução tecnológica para o tratamento de passivos ambientais resultantes das atividades de mineração.

“As regiões próximas às minas tipicamente sofrem com o fenômeno da Drenagem Ácida de Mina (DAM), consequência danosa de uma atividade econômica importante para o Brasil, que resulta na contaminação de solos e rios”, afirma o pesquisador líder do projeto, o Prof. Elidio Angioletto, da UNESC. “E a aplicação de gás ozônio para oxidação dos metais pesados presentes nas águas ácidas que resultam da DAM se apresenta como uma solução inovadora e mais eficiente para minimizar esse problema”, complementa.

O projeto de pesquisa é resultado de diversos ensaios e testes realizados em parceria entre a empresa Brasil Ozônio, especializada em sistemas e equipamentos desenvolvidos por meio de Tecnologia Própria, e as Indústrias Nucleares do Brasil, empresa pública responsável pela cadeia produtiva do urânio no Brasil, da mineração à fabricação do elemento combustível que gera energia elétrica nas usinas nucleares. *“Os resultados preliminares foram animadores”, afirma o Engenheiro Maurício de Almeida Ribeiro, gerente da Unidade de Tratamento de Minérios (UTM) da INB em Caldas (MG), local onde se começou, em 1982, a produção brasileira de urânio, abastecendo a usina de Angra 1 e programas de desenvolvimento tecnológico por 13 anos. Nesta unidade, que atualmente encontra-se em fase de descomissionamento, é que deverá abrigar a planta-piloto que será construída para testar a tecnologia.*

DESAFIOS TECNOLÓGICOS

“Um dos principais entraves para inovações desse tipo é o risco tecnológico inerente ao aumento da escala durante a fase de desenvolvimento da tecnologia”, ressalta Samy Menasce, sócio-diretor da Brasil Ozônio. Nesse sentido, o apoio não reembolsável do BNDES em benefício da Instituição Tecnológica (UNESC), com recursos do Fundo Tecnológico (Fundtec), é fundamental para viabilizar os investimentos necessários. “Vamos aportar R\$ 9,6 milhões nesse projeto”, ressalta Márcio Macedo, Chefe de Departamento da Área de Meio Ambiente do BNDES. A Brasil Ozônio, empresa interveniente da operação, deverá aportar o equivalente a R\$ 1,2 milhão na execução do projeto. “Uma das vantagens dessa estrutura de projeto que promovemos é a parceria Universidade-Empresa, com uma definição de papéis complementares que favorecem a inovação”, afirma.

O projeto conta também com a participação de pesquisadores da Universidade de São Paulo (USP), do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) e da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN). Está prevista, também, a realização de testes na região de Criciúma, para avaliar o desempenho da tecnologia junto aos passivos ambientais associados às minas de carvão mineral.

O início do projeto está previsto para o 1º trimestre de 2013, após a obtenção da autorização do IBAMA.

Consumimos alguns meses em procedimentos administrativos até que, em setembro de 2013, foi liberada a primeira parcela de recursos. Depois de mais de dois anos de trabalho intenso, começávamos a pôr em prática os planos efetivados. Toda a equipe, mais de 20 colaboradores, visitou a INB. A visão da realidade, da dimensão do problema, foi uma injeção de ânimo para enfrentar o desafio.

O projeto foi dividido em duas frentes de trabalho, as quais envolveram diferentes pesquisadores das instituições colaboradoras (USP, IPEN, CNEN, UNESC, INB, Brasil Ozônio). O gerenciamento financeiro deu-se por intermédio da Fundação PATRIA.

SUBPROJETO “ÁGUAS”

Testou-se amplamente a oxidação e precipitação de metais contidos na Drenagem Ácida de Mineração (DAM), tomando-se o cuidado para que os ensaios fossem realizados em laboratórios da INB e em laboratórios credenciados/licenciados pela CNEN. Esses ensaios foram realizados no IPEN. Os resultados demonstraram claramente uma substancial redução dos níveis de metais pesados presentes na DAM, ficando esta dentro dos parâmetros exigidos pelos órgãos ambientais quanto à presença de metais em efluentes para poder ser liberada para o meio ambiente.

Os testes conduzidos em diferentes laboratórios trouxeram segurança, e seus resultados foram aproveitados para o correto dimensionamento da planta-piloto. Eles também serviram, basicamente, para quantificar o ozônio necessário para precipitar a quantidade de manganês presente na DAM. Os testes conduzidos na planta-piloto serviram para otimizar os equipamentos de geração de ozônio e, principalmente, para aperfeiçoar a difusão do ozônio na DAM.

O contato do ozônio com a DAM teve extrema importância para a oxidação total dos metais presentes na drenagem. Os resultados obtidos na planta-piloto deram respaldo para as seguintes conclusões:

- Ocorreu uma substancial economia de hidróxido de cálcio para o tratamento, uma vez que diminui pela metade o valor do pH necessário para se tratar a DAM;
- Retiraram-se os sólidos (óxidos metálicos) após a inserção de ozônio e antes da introdução do hidróxido de cálcio. Esse procedimento permitiu a obtenção de um sólido com valor comercial diferenciado, o qual viabilizará, em parte, o tratamento da DAM. Essa etapa de separação sólido-líquido na planta-piloto para isolar o óxido de manganês da água foi de suma importância. Para que isso ocorresse, alguns diferentes equipamentos foram testados, a saber: Filtro prensa, filtro a vácuo e centrífuga laboratorial.

SUBPROJETO “PILHAS”

A geração de DAM é um processo que ocorre naturalmente a partir da oxidação do enxofre presente em sulfetos e que conduz à produção de acidez e sulfato férrico sempre que água e oxigênio entram em contato com os resíduos de mineração. Outro problema grave é a ocorrência natural de microrganismos do tipo ferrooxidantes, tais como o *acidithiobacillus ferrooxidans*, que pode acelerar muito a geração de DAM, pois seu metabolismo inclui a oxidação do íon ferroso, fazendo com que a velocidade do processo seja fortemente aumentada em relação à velocidade em condições abióticas.

No Subprojeto Pilhas foram testadas as combinações de três fatores, que influenciam a formação da DAM nas pilhas de estéreis, a saber:

- Aplicação de ozônio diretamente nas pilhas de estéreis visando à eliminação microbiológica;
- Introdução de microrganismos ferroxi-dantes para avaliar a eventual aceleração da formação de DAM;
- Introdução de microrganismos sulfato-redutores, visto que, devido ao seu metabolismo, eles realizam a redução de sulfatos, ou seja, a mitigação da DAM.

O planejamento experimental envolvendo as variáveis acima descritas indicou a construção de oito conjuntos experimentais, que foram realizados em triplicata. O estudo teve início com o estéril de mineração de carvão em Criciúma (SC). Atualmente, ocorre o trabalho com o estéril de mineração de urânio na INB, em Caldas, MG. Foram monitoradas as propriedades do efluente gerado por precipitação artificial nas pilhas. As análises físico-químicas mostraram que:

- Quando não ocorre aplicação de nenhum microrganismo e ozônio, ou seja, o conjunto denominado “branco”, a tendência de formação de DAM diminui com o tempo;
- Os conjuntos com microrganismos sulfato-redutores, tanto com a aplicação como sem a aplicação de ozônio, tendem a sair da zona de formação de DAM;
- Todos os demais conjuntos não demonstraram tendência que sinalizasse uma possível saída da região formada de DAM no tempo mensurado.

À exceção do efluente gerado pelo conjunto “branco”, os demais demonstraram que possuem características ecotóxicas:

- Experimentos exploratórios (independentes dos conjuntos) mostraram que a aplicação de ozônio por uma hora foi o suficiente para a eliminação microbiológica;
- Com granulometria reduzida, existe a possibilidade de acelerar muito a reação de oxidação, diminuindo a presença de metais no percolado.

O desenvolvimento e a validação experimental de um modelo matemático envolvendo a dispersão do ozônio nas pilhas de estéreis (de carvão e de urânio) consolidaram uma ferramenta computacional para o projeto de aplicação desse oxidante em escala de campo.

AVALIAÇÃO DA SUSTENTABILIDADE DO PROJETO

Inicialmente, devemos observar que o processo atual de neutralização, com adição de hidróxido de cálcio, é a solução mundialmente mais difundida de tratamento de DAM. Nossos estudos nos levaram à *International Network for Acid Prevention (INAP)*, uma organização global de empresas de mineração que busca a prevenção da drenagem ácida e a lixiviação de metais pesados e que apoia o desenvolvimento mineral responsável. Ela reconhece que a DAM, frequentemente, representa o maior desafio para a indústria de mineração, junto com a dificuldade de manter a “licença social para minerar”, visto que seus impactos podem durar muito tempo e que

a remediação é muito cara. O processo desenvolvido neste projeto é uma inovação de ruptura, a qual pode revolucionar o setor.

DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

O novo paradigma do desenvolvimento sustentável procura satisfazer as necessidades da geração atual, sem comprometer a capacidade das futuras gerações de satisfazerem as suas próprias necessidades. Para que o desenvolvimento sustentável seja alcançado, é crucial harmonizar três elementos centrais: crescimento econômico, inclusão social e proteção ao meio ambiente. Esses elementos são interligados e fundamentais para o bem-estar dos indivíduos e das sociedades. O projeto tem impacto global e é universalmente aplicável notadamente nos âmbitos nacional, regional e local, também podendo ser executado internamente nas organizações. Ele endereça alguns dos 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável, principalmente:

Objetivo 6 - Assegurar a disponibilidade e a gestão sustentável da água e saneamento para todos.

Especificamente no item 6.4: até 2030, aumentar substancialmente a eficiência do uso da água em todos os setores.



Objetivo 7 - Assegurar o acesso confiável, sustentável, moderno e preço acessível da energia para todos.

Especificamente no item 7.a: até 2030, reforçar a cooperação internacional para facilitar o acesso à pesquisa e às tecnologias de energia limpa, incluindo energias renováveis, eficiência energética e tecnologias de combustíveis fósseis avançadas e mais limpas.

Objetivo 8 - Promover o crescimento econômico sustentado, inclusivo e sustentável.

Especificamente no item 8.4: melhorar progressivamente, até 2030, a eficiência dos recursos globais no consumo e na produção e empenhar-se para dissociar o crescimento econômico da degradação ambiental.

Objetivo 9 - Construir infraestruturas resilientes, promover a industrialização inclusiva e sustentável e fomentar a inovação.

Especificamente no item 9.4: até 2030, modernizar a infraestrutura e reabilitar as indústrias para torná-las sustentáveis, com eficiência no uso de recursos aumentada e maior adoção de tecnologias e processos industriais limpos e ambientalmente corretos.

Objetivo 12 - Assegurar padrões de produção e de consumo sustentáveis.

Especificamente no item 12.4: até 2020, alcançar o manejo ambientalmente saudável dos produtos químicos e de todos os resíduos ao longo de todo o ciclo de vida destes, de acordo com os

marcos internacionais acordados, e reduzir significativamente a liberação destes para o ar, a água e o solo, para minimizar seus impactos negativos sobre a saúde humana e o meio ambiente. E no item 12.5: até 2030, reduzir substancialmente a geração de resíduos, por meio da prevenção, da redução, da reciclagem e da reutilização.

CONCLUSÕES

O ozônio, como agente oxidante aplicado de forma adequada, em reatores adequados, e sob condições otimizadas de operação, inertiza metais pesados solúveis e trata eficazmente a Drenagem Ácida de Mineração – DAM nas águas captadas nos bota-foras, caracterizadas por pH ácido, alta concentração de manganês e ferro, entre outros metais.

A concentração inicial de manganês contida nas amostras variou de 20 até 89 mg/L. Após o tratamento com O₃, a concentração final de Mn total encontrada ficou abaixo de 1,0 mg/L, ou seja, abaixo do limite permitido pela resolução CONAMA nº 430/2011, que dispõe sobre as condições e os padrões de lançamento de efluentes.

Consideramos que o objetivo do projeto foi plenamente alcançado e concluímos que a aplicação da Tecnologia Brasil Ozônio resolve o problema da DAM da UTM de Caldas de forma sustentável, com redução significativa do impacto ambiental devido à disposição de resíduos gerados no tratamento.

A tecnologia poderá ser implementada em outras minas, como a de urânio, de ouro, de carvão, de cobre e de zinco, as quais tenham liberação de DAM, o que promoverá um ganho ambiental mui-

to grande em termos de segurança quanto a não liberação de metais pesados em recursos hídricos e para o meio ambiente. Ela também pode gerar uma economia de recursos públicos e privados com a melhoria das condições de saúde da população devido à diminuição dos gastos com tratamento de efluentes e remediação de contaminações.

Foram capacitados profissionais e pesquisadores em uma nova área de conhecimento e em técnicas inovadoras de utilização do ozônio para resolução de problemas ambientais.

Nas Indústrias Nucleares do Brasil - INB, o ozônio foi integrado aos projetos de descomissionamento em curso e será adotado para o tratamento da DAM, em conjunto com as outras tecnologias já consolidadas.

REFÊRENCIAS

- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION – AWWA; WATER ENVIRONMENT FEDERATION – WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. USA: AWWA, APHA, WEF, 1998.
- BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO SOCIAL – BNDES. **BNDES apoia com R\$ 9,6 milhões projeto para tratar solos e áreas contaminados por metais pesados em MG**. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/wps/portal/site/home/imprensa/noticias/conteudo/20130111_ozonio>. Acesso em: 13 maio 2015.
- BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2. ed. Vol. 2. São Carlos: Rima, 2005. 1565 p.
- INTERSTATE TECHNOLOGY & REGULATORY COUNCIL – ITRC. **Mining waste treatment technology selection**. Disponível em: <<http://www.itrcweb.org/miningwaste-guidance>>. Acesso em: 25 maio 2016.

MAHMOUD, A.; FREIRE R. S. New methods for enhancing ozone efficiency on contaminated water treatment. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 198-205.

MEYER, S. T. O uso de cloro na desinfecção de águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública. **Cad. Saúde Públ.**, Rio de Janeiro, v. 10, n. 1, p. 99-110, jan./mar. 1994.

MINE ENVIRONMENT NEUTRAL DRAINAGE – MEND. **Acid rock drainage prediction manual**. Disponível em: <<http://mend-nedem.org/category/uncategorized/>>. Acesso em: 25 maio 2016.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS – ONU. **Relatório mundial das Nações Unidas sobre desenvolvimento dos recursos hídricos: água para um mundo sustentável – Sumário Executivo**. Disponível em: <http://www.unesco.org/new/fileadmin/MULTIMEDIA/HQ/SC/images/WWDR2015ExecutiveSummary_POR_web.pdf>. Acesso em: 17 fev. 2015.

PLATAFORMA ODS. **Estratégia ODS**. Disponível em: <<http://plataformaods.org.br/>>. Acesso em: 25 maio 2016.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA. Inovação e tecnologia para tratamento de passivos ambientais da mineração de urânio. **Boletim eletrônico 1059**, 24 jan. 2013. Disponível em: <<http://boletim.s bq.org.br/noticias/n784.php>>. Acesso em: 15 abr. 2016

TEWALT, S. J. et al. **Use of ozone to remediate manganese from coal mine drainage waters**. Paper was presented at the 2005 National Meeting of the American Society of Mining and Reclamation, Breckinridge CO, June, p. 19-23, 2005. Published by ASMR, 3134. Montavesta Rd., Lexington, KY 40502.

THE INTERNATIONAL NETWORK FOR ACID PREVENTION – INAP. **Drainage treatment**. Disponível em: <<http://www.gardguide.com/>>. Acesso em: 25 maio 2016.

THE INTERNATIONAL NETWORK FOR ACID PREVENTION. **Acid drainage**. Disponível em: <<http://www.inap.com.au/acid-drainage/>>. Acesso em: 25 maio 2016.

AUTORES E INSTITUIÇÕES

INB - INDÚSTRIAS NUCLEARES DO BRASIL

O Brasil detém uma das maiores reservas de urânio do mundo, o que garante uma posição estratégica no uso de tecnologias limpas para geração de energia em relação à demanda de fontes energéticas. A aplicação comercial do urânio se dá intrinsecamente na geração de energia elétrica. As usinas nucleares de Angra I e Angra II contribuem de forma estratégica para a matriz elétrica brasileira. Juntas, geram o equivalente a um terço do consumo de energia elétrica do estado do Rio de Janeiro. Elas também representam 3% da geração nacional.

No município de Caldas (MG), a partir de 1982, operou-se o primeiro complexo mineiro-industrial de urânio instalado no Brasil, sendo também a primeira mina de urânio na América Latina. Atendeu durante sua vida útil às demandas de recargas do reator de Angra I e de outros programas de desenvolvimento tecnológico, especialmente do programa Reator Multipropósito, sob a responsabilidade do Centro Experimental de Aramar, Marinha Brasileira. As reservas de U_3O_8 nessa jazida foram estima-

das em 4.500 toneladas. Por sua complexa constituição mineralógica, obrigou o desenvolvimento de um processo original na extração do urânio e de elementos associados, o que foi feito com sucesso por técnicos da INB, desde o processamento químico do mineral até o produto final – de um concentrado denominado diuranato de amônio ou *yellowcake*. Desde 2005, a unidade encontra-se em fase de descomissionamento e sob o controle da INB (INB, 2016).

Desde o início da operação na unidade de Caldas, ações de controle foram realizadas para minimizar e estabilizar o seu potencial poluidor, por meio do desenvolvimento de programas de monitoramento e proteção do meio ambiente. Atualmente, seu corpo técnico concentra todos os esforços para desenvolver e viabilizar novos projetos de cunho tecnológico, de modo a serem aplicados nessa etapa de fechamento de mina. Alguns dos processos que destacamos são a troca iônica visando à recuperação de urânio e à descontaminação de efluentes e a precipitação de diversos contaminantes na forma de óxidos metálicos ou de complexos metálicos insolúveis em água, utilizando o ozônio como agente oxidante.

Figura 1 - Vista superior do Complexo Mineiro-Industrial da unidade de Caldas.



Fonte: Acervo dos Autores.

Por outro lado, as reservas de água potável no mundo tendem a diminuir em até 40% nas próximas décadas. Isso, somado a ciclos influenciados por fenômenos naturais que acentuam mudanças significativas nos padrões de precipitação e temperatura nas regiões brasileiras, desde secas na região sudeste e nordeste até enchentes provocadas por concentração de chuvas localizadas nas regiões norte e sul, potencializa o agravamento da qualidade das águas próprias para o consumo humano (ONU, 2014).

Atualmente, compostos inorgânicos à base de cloro são largamente utilizados pelo fato de apresentarem efeitos bactericidas no tratamento da água potável; também atuam no controle de microrganismos patogênicos e na oxidação de espécies químicas (MEYER, 1994). A presença de íons metálicos, como Fe^{2+} e Mn^{2+} , implica em potenciais impactos ao homem, se consumidos, e ao meio ambiente quando não disponibilizado o tratamento adequado. A eventual formação de *trihalometanos*, subproduto indesejado gerado no processo de desinfecção quando o cloro é empregado, acrescenta riscos potenciais à saúde pública, em que a potabilidade da água é alcançada a partir do uso de cloro e seus derivados (BERNARDO; DANTAS, 2005).

O ozônio, alótropo triatômico do oxigênio, é encontrado na estratosfera e possui forte ação oxidante e de desinfecção, além de não ser fonte intrínseca de poluição. Sua redução para oxigênio molecular é espontânea e possui elevado potencial de oxidação (TEWALT et al., 2005; MAHMOUD; FREIRE, 2007). Como principal insumo para a formação do gás ozônio, utiliza-se o ar atmosférico, que é comprimido e transferido para o concentrador de oxigênio – nele, as zeólitas adsorvem molé-

culas de oxigênio e os outros gases que compõem o ar atmosférico são purgados, principalmente o nitrogênio. Uma vazão adequada de gás oxigênio em pureza de aproximadamente 92% (grau medicinal) é enviada para os geradores de ozônio, os quais são compostos por dielétricos que, a partir de descarga elétrica (efeito corona), desestabilizam as moléculas de oxigênio, dando origem às moléculas de ozônio. Este gás tem a característica de ser forte oxidante, e sua autodecomposição gera oxigênio.

UNESC

A Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC) é uma instituição educacional comunitária com mais de 45 anos de história. Situada em Criciúma, SC, tem como missão “educar, por meio do ensino, pesquisa e extensão, para promover a qualidade e a sustentabilidade do ambiente de vida”. A instituição entende que a Pesquisa é uma dimensão própria da Universidade, sem a qual o próprio sentido de Universidade se perde. Assim, estimula e fortalece o desenvolvimento da pesquisa nos vários níveis de sua atuação, como uma forma estratégica de garantir a sua consolidação enquanto Universidade.

Sua participação no projeto foi como Instituição Tecnológica e responsável técnica por aplicar, avaliar e construir indicadores de eficácia da aplicação de ozônio nos solos e nas águas, ou seja, por fazer toda a parte científica entre o problema e o resultado esperado, utilizando a ferramenta da instituição parceira, nesse caso, os geradores de ozônio da Brasil Ozônio.

De acordo com o coordenador dos trabalhos de pesquisa do projeto, professor doutor Elidio Angioletto (UNESC), a instituição está inserida em

uma região altamente impactada pela mineração de carvão, assim “não pode se furtar de participar de forma ativa na busca de soluções para esses problemas”, pois a temática faz parte de sua missão (UNESCO, 2013).

Além de contribuir para a recuperação da água proveniente de drenagem ácida gerada em área de mineração de urânio, também promoveu estudos para a recuperação e tratamento de drenagem ácida com o uso de ozônio da mina São Geraldo, situada em Siderópolis, SC.

BRASIL OZÔNIO

A ideia deste projeto nasceu a partir de uma consulta feita à empresa Brasil Ozônio pelas Indústrias Nucleares do Brasil - INB, por intermédio de seu gerente, Eng. Maurício de Almeida Ribeiro, o qual questionou se seria possível o ozônio oxidar o manganês – metal pesado. A partir da afirmação, deu-se início a uma enorme sequência de testes, ozonizando-se o efluente DAM (Drenagem Ácida de Mineração), contaminado pelo manganês, e feitas todas as análises físico-químicas nos laboratórios da INB, cujos resultados obtidos foram positivos.

Resultados positivos em testes consistentes, tamanho do passivo ambiental da INB e sua perspectiva de solução levaram a Brasil Ozônio a procurar uma linha de fomento apropriada para a apresentação do projeto, utilizando a tecnologia Brasil Ozônio em processo de oxidação dos metais pesados, tanto na água como no solo.

Da procura de parceiros – Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC) e Fundação PATRIA –, elaboração do projeto até as negociações com o BNDES, INB, IBAMA e CNEN¹, foram mais de 18

meses, quando, então, ocorreu a aprovação do projeto pelo BNDES.

Pesquisadores renomados de diversas áreas, técnicos e engenheiros treinados no decorrer do projeto e a participação ativa da equipe da INB fizeram deste projeto um sucesso, propiciando ao mundo da extração de minérios um novo caminho para a preservação do meio ambiente a partir da possibilidade de descontaminação da água e do solo poluídos por metais pesados.

Em paralelo com a ação na INB, iniciou-se semelhante atividade na UNESCO, em Criciúma, SC, no sentido de tratar a DAM resultante da extração de carvão em minas. Outro sucesso.

Coube à Brasil Ozônio, cuja equipe de técnicos, engenheiros e administradores dedicou 15.865 horas aos trabalhos, além da coordenação, o desenvolvimento dos projetos de instalação, os testes e o acompanhamento da montagem de cada um dos 182 geradores, que foram customizados e instalados; o projeto dos sistemas de concentração de oxigênio; as instalações dos sistemas de transferência do gás ozônio para a água e solo; os reatores; a adaptação de *containers* para receber os equipamentos; o sistema de monitoramento dos equipamentos via celulares.

A montagem em si de todos os equipamentos, as instalações e manutenções, assim como as modificações em campo foram efetuadas por uma equipe contratada pela Fundação PATRIA, coordenada pela Brasil Ozônio, composta por três técnicos e uma engenheira ambiental.

Em decorrência deste projeto, a Brasil Ozônio, por meio de sua área de P&D,² otimizou sua Tecnologia de Geração de Ozônio por meio da fixação

¹Comissão Nacional de Energia Nuclear.

²Pesquisa e desenvolvimento.

de maiores valores de produção e concentração; da transferência de ozônio por meio do aprimoramento de seus reatores; do monitoramento a distância por intermédio do desenvolvimento de um sistema eletrônico e de transmissão de dados via celular e internet; além do aprimoramento técnico da equipe.

Como decorrência desse salto em Inovação e Tecnologia, no ano de 2015, a Brasil Ozônio foi escolhida pela FGV³ e APEX⁴ dentre as cinco melhores empresas do País em Inovação e Sustentabilidade e recebeu dois Fundos de Investimentos.

Beneficiária, Intervenientes, Pesquisadores, Equipe Técnica, Consultores, Prestadores de Serviços e Fornecedores, todos da mais alta qualidade técnica, comprometimento, parceria e dedicação, aliados à participação financeira, ao acompanhamento, à auditoria e à orientação do BNDES, permitiram o total sucesso deste projeto. Pela primeira vez, surgiu uma solução sustentável para a descontaminação de água e solo poluídos por metais pesados, que constituem enormes passivos ambientais.

FUNDAÇÃO PATRIA

O gerenciamento administrativo e financeiro e demais atividades de apoio ao projeto ficaram a cargo da Fundação Parque de Alta Tecnologia da Região de Iperó e Adjacências⁵ (IA⁶), na condição exclusiva de aplicar e gerir os R\$ 9,6 milhões advindos do Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES).

As ferramentas de gestão tinham como premissas processar todas as informações e as de-

mandas administrativas e de apoio operacional do projeto, para o fiel cumprimento da legislação vigente, com agilidade necessária e aplicação integral dos procedimentos de licitações contidos na Lei Federal nº 8.666, de 21 de junho de 1993⁷.

No período de três anos de execução do projeto, a equipe se responsabilizou pela execução e cumprimento dessas atribuições, produzindo cerca de 10.000 documentos. As importações nele explicitadas totalizaram R\$ 2.320.453,20, todas elas aprovadas pelo CNPq⁸ e realizadas nos prazos programados. O êxito obtido se notabilizou na profícua harmonia entre o gerenciamento técnico e o gerenciamento administrativo, precedidos de reuniões semanais em que todas as demandas foram processadas e aprovadas.

BNDES

O Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social – BNDES considera que a inovação constitui uma importante estratégia para o aumento da competitividade das empresas brasileiras. Nesse sentido, trata o tema como uma de suas prioridades e dispõe de um conjunto de instrumentos de financiamento, participação acionária e fundos de investimento voltados a estimulá-la.

Ciente da dificuldade do Sistema Brasileiro de Inovação em converter sua produção científica em inovação e competitividade na indústria, em 2006, o BNDES recriou o Funtec em novas bases. A partir de então, seu papel passou a ser o de promover a parceria entre Instituições Tecnológicas (ITs) e empresas para o desenvolvimento tecnológico de

³Fundação Getúlio Vargas.

⁴Agência Brasileira de Promoção de Exportações e Investimentos.

⁵Fundação PATRIA.

⁶Instituição de apoio.

⁷Institui normas para licitações e contratos da Administração Pública e dá outras providências.

⁸Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.

novos produtos e processos que possam ser introduzidos no mercado. De 2007 a 2015, foram contratadas operações que totalizam R\$ 898 milhões. Trata-se de seu único instrumento não reembolsável de apoio à inovação, que tem por objetivo apoiar a pesquisa científica e tecnológica aplicada em projetos desenvolvidos por Instituições de Ciência e Tecnologia (ICTs) com a interveniência de empresas. Essa cooperação é fundamental para aproximar o conhecimento da academia da estratégia de PD&I (pesquisa, desenvolvimento e inovação) das empresas brasileiras, gerando tecnologias com potencial de introdução no mercado.

Para atender ao seu objetivo, o Fundo foi estruturado segundo as seguintes diretrizes:

- a. Buscar de soluções para gargalos e oportunidades tecnológicas para o desenvolvimento sustentável do País;
- b. Concentrar esforços em temas específicos, nos quais as empresas brasileiras possam vir a assumir papel de destaque ou liderança no plano mundial, evitando-se a pulverização de recursos;
- c. Assegurar a continuidade dos esforços desenvolvidos pelos Institutos de Pesquisas e empresas em áreas selecionadas, objetivando acelerar a obtenção dos resultados;
- d. Apoiar projetos que contenham mecanismos que prevejam a efetiva introdução de inovações no mercado;
- e. Fomentar a aproximação entre ICTs e empresas, promovendo a aplicação de conhecimento gerado na academia ao setor produtivo.

Em 2016, a equipe do BNDES publicou um artigo na Revista do BNDES nº 45⁹ apresentando a primeira avaliação sistêmica de efetividade dos projetos de Funtec concluídos até 2014. Os resultados apontam para o sucesso do Fundo no sentido de promover a relação universidade/empresa, criar novas competências nas instituições apoiadas e em introduzir novos produtos e tecnologias no mercado. O presente projeto é mais um dos casos de sucesso que se soma aos projetos já avaliados.

EQUIPE DO PROJETO

Pesquisadores e Coordenadores

Elidio Angioletto

Elita Fontenele Urano de Carvalho

Francisco Luiz Biazini Filho

Frederico A. Lage Filho

Humberto Gracher Riella

Ivan Santos

José Carlos Depintor

Maria Eugenia Gimenez Boscov

Samy Menasce

Equipe Técnica

Ana Carolina Feltrin

Everton Angioletto

João Paulo Barolli

José Cícero de Lira Oliveira

⁹Disponível em: <<https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/9354>>. Acesso em: 17 nov. 2016.

Márcio Aparecido Martins

Maurício de Almeida Ribeiro

Mirna Marianne Suzin e Silva

Rafael Leandro Cassimiro Araujo dos Santos

Taís Máscia Cecchi

Talita Bernardino Li

Thauan Gomes

Willian Acordi Cardoso

Colaboradores

Alex Garcia Pinheiro

Carla Marçal Silva

Erlon Mendes

Isac Moisés Wajc

Marcos Hideki Yamanaka

Marinho Bastos Quadri

Mirna Marianne Suzin e Silva

Natalia Rodrigues Guimarães

Paulo F. Moreira Júnior

Suelen Zanin Manfioletti

VÍDEO-RESUMO DO PROJETO

Para assistir ao vídeo-resumo do projeto acesse o *link*: http://www.brasilozonio.com.br/pa- ges/noticia_detalhe/cd:63/titulo:Projeto%20BRA- SIL%20OZONIO%20-%20BNDES%20-%20INB%20 -%20FUNDA%20-%20PATRIA%20 -%20UNESC.

REFERÊNCIAS

BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2. ed. Vol. 2. São Carlos: Rima, 2005.

INDÚSTRIAS NUCLEARES DO BRASIL - INB. **Perguntas frequentes**. Julho 2016. Disponível em: <file:///C:/Users/ revisaoeditora/Downloads/INB_-_FAQ20160704025546%20 (2).PDF>. Acesso em: 18 jul. 2016.

MAHMOUD, A.; FREIRE R. S. New methods for enhancing ozone efficiency on contaminated water treatment. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 198-205, 2007.

MEYER, S. T. O uso de cloro na desinfecção de águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública. **Cad. Saúde Públ.**, Rio de Janeiro, v. 10, n. 1, p. 99-110, jan./mar. 1994.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS – ONU. **Relatório mundial das Nações Unidas sobre desenvolvimento dos recursos hídricos: água para um mundo sustentável – Sumário Executivo**. 2014. Disponível em: <http://www.unesco.org/new/fileadmin/MULTIMEDIA/HQ/SC/images/WWDR2015ExecutiveSummary_POR_web.pdf>. Acesso em: 17 fev. 2015.

TEWALT, S. J. et al. **Use of ozone to remediate manganese from coal mine drainage waters**. Paper was presented at the 2005 National Meeting of the American Society of Mining and Reclamation, Breckinridge CO, June, p. 19-23, 2005. Published by ASMR, 3134 Montavesta Rd., Lexington, KY 40502.

UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC. **Unesc pesquisa soluções para tratar solos e água contaminados em Minas Gerais**. Disponível em: <<http://www.unesc.net/portal/blog/ver/298/21847>>. Acesso em: 19 jan. 2013.

DESCRIÇÃO DO PROJETO “PROCESSO DE GERAÇÃO E TRANSFERÊNCIA DE OZÔNIO NA RECUPERAÇÃO DE SOLOS E RECURSOS HÍDRICOS CONTAMINADOS POR METAIS PESADOS EM MINA DE URÂNIO”

Elidio Angioletto, Thauan Gomes, Francisco Luiz Biazini Filho e Samy Menasce

INTRODUÇÃO

O uso de nova tecnologia para uma determinada área deve percorrer um caminho cuja metodologia está bem difundida, testada e aceita. Esse caminho normalmente inicia com testes em escala laboratorial em que se estuda a influência de diversas variáveis. Quando já se tem relativa segurança de que a solução proposta funciona para o processo específico, normalmente se realiza (sempre que possível) o estudo em planta-piloto. Nessa etapa do trabalho em planta-piloto, são abordadas outras variáveis, como vazão ótima, estimativa real de quantificação de insumos, estimativa real de custos para efetuar o processo, estimativa aproximada de investimentos necessários para implantar o processo em escala industrial.

O projeto ozônio percorreu esses passos: nasceu de uma procura por parte das Indústrias Nucleares do Brasil (INB) para que a empresa Brasil Ozônio fizesse a aplicação do ozônio para oxidar os metais presentes na DAM da unidade INB de Caldas (MG). Os experimentos preliminares se mostraram muito positivos e iniciou-se uma série de testes com aplicação *in loco* utilizando a unidade móvel da Brasil Ozônio. Os resultados das análises laboratoriais realizadas na DAM após o tratamento com ozônio permitiram concluir que essa tecnologia dá uma resposta excepcional aos parâmetros exigidos pelas leis ambientais, enquadrando-se na maioria deles. A resposta principal foi com o manganês,

elemento normalmente presente em grande quantidade na DAM e de difícil tratamento com o uso do hidróxido de cálcio (tecnologia atualmente utilizada pela empresa para o tratamento), pois exige que o pH seja elevado até 11, elevando o seu consumo. Esse gasto de neutralizante foi mensurado e após a aplicação do ozônio se conseguiu uma substancial redução. Isso foi possível porque com o uso do ozônio a oxidação acontece com valor de pH pouco acima de 3,0, sendo muito menor que o requerido com o uso do hidróxido de cálcio. Esse fato decorre da característica de que a formação dos compostos de manganês depende da relação pH x Eh e de que o ozônio possui como característica elevar bastante o valor do Eh, quando aplicado na Drenagem Ácida.

Após a constatação de que o tratamento era tecnicamente viável e de que havia indicadores de ser economicamente atrativo, procurou-se, ainda, saber se o mesmo método funcionaria com DAM de outro tipo de mineração, então se escolheu a mineração de carvão como o segundo lugar a ser testado. Foi nesse contexto que a FUCRI/UNESC entrou no projeto. A região carbonífera do sul de Santa Catarina está ambientalmente muito impactada pela mineração de carvão, cujo impacto se estende por mais de 6000 ha de solo e três bacias hidrográficas: Bacia do Rio Araranguá; Bacia do Rio Urussanga e Bacia do Rio Tubarão. Esse imenso passivo ambiental serviu de estímulo para que a UNESC fizesse parceria com a Brasil Ozônio, com a INB e com a Fundação PATRIA para juntos proporem ao BNDES um projeto na modalidade FUNTEC, com o objetivo de instalar plantas-piloto para se certificar de que

a solução estudada em laboratório tanto com DAM da mineração com urânio quanto aquela da mineração de carvão poderia ser tratada em escala maior. Nessa tarefa, juntaram-se ainda renomados pesquisadores do IPEN-USP. Esse estudo evoluiu de tal forma que foram implantadas quatro plantas-piloto na INB de Caldas (MG), sendo três para tratamento de DAM e uma para tratamento de estéril de mineração de urânio; e também três na região carbonífera do sul de Santa Catarina, sendo duas para DAM e outra para rejeitos de mineração de carvão. Testes e otimizações foram desenvolvidos para que, ao final do projeto, fosse possível, com segurança, apontar o uso de ozônio para tratamento de DAM tanto gerada em mineração de urânio como aquela gerada na mineração de carvão.

Outro importante estudo foi realizado com os sólidos que saem no processo de tratamento da DAM. A presença de óxidos de manganês e de terras raras como o óxido de cério torna esse subproduto muito interessante do ponto de vista de aproveitamento como matéria-prima para diversos processos. Um estudo de eficiência e os balanços de massa e energia foram realizados nas plantas-piloto e com isso o custo de tratamento por volume de DAM foi estimado. Por fim, o custo de implantação e de operação do processo industrial foi pré-determinado, utilizando-se sólida base obtida na planta-piloto.

Ademais, na área científica e bibliográfica, foram produzidas duas patentes, três dissertações de mestrado, um trabalho de iniciação científica, dois artigos publicados em congresso, um artigo publicado em revista científica. Além disso, foram realizadas diversas reportagens, entrevistas e publicações em sítios da área da mineração.

Como perspectivas futuras já se tem confeccionado um projeto intitulado “Tratamento Integrado de Recursos Hídricos Contaminados por Mineração de Urânio UTM-Caldas, MG”. Esse projeto está sendo submetido pela INB ao BNDES e à FINEP¹, com vistas a financiamento para implantação Industrial.

EXECUÇÃO DO PROJETO

Neste capítulo, será relatado como o trabalho foi pensado e como ocorreu o desenvolvimento ao longo do projeto. No desenvolvimento das atividades, seguiram-se duas grandes linhas: a primeira ação para se tratar a DAM (Subprojeto águas) e a segunda com a finalidade de se evitar a formação de DAM (Subprojeto solos). Também será descrito brevemente como ocorreram os estudos na etapa laboratorial e as implantações e estudos das plantas-piloto.

PRINCIPAIS ETAPAS E ATIVIDADES DESENVOLVIDAS NA EXECUÇÃO DO PROJETO

No desenvolvimento do projeto de pesquisa, seguiu-se basicamente o roteiro representado na figura 1. Pode-se observar que esse roteiro foi dividido em três grandes etapas: pré-testes, estudos laboratoriais e estudos em plantas-piloto.

¹ Financiadora de Estudos e Projetos.

Figura 1 - Diagrama representativo das etapas de execução do projeto.



Fonte: Elaborada pelos Autores.

PRÉ-TESTES

Inicialmente, realizaram-se alguns pré-testes com a unidade móvel na Brasil Ozônio, na INB e também na UNESC. Esses testes serviram de embasamento para a proposição deste projeto e, a título de exemplificação, parte deles estão ilustrados nas figuras 2a a 2d.



b) DAM antes de iniciar a oxidação com O_3 .

Figuras 2a a 2d - Testes preliminares de oxidação de DAM com ozônio.



a) Coleta de DAM na área do Iparque.



c) Após a oxidação com O_3 .



d) Aspecto da amostra oxidada com O_3 com o decorrer do tempo.

Fontes: Acervo dos Autores.

As conclusões deste estudo foram que os principais detalhes que devem ser levados em consideração quando se pensar em utilizar ozônio para tratamento de drenagem ácida são:

- O pH: deve ser observado e estando abaixo de 3,0; deve ser corrigido até valores um pouco acima deste (caso das surgências na área da GASPETRO e da Mina do Toco);
- O pH diminui com a aplicação de ozônio (observado na DAM da Mina A);
- Com a correção do pH e com a aplicação de ozônio pode-se ajustar a presença de metais para o requerido na legislação;
- Quanto aos sulfatos, um tratamento adicional deve ser realizado, pois a adição de ozônio não modificou os parâmetros.

ESTUDOS LABORATORIAIS

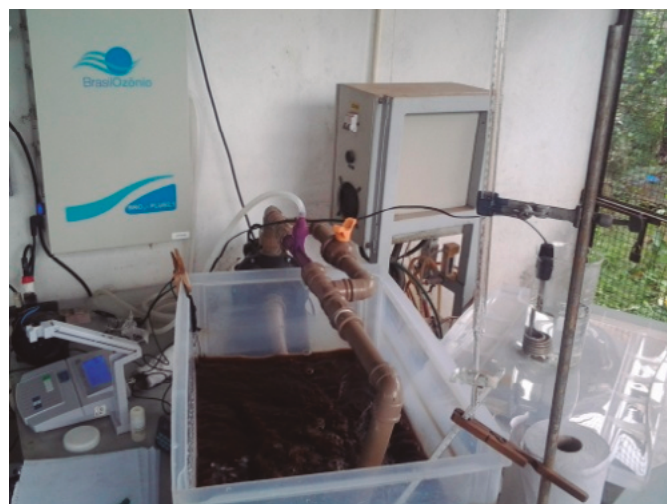
Após o início do projeto, os testes laboratoriais serviram de base para o dimensionamento

das plantas-piloto. Esses testes consistiram basicamente em mensurar a quantidade de ozônio necessária para oxidar determinada quantidade de DAM, a quantidade de neutralizantes para que o pH esteja adequado à oxidação com ozônio e depois de oxidado neutralizar até 7,0 para que o efluente possa ser lançado no meio ambiente. Diversos testes foram conduzidos. As figuras 3a a 3d trazem ilustrações desses procedimentos.

Figuras 3a a 3d - Testes laboratoriais da oxidação de DAM da INB com ozônio nos Laboratórios da INB e do IPEN.



a) Um dos locais onde a DAM foi coletada na INB.



b) Equipamento laboratorial de geração de ozônio montado no IPEN para oxidação da DAM.



c) Aspecto da oxidação da DAM mostrando a floculação e sedimentação.



d) Aspecto da DAM oxidada por ozônio.

Fontes: Acervo dos Autores.

Nas figuras 3a a 3d estão ilustrados alguns aspectos dos testes laboratoriais executados no IPEN e na INB com a DAM coletada na INB. O relatório com maiores detalhes desses testes, com as quantificações e resultados obtidos serão discutidos em capítulos posteriores. Como principal conclusão destes estudos laboratoriais deve ser salientado o seguinte:

- A oxidação do ferro ocorre preferencialmente à oxidação do manganês;
- A adição de excesso de ozônio em DAM com presença de manganês fará com que ocorra a formação do íon solúvel permanganato – MnO_4^- ;

- O elevado potencial eletroquímico de oxidação do ozônio torna possível o manganês precipitar em meio ácido na forma de óxido;
- Determinados elementos não formam compostos estáveis ao serem oxidados com o ozônio, como é o caso do zinco, do alumínio e do lantânio;
- Há uma importante diminuição no consumo do hidróxido de cálcio (cal hidratada), com a oxidação com ozônio, podendo esse valor chegar a 80% de redução;
- Com a redução da quantidade de hidróxido de cálcio (cal hidratada) ocorre a redução da produção de lama no processo;
- A oxidação com ozônio abre a possibilidade de realizar a precipitação seletiva de óxidos metálicos;
- O urânio presente na DAM deve ser separado por outro processo (troca iônica);
- O tório pode ser precipitado de forma seletiva;
- O ozônio foi especialmente eficaz na precipitação do Fe, Mn, Ce, tanto na DAM da INB quanto com a DAM da região carbonífera.

Estudos laboratoriais no subprojeto solos

Para os estudos laboratoriais no subprojeto solos, seguiu-se o planejamento de experimental, no qual as seguintes variáveis foram combinadas: presença ou não de ozônio; microrganismos oxidantes de ferro e microrganismos redutores de sulfato.

De acordo com o planejamento experimental e, ainda, conforme as características mensuradas em campo, foram montados lisímetros, que foram preenchidos com estéril de mineração de carvão, compactando-os de forma a simular as condições reais em campo. Na sequência, fez-se “chuva artificial”, depois se inocularam os microrganismos e aplicou-se ozônio, seguindo o planejamento experimental. As figuras 4a a 4f trazem ilustrações dos testes laboratoriais executados no IPARQUE/UNESC no subprojeto solos.

Figuras 4a a 4f - Procedimentos realizados nos estudos laboratoriais no subprojeto solos.



a) Mensuração das propriedades do estéril de mineração de carvão em campo.



b) Detalhe da mensuração das propriedades do estéril de mineração de carvão em campo.



c) Detalhe das coletas de rejeito em pilhas de pirita para isolamento de microrganismos ferrooxidantes (Mina A - Criciúma).



d) Detalhe do local de coleta de lodo para isolamento de microrganismos sulfato-redutores (Mina A - Criciúma).



e) Detalhe dos lisímetros sendo preenchidos.



f) Lisímetros montados e experimento em andamento.

Fonte: Acervo dos Autores.

Os principais resultados obtidos nesse experimento foram reportados no artigo “Controle de microrganismos formadores de drenagem ácida em estéreis de mineração de carvão utilizando ozônio”, apresentado no XXVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, em Poços de Caldas, MG, 18 a 22 de outubro de 2015.

Os resultados obtidos levaram às seguintes conclusões:

- a) Quando não ocorre aplicação de nenhum microrganismo nem aplicação de ozônio (branco), a tendência de formação de DAM diminui com o tempo;
- b) Os conjuntos com microrganismos sulfato-redutores, tanto com a aplicação como sem a aplicação de ozônio, tenderam a sair da zona de formação de DAM;
- c) Os demais conjuntos não demonstraram tendência que sinalizasse possível saída da região formadora de DAM no tempo mensurado;

- d) Os conjuntos demonstraram que continuam com características ecotóxicas, com exceção do conjunto branco;
- e) Experimentos exploratórios (independentes dos conjuntos) demonstraram que a aplicação de ozônio por uma hora foi o suficiente para que o Número Mais Provável (NMP) de ambas as espécies de microrganismos caísse para abaixo do limite de detecção;
- f) Contrariando o esperado dos experimentos exploratórios, não se observou uma tendência clara para a eliminação dos microrganismos com a aplicação do ozônio nos conjuntos.

Esses resultados, no entanto, não foram conclusivos e continuam sendo avaliados em planta-piloto montada na UNESC, com rejeitos de mineração que apresentam efeitos de maior intensidade (mais fáceis de serem mensurados ao longo do tempo).

ESTUDO COM ESTÉREIS DE MINERAÇÃO DE URÂNIO

Por outro lado, na USP, outro grupo estudou em laboratório a oxidação dos estéreis de mineração por ozônio. As figuras 5a e 5b apresentam ilustrações desse experimento em laboratório.

Os ensaios de coluna simularam efetivamente a geração de drenagem ácida de mineração, e a presença de ferro, a diminuição do pH e o aumento da condutividade foram detectados no percolado formado pela adição de água destilada e deionizada aos estéreis.

Figuras 5a e 5b - Ilustrações do experimento de oxidação dos estéreis de mineração de urânio.



a) Estéril de mineração de urânio.



b) Detalhes do experimento com coluna.

Fontes: Acervo dos Autores.

ESTUDO COM AS PLANTAS-PILOTO

Tratamento de Drenagem Ácida da Mineração de Urânio

- Planta-Piloto Dreno da Barraginha (INB-CALDAS)

A planta-piloto Dreno da Barraginha foi montada com a capacidade para tratar 15m³

por hora de DAM. A descrição do processo de tratamento é relativamente simples. Inicia com a concentração do oxigênio, que é separado do nitrogênio e seco. Posteriormente, é injetado nos geradores de ozônio. O ozônio deixa os geradores succionados por um tubo de Venturi e é injetado na corrente de DAM. Dentro de reatores, a oxidação ocorre de forma eficiente, pois há recirculação de parte da corrente de DAM já parcialmente tratada. Com isso se eleva a eficiência de tratamento. Nas figuras 6a a 6f são apresentadas fotografias da planta-piloto Dreno da Barraginha.

Figuras 6a a 6f - Fotografias ilustrativas da planta-piloto Dreno da Barraginha.



a) Detalhes dos reatores e do *container* com os geradores de O₃.



b) Detalhes dos reatores e do *container* com os geradores de O₃ e do filtro prensa.



c) Filtro prensa instalado.



f) Detalhes da DAM tratada na saída do filtro prensa.

Fontes: Acervo dos Autores.



d) Bags contendo óxido de manganês.



e) Detalhes da adição do hidróxido de cálcio no tanque de neutralização.

Os estudos demonstraram ser possível tratar com eficiência $15\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ de DAM que, no caso do Dreno da Barraginha, não está contaminada com urânio. A DAM, após a oxidação, passa pelo filtro prensa que separa os sólidos do líquido e depois de tratada segue para um tanque agitado onde é acrescida a solução de hidróxido de cálcio para a neutralização do efluente até pH 7,0.

Essa planta-piloto pode operar durante o período não chuvoso para tratar toda a DAM gerada naquele setor.

Os estudos indicam que a DAM oxidada com ozônio e neutralizada pode ir diretamente para o meio ambiente. Isso, entretanto, implica em um novo licenciamento de processo no IBAMA e na CNEN, que será objeto de pleito futuro da INB e tem consonância com as ações de descomissionamento daquela unidade.

- Planta-Piloto BNF (INB-CALDAS)

Outra planta-piloto que foi implementada na INB e na qual se realizou diversos testes foi próximo à unidade onde hoje, majoritariamente, é realizado o tratamento da DAM da BNF e cava da

mina e de outras bacias que estão contaminadas com urânio, tório e radionuclídeos. A planta foi montada naquele lugar, pois havia a expectativa de se utilizar previamente a planta de troca iônica para reter o urânio e, posteriormente, precipitar o manganês e as terras raras com níveis de elementos radioativos que possibilitem a livre comercialização desses óxidos. Entretanto, não ocorreu a liberação por parte dos órgãos fiscalizadores para operação da planta de troca iônica durante o período de execução do projeto e não se pôde atingir plenamente o que havia sido planejado. Os resultados obtidos sem a separação prévia do urânio, entretanto, demonstram que o manganês foi totalmente oxidado, ficando em níveis exigidos pelos órgãos ambientais. Deve ser aqui pontuado que foram montadas duas estruturas de oxidação com ozônio nessa planta-piloto: uma é importada e a outra é similar àquela montada na planta-piloto do Dreno da Barraginha. O objetivo era comparar o desempenho das tecnologias, pensando-se também em projetos para se tratar grandes vazões. Detalhes da planta-piloto importada são mostrados nas figuras 7a a 7f, enquanto nas figuras 8a a 8c são mostrados detalhes da planta-piloto com a tecnologia da Brasil Ozônio.

Figuras 7a a 7f - Detalhes da planta-piloto da Ozônia, que gera 2Kg.h^{-1} de ozônio.



a) Detalhes do interior da planta-piloto.



b) Detalhes de um dos painéis de controle.



c) Detalhes do gerador de ozônio.



d) Detalhes do tubo de Venturi.



e) Detalhes do painel de controle.



f) Vista geral do tanque de oxidação.

Fontes: Acervo dos Autores.

Figuras 8a a 8c - Planta-piloto com tecnologia da Brasil Ozônio, que gera $1 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ de ozônio.



a) Vista geral dos *containers* do concentrador de oxigênio e dos geradores de ozônio.



b) Localização dos *containers* da Brasil Ozônio.



c) Detalhes dos reatores de oxidação.

Fontes: Acervo dos Autores.

Os ensaios com amostras de efluentes da UTM comprovaram a eficácia da oxidação química do manganês e cério por ozônio no processo de tratamento para a remoção do manganês e terras raras presentes na DAM. As concentrações de manganês na DAM, inicialmente até a ordem de 110 mg/L, diminuíram para abaixo do limite máximo aceitável para emissões em corpos d'água (< 1 mg/L).

No quadro 1, mostram-se alguns resultados obtidos nas plantas-piloto implantadas em dois diferentes setores (Dreno da Barragem de Rejeitos e Bacia de DAM da BNF). A avaliação dos resultados obtidos em teste piloto de aplicação de ozônio (O₃) em água da BNF e do Dreno da Barragem mostram que o manganês é precipitado assim como o ferro e o cério. A faixa de variação da concentração de ozônio aplicada foi de 55,8 a 109,4 g/h; a faixa de variação de vazão de alimentação foi de 300 a 3000 L/h e a produção de ozônio variou de 56 a 78 g/Nm³.

O lantânio e o zinco precipitam parcialmente, sendo necessário um ajuste nesse quesito para a precipitação total.

O tratamento da DAM com oxidação na UTM de Caldas se mostrou muito eficaz para remoção do Mn, do Fe e do Ce presentes nos efluentes, além de não deixar resíduos na água, permi-

tindo uma grande diminuição dos reagentes e dos rejeitos no final do processo. O ozônio mostrou-se uma solução ecologicamente sustentável, sendo também solução para outras minas, como a de carvão, de ouro, de níquel, de cobre, entre outras, que tenham liberação de DAM.

Um dos motivos de se operar uma planta-piloto é determinar o custo operacional para se efetuar o tratamento utilizando determinada tecnologia. Estimou-se o custo do processo no tratamento do efluente do Dreno de fundo da barragem de rejeitos considerando-se o consumo de energia elétrica. O custo médio com esse insumo foi de R\$ 2,00 por m³ de efluente tratado. Após a ozonização, não há mais metais oxidáveis dissolvidos e o pH da água sofre uma pequena queda e fica em torno de 2,5-3,0. Para atender à legislação, utiliza-se cal hidratada para corrigir o pH para 6. Se considerarmos o preço atual da cal hidratada, o custo com esse insumo gira em torno de R\$ 0,30 por m³ de DAM tratada, perfazendo um total de R\$ 2,30 por m³.

Conclusão: Em análise preliminar, é possível concluir que quando comparada com o processo utilizado atualmente a oxidação com ozônio é viável, sendo que o tratamento com ozônio é aproximada-

Quadro 1 - Análise química dos efluentes antes e depois de tratar com ozônio.

Metal Solúvel	Dreno BR		BNF	
	Alimentação (mg/L)	Saída (mg/L)	Alimentação (mg/L)	Saída (mg/L)
Mn	24,24	0,47	70,5	0,19
Fe	0,20	0,15	0,62	0,06
La	2,36	1,48	39,89	35,24
Ce	0,45	0,12	27,3	1,23
Zn	0,50	0,37	12,97	9,98

Fonte: Elaborado pelos Autores.

mente duas vezes mais barato que o convencional utilizado. No ano de 2015, tratou-se com hidróxido de cálcio cerca de 2 milhões de metros cúbicos de efluente. Se considerarmos a mesma quantidade de efluente, a economia será maior que 3 milhões de reais ao ano. Dessa forma, em menos de quatro anos, o investimento em equipamentos para tratamento com ozônio seria retornado. Outro aspecto a ser salientado é o desenvolvimento tecnológico que utilizaria o ozônio no tratamento de DAM e a INB seria protagonista no desenvolvimento e implementação dessa tecnologia limpa.

- Planta-Piloto Solos (INB-CALDAS)

A grande quantidade de material que foi removido e posteriormente depositado nos botaforas aliada à composição química (presença de sulfetos) e à presença natural de microrganismos ferroxidantes faz com que o potencial de geração de DAM seja elevado. Com o intuito de minimizar a geração de DAM, montou-se uma planta-piloto para realizar experimentos com os estéreis do botafora 8. Combinaram-se as seguintes variáveis: presença de ozônio; presença de microrganismos sulfato-redutores e um conjunto branco. O experimento foi montado em duplicata em cada conjunto. O intuito foi verificar se a presença de microrganismos sulfato-redutores diminuiria a formação de DAM à medida que utilizaria o enxofre para seu metabolismo. A presença de ozônio poderia tanto minimizar a geração de DAM pela eliminação dos microrganismos oxidantes de ferro como acelerar a formação, porque oxidaria com uma elevada cinética os compostos sulfurosos. O último conjunto foi o branco, que serviu como parâmetro. Esse experimento, embora iniciado e acompanhado com análises, teve problemas de execução pelas dificuldades de não

se ter um operador dedicado a essa planta-piloto e de se inocular os microrganismos que tinham o aumento de escala realizado em Criciúma (SC) e eram transportados para Caldas (MG). Esse transporte se mostrou difícil e também os calendários para as inoculações ficaram prejudicados. Desse modo, não foram obtidos resultados consistentes nessa planta-piloto.

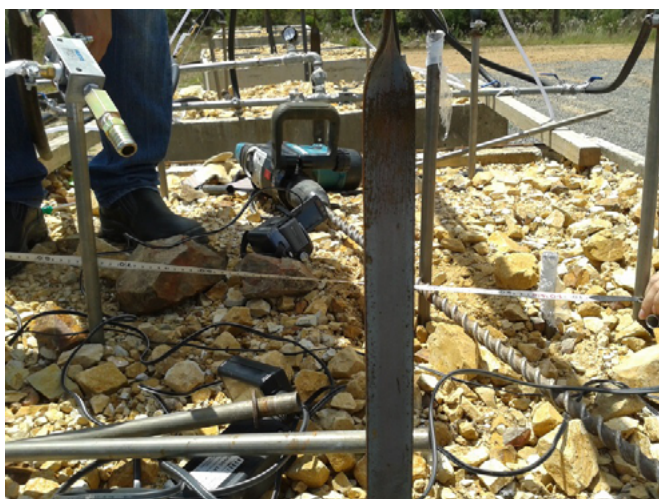
Figuras 9a a 9f – Planta-Piloto de solos INB.



a) Local da retirada dos estéreis de mineração de urânio na pilha 8.



b) Enchendo os lisímetros.



c) Montando as lanças e o sistema de injeção de ar+O₃.



f) Sistema montado.

Fontes: Acervo dos Autores.



d) Sistema de injeção parcialmente montado.

O tempo de acompanhamento não foi suficiente para diferenciar de forma clara os eventos de aceleração ou de minimização na formação de DAM. Este estudo continua com experimentos sendo realizados naquela planta.

TRATAMENTO DE DRENAGEM ÁCIDA DA MINERAÇÃO DE CARVÃO

Planta-Piloto Mina São Geraldo (Siderópolis, SC)

Das mais de 200 bocas de mina que geram drenagem ácida na região carbonífera, escolheu-se a Mina São Geraldo por alguns importantes fatores, e entre eles podem-se destacar:

- Interesse da empresa Rio Deserto em estudar uma possível solução para o problema da DAM com o uso de ozônio;
- Localização não muito distante da UNESC;
- Vazão apropriada para o teste;



e) Aspecto do compressor de ar e transformador de energia.

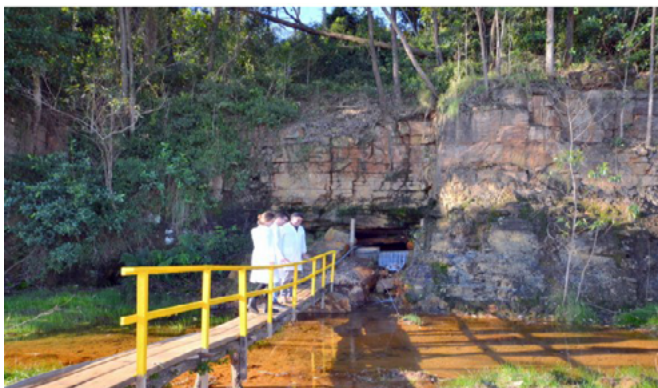
- d) pH baixo (entre 2,4 e 2,8);
- e) Proximidade da rede de energia elétrica;
- f) Proximidade do parque de manutenção da empresa Rio Deserto.

Com o local definido e com o convênio assinado entre as duas instituições, iniciou-se o processo de instalação da planta-piloto. Os equipamentos utilizados para geração de ozônio foram instalados em um *container* com o objetivo de salvaguardá-los das intempéries. As figuras 10a a 10f mostram detalhes da planta-piloto instalada na Mina São Geraldo.

Figuras 10a a 10f - Detalhes da planta-piloto instalada na Mina São Geraldo, Siderópolis, SC.



a) Detalhes da construção do acesso à boca da mina.



b) Acesso à boca da mina construído.



c) Detalhes da planta-piloto.



d) Detalhes do agitador e dos reatores.



e) Vista do filtro prensa.



f) Comparativo visual da DAM oxidada com o ozônio e após passar pelo filtro prensa.

Comparações dos resultados obtidos na Mina São Geraldo

Nesse local, foi realizada a comparação entre os neutralizantes NaOH e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e também balanços de massa e energia.

Com base nas concentrações utilizadas para cada reagente, pode-se verificar que os tratamentos com o uso de ozônio obtiveram maiores reduções no consumo dos neutralizantes do que aqueles que dispensaram a sua utilização.

Assim, os testes na planta-piloto indicam que o tratamento com as três tecnologias (NaOH,

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ e O_3) obtiveram eficiência para os parâmetros de ferro, manganês e alumínio, conforme tabela 1.

Ao analisar a tabela 1, pode-se constatar que as melhores eficiências foram encontradas nos tratamentos que utilizaram o ozônio. Notou-se que o melhor resultado entre eles foi utilizando como neutralizante o hidróxido de cálcio com percentuais de eficiência de 97,38% a 99,67%.

CONCLUSÃO

- Foram alcançadas reduções acima de 99% para o tratamento com o uso do hidróxido de cálcio com ozônio para os parâmetros de Fe e Al, bem como a acidez total que foi reduzida em 99,54%;
- O elemento manganês obteve uma eficiência menor, de 97,38%, porém se enquadrou nos limites permitidos pela legislação ambiental;
- A menor geração de resíduo (lama) foi obtida quando se utilizou o hidróxido de cálcio com o ozônio.

Planta-Piloto Vila Funil (“Língua do Dragão”) – Siderópolis, SC

Entre os objetivos relacionados na execução do projeto estava a necessidade de se estudar o tratamento do efluente da Vila Funil em uma lagoa conhecida como “Língua do Dragão”. Nesse sentido, foram iniciados estudos e instalação da planta-piloto

Tabela 1 - Caracterização das eficiências para as três tecnologias de tratamento.

Parâmetros	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (%)	NaOH (%)	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ e O_3 (%)	NaOH e O_3 (%)
Ferro Dissolvido (mg/L)	89,59	79	99,67	96,61
Manganês Dissolvido (mg/L)	89,51	81,27	97,38	94,57
Alumínio Dissolvido (mg/L)	85,36	73,98	99,24	87

Fonte: Elaborada pelos Autores.

naquele local. As figuras 11a a 11h mostram detalhes dessa instalação. Os testes na planta-piloto tiveram início, efetivamente, na segunda quinzena de outubro de 2016.

Figuras 11a a 11h - Planta-piloto da Língua do Dragão.



a) Localização da planta em relação à lagoa da Língua do Dragão.



b) Detalhe da aparência da Língua do Dragão.



c) Canal de saída da lagoa.



d) Funcionários da UNESCO colocando o número de patrimônio nos equipamentos.



e) Reatores montados.



f) Vista geral do *container* e dos reatores.



g) Detalhe do painel de controle.



h) Detalhe do interior do *container*.

Fontes: Acervo dos Autores.

Planta-Piloto Estufa IPARQUE/UNESC - Criciúma- SC

Como os resultados da aplicação de ozônio em pilhas de estéreis não foram conclusivos, resolveu-se realizar um esforço extra no sentido de se montar uma planta-piloto no interior do Iparque para se estudar os rejeitos piritosos. Esses estudos sofreram uma modificação conceitual quando comparados com os estudos laboratoriais, sendo que a nova concepção assumida foi de planta de biolixiviação. Assim, escolheram-se quatro condições para o estudo, a saber:

- a) presença de ozônio;
- b) presença de microrganismos ferrooxidantes;
- c) presença de microrganismos sulfato-redutores;
- d) conjunto branco.

Nas figuras 12a a 12h são apresentados alguns detalhes da planta-piloto que está sendo utilizada para tratar os rejeitos de mineração de carvão. Esses estudos fazem parte da Tese de Doutorado em Engenharia Química do Prof. MSc. Thauan Gomes.

Figuras 12a a 12h - Planta-Piloto da Estufa.



a) Caminhões descarregando rejeito piritoso.



b) Vista panorâmica do rejeito em frente da estufa.



e) Pilha de rejeito no interior da estufa.



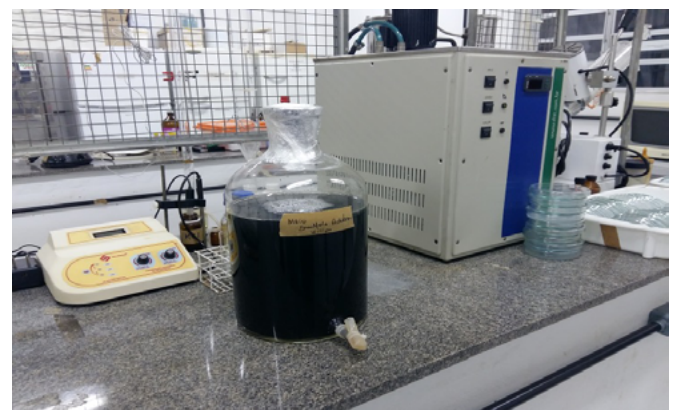
c) Carregamento dos lisímetros.



f) Detalhe da bomba de recirculação na biolixiviação.



d) Vista do interior da estufa com os lisímetros e as pilhas ao fundo.



g) Microrganismos redutores de sulfato em escala aumentada para inoculação.



h) Reator pronto para ser inoculado.

ANÁLISE DAS ATIVIDADES DESENVOLVIDAS X INSERÇÃO DE TECNOLOGIA NO MERCADO

As atividades desenvolvidas no âmbito do projeto foram suficientes para que esta tecnologia possa ser inserida no mercado. A INB solicitou, durante a execução da prorrogação do projeto, que os pesquisadores elaborassem projetos para a busca de financiamento com vistas à instalação de planta industrial (capaz de tratar todo o efluente gerado na unidade INB de Caldas). Este projeto foi elaborado integrando o sistema de ozônio com outras tecnologias capazes de separar o urânio e assim surgiu o projeto intitulado “Tratamento Integrado de Recursos Hídricos Contaminados por Mineração de Urânio UTM-Caldas, MG”. Os resultados obtidos foram acompanhados por funcionários da INB que puderam retirar uma série de dúvidas de eficiência e de durabilidade, bem como sobre o comportamento do conjunto para o tratamento da DAM.

Na região carbonífera, também se conseguiu um elevado sucesso; contudo, é apontada ainda a necessidade de novos testes para que a

nova tecnologia seja de fato aceita. Acredita-se que com mais plantas-piloto em teste na região carbonífera do sul de Santa Catarina e sendo esses testes acompanhados pelas empresas carboníferas e seus consultores e ainda por instituições públicas como DNPM, CPRM, Ministério Público Federal, FATMA e FAMCRI, essa tecnologia possa ser aceita e indicada para uso em muitas das surgências e lagoas de drenagem ácida.

A UNESCO é a responsável por essa etapa de difusão da tecnologia enquanto instituição e os pesquisadores envolvidos devem envidar muitos esforços para que se consiga implantá-la no sul de Santa Catarina. Pode-se afirmar, contudo, que já está ficando conhecida e muitas reportagens foram feitas com foco nessa nova técnica de tratamento.

Já no que diz respeito aos testes com os solos, ainda há dúvidas quanto à eficácia da técnica. Isso implica que muitos testes ainda são necessários embora se tenha razoável comprovação de minimização de DAM ao longo do tempo com aplicação de MOs sulfato-redutores.

RESULTADOS DO PROJETO

PUBLICAÇÕES E ESTUDOS REALIZADOS NO ÂMBITO DO PROJETO

Este tópico relaciona as produções técnico-científicas geradas pelo projeto.

Livro: Esta obra.

Título: Ozônio na recuperação de solos e recursos hídricos contaminados por mineração.

Dissertações de Mestrado

Desenvolvimento de procedimento experimental para oxidação química por ozônio, em escala de laboratório, para degradação de tetracloretileno em fase dissolvida.

Mestranda: Carla Marçal Silva.

Orientação: Maria Eugenia Gimenez Boscov (USP).

Aprovada em 24/11/2014.

Estudo da injeção de ozônio em pilhas de estéril de mineração de carvão e urânio.

Mestrando: Thauan Gomes.

Orientação: Marinho Bastos Quadri (UFSC).

Coorientação: Elidio Angioletto.

Aprovada em 21/09/2015.

Processo oxidativo avançado com ozônio de efluentes contaminados por metais pesados em mina de urânio.

Mestranda: Mirna Marienne Suzin e Silva.

Orientação: Humberto Gracher Riella (IPEN).

Aprovada em 23/08/2016.

Artigos em Revista

BAROLLI, João Paulo; RIBEIRO, Maurício de Almeida; ANGIOLETTO, Elidio; BIAZINI FILHO, Francisco Luiz; MARTINS, Márcio; MENASCE, Samy; LAGE FILHO, Frederico de Almeida. Aplicação de ozônio para remoção de manganês em águas de drenagem ácida de mina na INB/Caldas. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração* (Impresso), v. 13, p. 136-140, 2016.

Artigos em Congresso

FELTRIN, A. C.; GOMES, T.; CARDOSO, W. A.; ANGIOLETTO, Ev.; MENASCE, S.; LAGE FILHO, F. A.; BOSCOV, M. E. G.; BIAZINI FILHO, F. L.; ANGIOLETTO, E. Controle de microrganismos formadores de drenagem ácida em estéreis de mineração de carvão utilizando ozônio. *XXVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*. Poços de Caldas, MG, 18 a 22 de outubro 2015.

Palavras-chave: Ozônio; Estéril de Mineração; Drenagem Ácida de Mineração; Controle Microbiológico.

GOMES, T.; FELTRIN, A. C.; CARDOSO, W. A.; ANGIOLETTO, Ev.; MENASCE, S.; LAGE FILHO, F. A.; BOSCOV, M. E. G.; ANGIOLETTO, E.; QUADRI, M. B. Estudo do avanço do gás ozônio em pilhas de estéril de mineração de carvão. *XXVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*. Poços de Caldas, MG, 18 a 22 de outubro 2015.

Palavras-chave: Ozônio; Modelagem; Simulação; Estéril de Mineração.

Trabalhos de Conclusão de Curso

MANFIOLETTI, Suélen Zanin. *Balanço de Massa e de Energia do Tratamento da Drenagem Ácida de Mineração na Mina São Geraldo, Siderópolis, SC*. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2016.

Orientador: Elidio Angioletto.

Pedidos de Patentes Depositadas

ANGIOLETTO, E.; RIELLA, H. G.; CARVALHO, E. F. U.; GOMES, T.; CARDOSO, W. A.; ANGIOLETTO, Ev.;

BIAZINI FILHO, F. L.; MENASCE, S. *Processo integrado para tratamento de drenagens ácidas de mineração - DAM*. 2016, Brasil.

Patente: Privilégio de Inovação.

Número do registro: BR10201601481.

Título: Processo integrado para tratamento de drenagens ácidas de mineração - DAM.

Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

Depósito: 22/06/2016.

ANGIOLETTO, E.; FELTRIN, A. C.; CARDOSO, W. A.; ANGIOLETTO, Ev.; GOMES, T.; RIELLA, H. G.; CARVALHO, E. F. U.; MENASCE, S.; BIAZINI FILHO, F. L.; LAGE FILHO, F. A.; BOSCOV, M. E. G. *Mitigação da geração de drenagem ácida de mineração (DAM) por tratamento consorciado da aplicação de ozônio e microrganismos redutores de sulfato e oxidantes de ferro*. 2016, Brasil.

Patente: Privilégio de Inovação.

Número do registro: BR10201601481.

Título: Mitigação da geração de drenagem ácida de mineração (DAM) por tratamento consorciado da aplicação de ozônio e microrganismos redutores de sulfato e oxidantes de ferro.

Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

Depósito: 22/06/2016.

Apresentação de Trabalhos

FELTRIN, A. C.; GOMES, T.; ANGIOLETTO, E.; CARDOSO, W. A.; ANGIOLETTO, Ev.; BIAZINI FILHO, F. L.; MENASCE, S.; LAGE FILHO, F. A.; BOSCOV,

M. E. G. Controle de microrganismos formadores de drenagem ácida em estéreis de mineração de carvão utilizando ozônio. 2015. *XXVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*. Poços de Caldas, MG, 18 a 22 de outubro 2015. (Apresentação de Trabalho Pôster).

GOMES, T.; FELTRIN, A. C.; CARDOSO, W. A.; ANGIOLETTO, Ev.; MENASCE, S.; LAGE FILHO, F. A.; BOSCOV, M. E. G.; ANGIOLETTO, E.; QUADRI, M. B. Estudo do avanço do gás ozônio em pilhas de estéril de mineração de carvão. *XXVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*. Poços de Caldas, MG, 18 a 22 de outubro 2015. (Apresentação Oral).

Trabalhos Apresentados na V Semana de Ciência e Tecnologia Promovida pela UNESC

FELTRIN, A. C.; GOMES, T.; ANGIOLETTO, Ev.; ANGIOLETTO, E. *Processo de geração e transferência de ozônio na recuperação de solos e recursos hídricos contaminados por metais pesados em mina de urânio*. 2014. (Apresentação de Trabalho/Outra).

FELTRIN, A. C.; GOMES, T.; ANGIOLETTO, Ev.; ANGIOLETTO, E.; QUADRI, M. B. *Estudo do avanço do ozônio em estéril de mineração*. 2014. (Apresentação de Trabalho/Outra).

Relação das Ações Realizadas para Divulgação do Projeto

Este projeto teve registro de vídeo em praticamente todas as etapas, tanto em Caldas (MG) como na região carbonífera do sul de Santa Catarina (Urussanga, Criciúma e Siderópolis). O projeto teve

divulgação nacional na revista “Época – Negócios” com duas reportagens:

01/08/2015 08h49 - ATUALIZADA EM: 01/08/2015 08h55 - POR PEDRO CARVALHO

COMO LIMPAR SÉCULOS DE SUJEIRA

Uma *startup* da USP promete acabar com um velho – e enorme – problema: o lixo das minas de carvão de Criciúma.

Figura 13 - Foto ilustrativa da reportagem “Como limpar séculos de sujeira”.



Fonte: Acervo dos Autores.

Em edição anterior já havia sido divulgado o projeto com a seguinte reportagem:

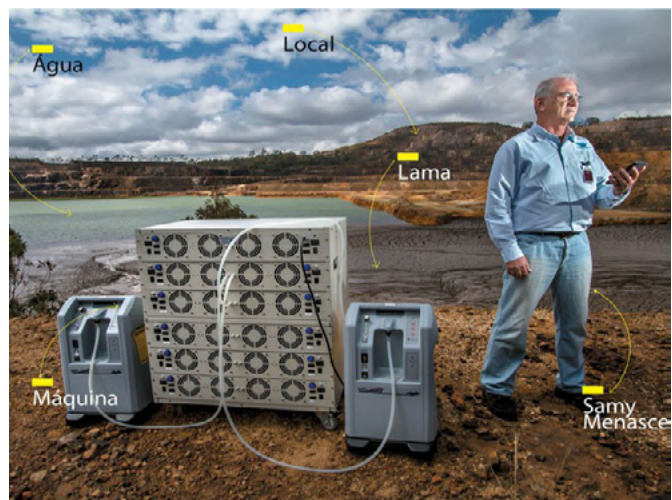
28/01/2014 - POR PEDRO CARVALHO

VAI DAR PARA MERGULHAR?

Essa lagoa está entupida de metais pesados. Uma *startup* inventou um jeito de limpá-la.

Disponível em: <http://epocanegocios.globo.com/Ideias/noticia/2013/09/vai-dar-para-mergulhar.html>

Figura 14 - Fotografia ilustrativa da reportagem “Vai dar para mergulhar?”.



Fonte: Acervo dos Autores.

A seguir, será apresentada uma relação de reportagens e páginas na internet que divulgaram o projeto.

Repercussão na Mídia Regional do Projeto Ozônio

1) Dados da Notícia

Data da Notícia: 18/06/2015.

Veículo: Portal Engeplus.

Título: Unesc participa de projeto para recuperação de áreas degradadas pela mineração.

Disponível em: <http://www.engeplus.com.br/noticia/educacao/2015/unesc-participa-de-projeto-para-recuperacao-de-areas-degradadas-pela-mineracao/>

2) Dados da Notícia

Data da Notícia: 18/06/2015.

Veículo: Notícias de Mineração Brasil.

Título: Unesc participa de projeto para recuperar áreas degradadas pela mineração.

Disponível em: <http://www.noticiasdeminera-cao.com/StoryView.asp?storyID=826951131%-C2%A7ion=Sustentabilidade%C2%A7ion-source=s1450699&aspdsc=yes>

3) Dados da Notícia

Data da Notícia: 18/06/2015.

Veículo: Mining Notícias.

Título: Unesc participa de projeto para recuperação de áreas degradadas pela mineração.

Disponível em: <http://noticiasmineracao.mining.com/2015/06/18/unesc-participa-de-projeto-para-recuperacao-de-areas-degradadas-pela-mineracao/>

4) Dados da Notícia

Data da Notícia: 18/06/2015.

Veículo: Geofísica Brasil.

Título: Projeto inédito recupera áreas degradadas pela mineração.

Disponível em: <http://geofisicabrasil.com/noticias/75-ambiental/7229-projeto-inedito-recupera-areas-degradadas-pela-mineracao.html>

5) Dados da Notícia

Data da Notícia: 18/06/2015.

Veículo: Jornal da Manhã.

Título: Unesc participa de projeto inédito no Brasil.

6) Dados da Notícia

Data da Notícia: 17/06/2015.

Veículo: Portal Veneza.

Título: Unesc participa de projeto inédito no Brasil para recuperação de áreas degradadas pela mineração.

Disponível em: <http://www.portalvенеza.com.br/4720unesc-participa-projeto-inedito-brasil-para-recuperacao-areas-degradadas-pela-mineracao/>

7) Dados da Notícia

Data da Notícia: 17/06/2015.

Veículo: JI News.

Título: Unesc participa de projeto inédito para recuperação de áreas.

Disponível em: <http://jinews.com.br/home/ver.php?id=260626>

8) Dados da Notícia

Veículo: Revista Pesquisa FAPESP.

Título: Ozônio trata resíduos de mineração: Empresa paulistana tem projeto para limpar água e solo contaminados por metais pesados em mina de urânio.

Disponível em: <http://revistapesquisa.fapesp.br/2013/03/15/ozonio-trata-residuos-de-mineracao/>

9) Dados da Notícia

Data da Notícia: 16/06/2015.

Veículo: Reportagem no Blog da UNESCO.

Disponível em: <http://www.unesc.net/portal/blog/index/213/10/24>

10) Dados da Notícia

Veículo: INB

Título: Inovação e tecnologia para tratamento de passivos ambientais da mineração de urânio.

Disponível em: <http://www.inb.gov.br/pt-br/WebForms/Imprimir.aspx?campo=2649&secaoId>

11) Dados da Notícia

Veículo: Ebiotecnologia – Ciências e tecnologia juntas.

Título: Projeto usa ozônio para tratar água em regiões de minas de urânio.

Disponível em: <http://www.ebiotecnologia.org/2013/01/projeto-usa-ozonio-para-tratar-agua-em.html>

12) Dados da Notícia

Veículo: IPEN.

Título: Unesc participa de projeto inédito no Brasil para recuperação de áreas degradadas pela mineração.

Disponível em: https://www.ipen.br/portal_por/portal/interna.php?secao_id=40&campo=3439

13) Dados da Notícia

Veículo: FAPESC.

Título: Unesc aprova projeto para encontrar soluções para tratar solos e água contaminados.

Disponível em: <http://www.fapesc.sc.gov.br/210-1-unesc-aprova-projeto-para-encontrar-solucoes-para-tratar-solos-e-agua-contaminados/>

14) Dados da Notícia

Veículo: Jornal Brasil.

Título: Projeto usa ozônio para tratar água em regiões de minas de urânio.

Disponível em: <http://jornalbrasil.com.br/noticia/projeto-usa-ozonio-para-tratar-agua-em-regioes-de-minas-de-uranio.html>

15) Dados da Notícia

Veículo: SBQ.

Título: Inovação e tecnologia para tratamento de passivos ambientais da mineração de urânio.

Disponível em: <http://boletim.s bq.org.br/noticias/n784.php>

16) Dados da Notícia

Data da Notícia: 18/06/2015.

Veículo: Entrevistas na Rádio Som Maior Fm 100.7 - Programa Adelor Lessa.

17) Dados da Notícia

Data da Notícia: 19/06/2015.

Veículo: Entrevistas na Rádio Eldorado 570 AM e 89.5 FM - Programa do Denis.

18) Dados da Notícia

Data da Notícia: 14/10/2016.

Veículo: Entrevista na Rádio Eldorado 570 AM e 89.5 FM - Programa do João Paulo Messer.

AVALIAÇÃO TÉCNICA E ECONÔMICA DA TECNOLOGIA DESENVOLVIDA

Perspectivas de Custo de Implantação e Operação da Tecnologia

A implantação de sete plantas-piloto no decorrer deste projeto nos deu uma ordem de grandeza do custo de implantação e também de operação dessas plantas. Nesse sentido, o preço está fortemente atrelado à quantidade de ozônio que deverá ser fornecido para o tratamento e que basicamente está ligado à quantidade de DAM a ser tratada por hora e, ainda, às características dessa drenagem, como o pH. O custo médio de tratamento de DAM separando os sólidos gira em torno de R\$1,90 para a região de Criciúma. Esse custo pode cair se, ao invés de filtro prensa para promover a separação de sólidos, encaminharmos a DAM oxidada por ozônio e neutralizada por hidróxido de cálcio para uma lagoa de decantação. Essa ação irá resultar em substancial economia de energia.

O custo atual em planta-piloto para tratamento de DAM é o seguinte: em Caldas (MG), 2,30 reais por m³ de DAM; na região carbonífera, 1,99 reais por m³ de DAM. Sabe-se que esse custo cai com o aumento de escala e também existem ações que podem ainda minimizar esses custos, como promover a separação do sólido e do líquido por meio de lagoa de decantação onde existir área livre para tal operação (que é o caso de muitas surgências na região carbonífera).

Análise de Competitividade da Tecnologia em Relação a Tecnologias Concorrentes já Disponíveis no Mercado

Existem diversas formas de se tratar DAM e talvez a mais difundida seja aquela que utiliza hidróxido de cálcio para elevar o pH até 11,0 (para poder precipitar com segurança o manganês) e depois baixar o mesmo até 7,0.

Essa análise foi criteriosamente realizada na INB e chegou-se à conclusão de que o uso de ozônio traria substancial redução de custos e ajudaria a resolver de forma gradual e definitiva o problema ambiental. O custo cairia dos atuais 4,14 para 2,30 reais por m³ de DAM, o que representa uma importante redução. Entretanto, na visão dos pesquisadores, o principal ponto que justificaria a implantação dessa tecnologia é a gradativa solução de problemas que hoje preocupam direção e funcionários da INB, bem como o Ministério Público e órgãos ambientais: o assoreamento da cava da mina, que é o local onde estão sendo constantemente depositados os sólidos (DUCA) separados no tratamento da DAM. Com a possibilidade de separação dos óxidos na oxidação por ozônio, cairia substancialmente a deposição na cava da mina e ainda haveria possibilidade de venda desses óxidos que representaria recursos a serem aplicados no próprio tratamento.

AVALIAÇÃO DA IT SOBRE A EXECUÇÃO E CONCLUSÃO DO PROJETO

Na avaliação da UNESCO, este projeto desenvolveu atividades além daquelas inicialmente planejadas e prometidas. Esse aspecto é positivo, pois algumas perguntas puderam ser respondidas com esses estudos complementares. Importante salientar que a região estava esperando por um projeto dessa natureza que trouxesse tecnologia,

conhecimento e esperança, no sentido de ajudar a solucionar um problema que atinge diretamente 11 municípios e indiretamente muito mais.

Os recursos hídricos de três bacias hidrográficas estão comprometidos com a contaminação advinda da mineração de carvão. Sem dúvida, a interação com grupos de pesquisadores de outras instituições, com novas tecnologias e mesmo novos tipos de efluentes fez com que houvesse uma grande evolução no conhecimento. Outro importante fator a ser citado é a formação de mão de obra especializada nessa nova tecnologia. Podemos ainda dizer que a infraestrutura montada para o desenvolvimento deste projeto é muito importante no contexto, pois possibilitará difundir essa tecnologia em toda a região carbonífera.

Uma das formas de avaliar quando as ações estão em ressonância com os anseios da sociedade é alguma representação de classe reconhecer esse trabalho. Nesse sentido, este projeto foi premiado pela Câmara de Dirigentes Lojistas (CDL) de Criciúma dentro da categoria sustentabilidade. Nas figuras 15a e 15b, o Reitor da Unesc, Prof. Dr. Gildo Volpato, juntamente com o pesquisador Prof. Dr. Elidio Angioletto, estão recebendo o prêmio Orestes Vidal da CDL-Criciúma e o reconhecimento da sociedade.

Figuras 15a e 15b – Recepção do prêmio mérito-lojista CDL - Criciúma.



a) Recebendo o prêmio Orestes Vidal – CDL Criciúma, com o Reitor da UNESC, Prof. Dr. Gildo Volpato.



b) Alunos do Projeto na noite da premiação.

Fontes: Acervo dos Autores.

OZÔNIO: GENERALIDADES, APLICABILIDADE, ESTADO DA ARTE

Frederico A. Lage Filho

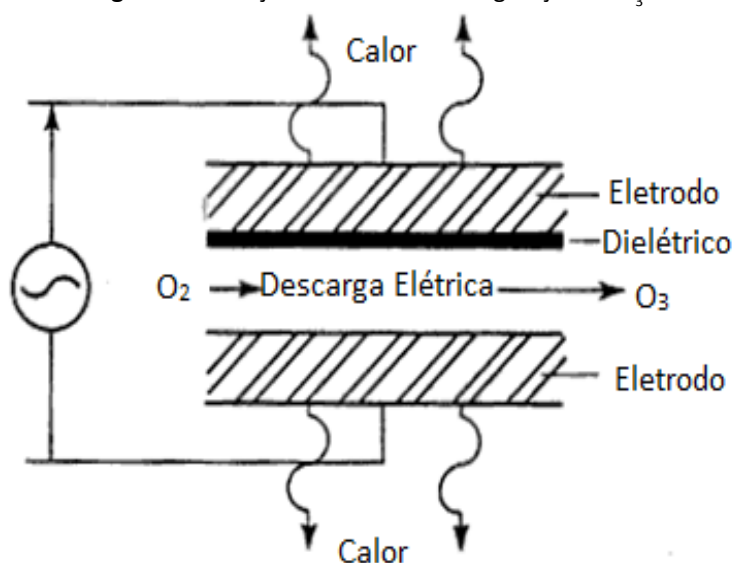
GENERALIDADES

INTRODUÇÃO

O ozônio (ou O_3) é o mais poderoso oxidante, com aplicação prática e extremamente vasta em várias áreas, dentre as quais, a de tratamento de todos os tipos de águas (particularmente desinfecção), de emissões gasosas, de efluentes industriais, de biossólidos, de sanitização de ambientes e alimentos e a de terapias e tratamentos na área médico-hospitalar.

Formação e ações: O ozônio é um alótropo do O_2 produzido na natureza por descargas elétricas. Em aplicações de engenharia, é gerado pelo Efeito Corona (vide fig. 1): aplicação de descarga elétrica de alta voltagem em O_2 puro (94-98% de pureza) ou ar ($\sim 21\%$ de O_2 em massa). As moléculas de O_2 quebradas geram radicais instáveis $O\bullet$, os quais se combinam com o O_2 , formando o O_3 , que é instável quimicamente, devendo, portanto, ser gerado no local de aplicação, pois não pode ser armazenado. Reação Corona: $O_2 + O\bullet + \text{energia} \rightarrow O_3$. Enquanto existe, o ozônio oxida e se decompõe em O_2 . As reações de interesse ambiental ocorrem via radicais livres hidroxila ($HO\bullet$), que são gerados pela autodecomposição do O_3 .

Figura 1 – Esboço do Efeito Corona e geração de O_3 .



Fonte: Adaptada de Lenntech. (Ozone Generation, s/d). Disponível em: <<http://www.lenntech.com/library/ozone/generation/ozone-generation.htm>>. Acesso em: 19 abr. 16.

Potencial redox do ozônio: 2.07V, bem maior que hipoclorito (1,49V) ou cloro (1,36V). Os radicais livres hidroxila têm potencial oxidativo de 2,7V, o maior utilizado em tratamentos ambientais (MONTGOMERY WATSON HARZA, 2005).

Efeitos de pH, Temperatura: a eficácia do ozônio não é afetada pelo pH ou temperatura (se $> 12^{\circ}\text{C}$). Quanto maior a temperatura de um fluido, menor será a massa de ozônio que pode ser dissolvida e menor será a sua vida útil. Quanto maior o pH (se > 7), menor será a vida útil do O_3 . No caso do $\text{pH} \geq 8$, a geração de radicais hidroxila é muito maior que em $\text{pH} \leq 7$, o que caracteriza um processo oxidativo avançado, que será abordado mais tarde neste capítulo.

APLICAÇÕES EM ÁGUAS BRUTAS, TRATADAS E RESIDUÁRIAS

Langlais, Reckhow e Brink (1991) apresentam uma referência mais completa sobre a utilização de ozônio no tratamento de líquidos e gases e abordam sobre todos os princípios gerais, desde a sua geração – passando pela cinética básica – até as dosagens tipicamente empregadas em tratamentos.

Beltran (2004) aborda, detalhadamente, para tratamento de águas, as reações e interações de sistemas de gás líquido com ozônio empregado sozinho ou em conjunção com catalisadores e a cinética conhecida das reações pertinentes.

APLICAÇÕES EM SOLOS E CORRELATOS

Gottschalk, Libra, Saupe (2010) fornecem uma visão geral e uma compilação de diversos estudos sobre o emprego de ozônio.

De acordo com Absolute Ozone (2011), muitos hidrocarbonetos são biodegradáveis se dis-

solvidos, porém, em geral, não são prontamente degradados por micróbios se presentes em partículas de solo. O ozônio tem sido aplicado na descontaminação de inúmeros tipos de sítio ou de solo que contêm uma variedade de contaminantes. Além disso, em muitos casos, seu emprego se faz necessário, porque a presença de redes de dutos de água, de efluentes ou de outros tipos de redes (como as de gasodutos, por exemplo) nos locais torna impraticável a escavação do solo circundante para tratamento.

O ozônio injetado em um solo (tratamento *in situ*) ou em material correlato (estéreis de mineração, por exemplo) pode atacar diretamente os compostos-alvo ao se decompor sobre óxidos metálicos existentes no local e gerar radicais livres hidroxila, que oxidam e até mineralizam poluentes adsorvidos adjacentes.

PRINCIPAIS BENEFÍCIOS DO OZÔNIO COMO UM OXIDANTE APLICADO EM SOLOS E CORRELATOS

- Destruição de poluentes-alvo;
- Quaisquer alterações no sítio para instalar os sistemas de geração e aplicação são mínimas;
- Os processos reativos que envolvem o ozônio são rápidos, possibilitando que mudanças favoráveis à despoluição no solo ocorram com relativa rapidez;
- Os contaminantes (por exemplo, hidrocarbonetos) são destruídos ao invés de serem simplesmente transferidos de uma fase para outra;
- Não há necessidade de controle de gases ou vapores resultantes;
- As reações com ozônio são “limpas”: não são produzidos subprodutos nocivos;

- Microbolhas de ozônio agem na remoção de poluentes tanto dos poros do solo quanto de águas subterrâneas. Elas agem por todo o corpo do solo.

AÇÕES EM CONSTITUINTES DE ÁGUAS, EFLUENTES E SOLO¹

- Constituintes químicos: remoção de toxicidade e mutagenicidade, aumento da biodegradabilidade, reatividade e hidrofobicidade de matéria orgânica, inertização e precipitação de íons metálicos.
- Constituintes sólidos inertes: auxiliar de coagulação, floculação em tratamento de águas e efluentes, redução da produção de biossólidos em tratamento de águas residuárias.
- Constituintes biológicos: sanitização, desinfecção, esterilização.

PRINCIPAIS REAÇÕES DO PONTO DE VISTA DE TRATAMENTOS

O ozônio destrói hidrocarbonetos de cadeia fechada ou ramificados e hidrocarbonetos de cadeia aberta que apresentam pelo menos um elemento diferente de C e H em alguma ligação (p. ex. C-O-C com O = oxigênio; C-S-C, com S = enxofre); quebra ligações duplas ou triplas; destrói compostos aromáticos e núcleos benzênicos; reage com halogênios em compostos orgânicos e inorgânicos e com compostos organometálicos; oxida e inertiza íons de metais pesados.

GERAÇÃO E REQUERIMENTO ENERGÉTICO

Segundo Metcalf e Eddy (2003), as necessidades energéticas na geração estão nas faixas 13,2 a

19,8 kWh/kg O₃ (geração com ar) e 6,6 a 13,2 kWh/kg O₃ (geração com O₂ puro). Tipicamente, a partir do ar, pode-se obter até 10-15 mg/L de ozônio. A partir do oxigênio pode-se obter concentrações na faixa 40-60 mg/L (HUNT, 1999).

No Brasil, geradores de baixa potência (da ordem de 600 W), a partir de ar ambiente para tratamento de efluentes, são produzidos pela Brasil Ozônio.

ATRIBUTOS E QUALIFICAÇÕES DO OZÔNIO

O ozônio é o melhor desinfetante, em todos os sentidos (incluindo segurança de trabalhadores), para todo e qualquer microrganismo-alvo. Adicionalmente, tem sido empregado com sucesso em inúmeras aplicações terapêuticas e curativas na área médico-hospitalar.

É o melhor agente desinfetante e removedor de toxicidade, mutagenicidade, gosto e odor, por isso o seu uso extensivo no tratamento de águas e efluentes líquidos ou gasosos. As figuras 2 e 3, a seguir, mostram sistemas de geração de ozônio para efluente e água bruta.

¹LAGE FILHO, 2008.

Figura 2 - Em 1º plano: gerador de 2 kg/h de ozônio (OZONIA, parceira da BRASIL OZÔNIO) utilizado no tratamento piloto da fase líquida (efluente) na INB.



Fonte: Lage Filho, 2015.

O ozônio pode atuar como agente floculante ou coagulante auxiliar em tratamento de águas e efluentes; ele atua ainda como pré-tratamento de processos biológicos – por exemplo, na ozonização de água decantada antes da entrada em filtros de carvão ativado ou zeólitas, cujas porosidades e grande área específica permitem alojar e desenvolver uma microbiota ativa para tratamento biológico da água. Possui grande eficiência de remoção de matéria orgânica natural ou sintética, de modo a mitigar (a) o consumo de cloro, (b) o potencial corrosivo e (c) a geração de precursores de organoclorados na água enviada às redes de abastecimento público.

Figura 3 – Sistema de Ozonização de quatro colunas em série (duas colunas em 2º plano, à direita, ocultando o gerador e as outras duas colunas) em estação piloto de tratamento na ETA Alto da Boa Vista da SABESP, SP.



Fonte: Lage Filho, 1997.

PRINCÍPIOS BÁSICOS DA APLICAÇÃO DE OZÔNIO

Os principais parâmetros de operação de um sistema de ozonização são: (a) dosagem de ozônio (em unidades de concentração), (b) pureza do gás da geração (em percentual: massa de ozônio em cada 100 g de gás na saída da geração), (c) tempo de contato com o ozônio na aplicação (tipicamente da ordem de minutos ou de fração de hora).

As reações devem se processar em linhas, em caixas-reatores ou em combinações dos dois tipos de compartimentos. Os reatores devem ser, de preferência, do tipo tubular ou chicanado, de modo a minimizar as perdas de O_3 por volatilização e a maximizar a transferência de massa de ozônio.

O ozônio pode ser aplicado por meio de injetores do tipo Venturi, de difusores de bolhas (cilindros, placas e outros modelos), de membranas (se for economicamente viável: eficiência *versus* vida útil da membrana), e de misturadores estáticos em linhas de aplicação, acoplados a quebra-bolhas, para maximizar o contato e a transferência

de massa de gás para a fase a ser tratada (outro gás ou líquido).

A rapidez da reação do O_3 ou dos radicais livres do O_3 (muitas vezes quase instantânea) permite o uso de tanques e reatores de porte bem menor que o utilizado por outro agente oxidante.

ESTADO DA ARTE: GERAÇÃO, APLICAÇÕES AVANÇADAS, POAS² E OTIMIZAÇÃO DE APLICAÇÕES

SISTEMAS DE GERAÇÃO

Hoje em dia, são construídos sistemas de geração com capacidades de até algumas dezenas de $kg O_3 \cdot h^{-1}$ por unidade. A pureza na geração fica na faixa de 1 a 2% (pequenos sistemas) e de 2 a 6% (médios sistemas) e pode alcançar 21% em sistemas de grande porte, com equipamento sofisticado de resfriamento das unidades. O custo energético de geração pode subir exponencialmente com pureza acima de 8 a 10% e massa gerada acima de 1 a 2 $kg O_3 \cdot h^{-1}$.

APLICAÇÕES AVANÇADAS

Neste século 21, estão sendo desenvolvidas aplicações em diversas áreas: na sanitização de alimentos crus ou processados (aplicações aprovadas pela *FDA* ou *Food and Drug Administration* Americana em 2001); na descontaminação de solos; na oxidação e destruição de poluentes em emissões gasosas industriais; na área médico-hospitalar, que se divide em inúmeras subáreas: remoção de substâncias tóxicas no sangue de indivíduos,

esterilização de equipamentos cirúrgicos e elementos de inserção (por exemplo, cânulas), sanitização de áreas hospitalares com equipamentos em dutos de ventilação e ar condicionado, também no controle de organismos patogênicos oportunistas, etc.

OZONIZAÇÃO CATALÍTICA

Na presença de um catalisador (óxidos tais como TiO_2 e MnO_2 , reagente de Fenton³ com íons Fe^{+2} , etc.) ou na presença de uma condição catalisadora (por exemplo, em pH elevado (>8) ou na presença de luz Ultravioleta), o ozônio se decompõe mais rapidamente, porém produz muito mais radicais livres hidroxila do que antes – o fator amplificador pode variar de 10^2 a 10^9 (grande aumento em diversos casos), dependendo das condições de reação e do tipo de catálise. Com isso, temos um Processo Oxidativo Avançado ou POA, com enorme poder oxidativo, propício para remoção de substâncias recalcitrantes (não biodegradáveis), à custa de uma menor vida útil da molécula de O_3 .

Adicionalmente, segundo Crousier et al. (2015), na ozonização catalítica de matéria orgânica recalcitrante, em presença de catalisador granular (patenteado e não especificado), além da enorme produção de radicais livres, foi observado um aprimoramento na transferência de massa de ozônio.

OTIMIZAÇÃO DA APLICAÇÃO DE OZÔNIO

Cada caso é um caso distinto e como tal deve ser analisado. Assim sendo, podem ser usados como base casos semelhantes, se houver. Mas em todos eles os princípios gerais são:

³Solução de peróxido de hidrogênio (água oxigenada) e um catalisador de ferro (normalmente íons Fe^{+2}), que são utilizados na oxidação de contaminantes. Em áreas de mineração com presença significativa de tais íons, pode-se obter prontamente, e sem custo adicional de introdução do ferro, a ação de um POA quando da aplicação de ozônio em solos e estéreis (rejeitos) de mineração.

²Processos de oxidação avançados.

- Conduzir testes em escala piloto ou de bancada, de modo a obter uma orientação quanto à dosagem necessária e ao tempo de contato do ozônio, tendo como base inicial uma estimativa por cálculo;
- Estabelecer o ponto ou pontos de aplicação, com base em testes;
- Estabelecer o método de introdução de ozônio e otimizar sua transferência para reagir na fase de interesse (líquida, sólida, gasosa ou combinação delas);
- Minimizar interferências com a aplicação.

CICLO DE VIDA DE INSTALAÇÕES DE GRANDE PORTE

Cabe, ainda, mencionar que nos casos de grandes aplicações (massas de O_3 transferidas da ordem de kg/h), em que se prevê aumentos da capacidade de aplicação com o tempo (por exemplo, no caso de ETAs municipais), deve-se fazer o planejamento da capacidade instalada com o tempo e avaliar o ciclo de vida das instalações em paralelo com o preparo do fluxo de caixa (CAPEX, O&M) durante a vida útil estimada das instalações.

POSSÍVEIS FATORES DESFAVORÁVEIS NA OZONIZAÇÃO

Como todo processo, a aplicação de ozônio pode apresentar desvantagens ou pontos negativos, os quais são contornáveis por meio de modificações ou pela tomada de medidas cabíveis. São consideradas desvantagens:

- O fato de afetar as vias aéreas superiores e o sistema respiratório de humanos se esses ficarem em contato direto com vazamentos de ozônio de pelo menos algumas ppm em ambientes fechados por algumas horas;
- Alta corrosividade: certos materiais, tais como o ferro galvanizado ou o aço-carbono, não podem ser utilizados em linhas de aplicação;
- Os custos energéticos podem ser elevados quando relacionados a grandes aplicações (da ordem de muitos kg por hora de ozônio);
- Pode produzir bromato (cancerígeno) se níveis de brometo forem elevados e o $pH \geq 8$;
- A complexidade dos caminhos possíveis de reações não permite prever todos os subprodutos que podem ser gerados em uma determinada aplicação. Por isso, como parte fundamental de qualquer estudo de aplicação, recomenda-se a condução de testes em escala laboratorial ou piloto.

Além disso, a decomposição do O_3 em O_2 , após curto período de tempo e aplicação, não permite a manutenção de um residual por períodos longos, em linhas de abastecimento de água. No entanto, em várias cidades europeias (por exemplo, Paris, Nice e algumas cidades da Holanda), o desinfetante em redes públicas é o ozônio, pois elas contam com estações de recarga em pontos estratégicos. Cabe mencionar que, em aplicações de altas dosagens e pequenos tempos de percurso, é possível que residuais de ozônio ainda estejam presentes na saída do processo em foco. Para eliminá-los, uma solução é enviá-los de volta ao efluente ou a uma unidade de destruição, como, por exemplo, de destruição térmica a 70-80 °C, ou por passagem em

recipiente preenchido com carvão granular, ou em pó de baixo custo (não ativado).

REFERÊNCIAS

ABSOLUTE OZONE®. Disponível em: <<http://www.absoluteozone.com/ozone-generator-soil-remediation.html>>. Acesso em: 12 abr. 2016.

BELTRAN, F. J. **Ozone reaction kinetics for water and wastewater**. Lewis Publishers, CRC Press LLC, 2004.

CROUSIER, C. et al. Urban wastewater treatment by catalytic ozonation. In: CONGRESSO MUNDIAL DE OZÔNIO, 22., 2015, Barcelona. **Anais...** Barcelona, 2015.

GOTTSCHALK, C.; LIBRA, J. A.; SAUPE, A. **Ozonation of water and waste water: A practical guide to understanding ozone and its application**. Weinheim – Federal Republic of Germany: WILEY-VCH, 2010.

HUNT, J. **Water treatment engineering**. Notas de aula. Berkeley, CA: Departamento de Eng. Civil e Ambiental da Universidade da Califórnia-Berkeley, 1999.

LAGE FILHO, F. A. **Estudo-piloto de tratabilidade de águas eutróficas do reservatório do Guarapiranga, SP**. Conduzido para a SABESP/Estação de Tratamento Alto da Boa Vista (1997). São Paulo: EP/USP, 1997.

_____. **Processos oxidativos em tratamento de águas e efluentes**. Notas de aula. São Paulo, SP: Centro Internacional de Referência em Reuso de Águas (CIRRA), CTH-USP, 2008.

_____. **Projeto BNDES: Inovação tecnológica com a aplicação de ozônio na recuperação de solos e recursos hídricos de áreas de mineração – visita técnica ao sítio de testes na INB de Caldas, MG**, abril de 2015.

LANGLAIS, B.; RECKHOW, D. A.; BRINK, D. A. **Ozone in water treatment: Application and engineering**. American Water Works Association research Foundation, Denver, CO, USA. Michigan: Lewis Publishers Inc., 1991.

LENNTECH. Disponível em: <www.lenntech.com>. Acesso em: 19 abr. 2016.

METCALF & EDDY INC. **Wastewater engineering: Treatment and reuse**. 4. ed. [S.l.]: McGraw-Hill, 2003.

MONTGOMERY WATSON HARZA. **Water treatment: Principles and design**. 2. ed. [S.l.]: Wiley, 2005.

TRATAMENTO OXIDATIVO EM ÁGUAS RESIDUAIS DA MINERAÇÃO DE URÂNIO COM OXIDAÇÃO AVANÇADA DE OZÔNIO

Mirna Marianne Suzin e Silva, Elita Fontenele
Urano de Carvalho e Humberto Gracher Riella

INTRODUÇÃO

As atividades de mineração são de suma importância, nos dias atuais, para atender à demanda dos mais diversos setores da indústria, da construção civil e do agronegócio, principalmente da agricultura. É na mineração que se obtém a matéria-prima para uma infinidade de produtos necessários à vida moderna.

Durante a exploração de uma mina, vários impactos negativos são causados no meio ambiente, afetando todos os ecossistemas em seu entorno. O mais crítico é que alguns desses problemas continuam existindo e deteriorando o meio ambiente mesmo após o fechamento da mina, contaminando o solo e as águas superficiais, como é o caso da Drenagem Ácida de Mina (DAM).

A DAM consiste na geração e liberação de águas com acidez e teor de metais muito elevados, acima do permitido pelas legislações ambientais. Conforme mencionado por Stumm e Morgan (1989), a drenagem ácida ocorre quando os minerais sulfetados, dentre eles a pirita, oxidam-se por exposição ao oxigênio, à água e a microrganismos, produzindo ácido sulfúrico que, por sua vez, dissolve e lixivia os metais dos minérios, contaminando as águas. É um dos problemas mais graves enfrentados por diversas mineradoras em todo o mundo.

As Indústrias Nucleares do Brasil (INB), responsáveis pela exploração de urânio no País, iniciaram o desenvolvimento da tecnologia do ciclo

do combustível nuclear para geração de energia elétrica, atuando desde a extração do minério até a produção do combustível nuclear. Na unidade de Caldas, efetuaram a céu aberto a lavra, que consiste na extração da rocha, a qual contém urânio, e na separação desse elemento dos demais componentes da rocha, processo do qual resulta o concentrado de urânio chamado *yellowcake*.

Por causa dessa lavra, todo material de cobertura escavado com baixos teores de urânio – chamados estéreis – e os rejeitos do processo foram sendo colocados em pilhas – chamadas *bota-foras* (figura 1) – nos pátios de rejeitos (figura 2) ou em cavas abertas e em bacias de água que foram se formando. Toda essa imensa quantidade de material foi armazenada a céu aberto durante e após o encerramento das atividades de mineração.

A consequência foi que todo esse material – apresentando altos teores de sulfetos na forma de pirita, exposto ao oxigênio, à água e a bactérias – vem, ao longo de todos esses anos, formando a drenagem ácida (figuras 3a e 3b), que lixivia os metais presentes nesse minério em proporções suficientemente altas para contaminar as águas e proporcionar sérios riscos ao meio ambiente.

Figura 1- Bota-fora 4 situado na UTM de Caldas, MG.



Fonte: Acervo dos Autores.

Figura 2 - Pátio de rejeitos situado na UTM de Caldas, MG.

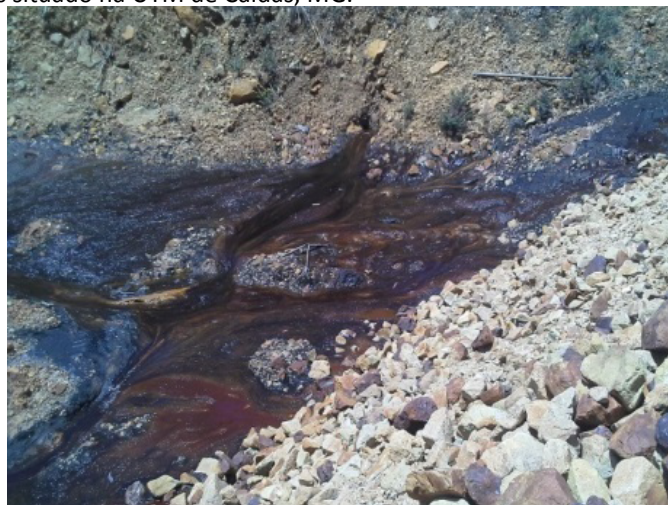


Fonte: Acervo dos Autores.

Figuras 3a e 3b - Pátio de rejeitos situado na UTM de Caldas, MG.



A



B

Fontes: Acervo dos Autores.

De acordo com a INB, desde o início da operação em Caldas, as ações de controle foram realizadas para minimizar o potencial de poluição daquela área, por meio do desenvolvimento de programas de controle e proteção ao meio ambiente. No entanto, hoje enfrentam, como em muitas minas ao redor do mundo, o problema da DAM.

Hoje, na Unidade de Tratamento de Minérios (UTM) de Caldas, existem algumas áreas que são fontes de drenagem ácida, como as áreas de estocagem de rejeitos, as pilhas de estéreis, a cava da mina e uma barragem de rejeitos (dreno de fundo). Essas áreas geram águas ácidas com pH em torno de 3,0, as quais contêm flúor e metais como ferro, zinco, manganês, cério, lantânio, entre outros, por vezes em níveis de concentração muito acima dos valores permitidos pela legislação para o lançamento em corpos d'água no meio ambiente – como é o caso do manganês –, com a possibilidade, ainda, de conter valores de urânio, tório e seus filhos, os radionuclídeos Ra^{226} e Ra^{228} . Assim, acrescidos aos riscos ambientais, temos nas minas de urânio os riscos radiológicos e os efeitos radiotóxicos no meio ambiente, que devem ser considerados e evitados.

Segundo a INB, a estação de tratamento na UTM de Caldas, operando à plena capacidade, trata cerca de $350m^3/h$ de águas contaminadas, com um consumo médio de 1,4 Kg de cal por m^3 de água tratada. Ela funciona 24 horas por dia, todos os dias do ano.

Atualmente, o tratamento da DAM na INB utiliza cal hidratada para elevar o pH de 3 para 11,5; isso porque, para a precipitação do manganês, é necessário pH elevado, e nas águas da INB, o teor de Mn pode chegar a $90 mg.L^{-1}$, aproximadamente, sendo que o limite para emissões de manganês em corpos d'água determinado pelo CONAMA¹ é de $1mg.L^{-1}$.

A INB, com o objetivo de remediar os impactos ambientais e recuperar a área da mina, contratou a empresa Golder Associates Brasil Consultoria e Projetos Ltda. para a elaboração de um projeto conceitual do Plano de Recuperação de Áreas Degradadas (PRAD) para a UTM de Caldas. No seu relatório, a empresa contratada, após vários estudos, afirmou que com o atual método de tratamento, em

¹ Conselho Nacional do Meio Ambiente.

ritmo contínuo, serão necessários 700 anos para a remediação desse problema.

Nesse contexto, a presente pesquisa foi realizada visando apresentar uma nova alternativa para a preservação dos recursos hídricos com a remoção e, talvez, uma possível recuperação e reaproveitamento do manganês presente nos efluentes da UTM de Caldas, por meio da utilização do gás ozônio, a fim de oxidar os metais presentes nas águas ácidas. Essa ação poderá:

- diminuir a geração da complexa mistura de subprodutos sólidos precipitados no processo que, atualmente, é desenvolvido na cava da mina, e também os seus custos associados;
- agilizar e aliviar o sistema de tratamento de efluentes;
- minimizar o consumo de insumos industriais.

A escolha do processo oxidativo avançado, no qual o radical hidroxila (OH^\cdot) participa como principal agente oxidante, deve-se ao alto poder oxidativo, ao tempo curto de reação e ao fato de ser gerado *in situ*, não gerar resíduo na água e utilizar o ar atmosférico como principal insumo.

CONTEXTUALIZAÇÃO DO PROJETO TECNOLÓGICO

ÁREA DE ESTUDO

Esta pesquisa foi realizada visando contribuir com soluções para a recuperação do manganês presente nos efluentes da mina de urânio na Unidade de Tratamento de Minérios (UTM) das Indústrias Nucleares do Brasil (INB), localizada em Caldas, Minas Gerais. A figura 4, a seguir, apresenta o cenário da área de estudo.

O complexo UTM de Caldas localiza-se no planalto de Poços de Caldas, na região sudoeste do estado de Minas Gerais, a 180 km da cidade de São Paulo, 350 km de Belo Horizonte e 360 do Rio de Janeiro, ocupando uma área de 15 km². O centro do planalto está localizado pelas coordenadas latitude 21°45'S e longitude 46°35'W (FERNANDES, 1997).

Os principais cursos d'água na região do planalto onde está localizada a UTM de Caldas são o Rio das Antas – principal bacia hidrográfica da região, que drena uma área de 423 km², o que representa 70% do planalto de Poços de Caldas –, o

Figura 4 - Vista da cava da mina na UTM de Caldas.



Fonte: Acervo dos Autores.

Rio Verde – no lado oriental do planalto, que drena uma área de 213 km² – e a oeste tem-se o Ribeirão da Prata.

DRENAGEM ÁCIDA DE MINAS (DAM)

A drenagem ácida de minas (DAM) é uma fonte de água residual ácida, rica em altas concentrações de sulfatos dissolvidos de metais ferrosos e não ferrosos e sais (SIMATE; NDLOVU, 2014).

De acordo com Ritcey (1989), a DAM ocorre pela ação do intemperismo, pelo ar, pela água e por microrganismos. Ela degrada os minerais sulfetados, levando à formação de ácido sulfúrico, que promove a dissolução de metais presentes em depósitos de estéreis e de minas subterrâneas ou a céu aberto.

A produção de DAM geralmente, mas não exclusivamente, ocorre em agregados de rochas de sulfeto de ferro (FeS₂) e é caracterizada pelo baixo pH e pelas altas concentrações de metais pesados e outros elementos tóxicos que podem contaminar severamente os recursos hídricos, bem como solos (AKCIL; KOLDAS, 2006), sendo, desse modo, um dos problemas ambientais mais graves da indústria da mineração, como a de metais (ouro, níquel, cobre, urânio, entre outros) ou a de carvão.

Simate e Ndlovu (2014) lembram que a ocorrência da DAM não está limitada à mineração, embora nesta seja comum, visto que poderá ocorrer onde materiais de sulfeto são expostos ao ar e à água como em autoestradas, túneis e outras escavações.

Embora o processo de drenagem ácida possa ocorrer naturalmente, as atividades de mineração aceleram a geração da DAM, porque aumentam a exposição de minerais de sulfeto para o ar e

para a água e os microrganismos (AKCIL; KOLDAS, 2006). Sendo assim, a DAM é destaque em locais de mineração inativa ou abandonada e em operações em túneis subterrâneos e poços, fossas abertas, pilhas de estéril e rejeitos de moinho (BLOWES et al., 2003).

A DAM é considerada menos importante quando ocorre em mina que está em produção ativa, porque os lençóis freáticos são mantidos baixos por bombeamento, o que diminui o seu contato com o lençol freático; porém, é considerada mais grave em minas encerradas e abandonadas, onde as bombas são desligadas, visto que resulta na recuperação dos lençóis freáticos e na mistura com a DAM gerada (SIMATE; NDLOVU, 2014).

De acordo com o que consta no *site*² da INAP (*International Network for Acid Prevention*), no guia de 2009, intitulado *Global Acid Rock Drainage Guide* (GARD), parar a formação de DAM é essencial, uma vez que iniciada e não detida continuará até que um ou dois de seus reagentes (minerais sulfurosos, oxigênio ou água) se esgotem ou saiam da reação. O processo de DAM poderá produzir impactos ambientais por décadas, mesmo depois de a mina ter sido fechada.

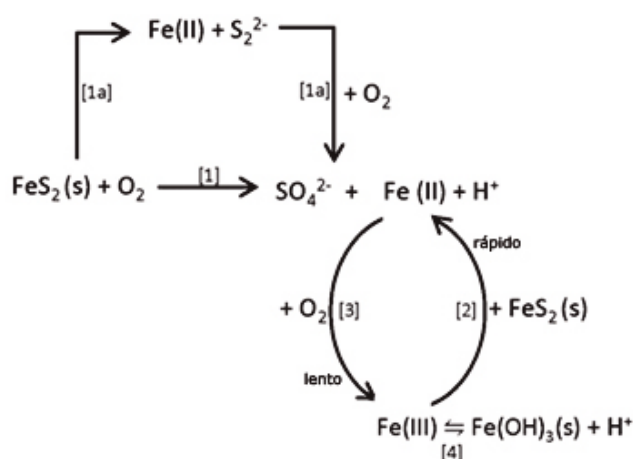
O processo de geração de DAM é extremamente complexo, uma vez que envolve reações eletroquímicas que variam com as condições ambientais química e biológica. Ainda de acordo com Simate e Ndlovu (2014), os minerais de sulfeto, em depósitos de minério, são formados sob condições redutoras na ausência do oxigênio. Quando a DAM é exposta ao oxigênio atmosférico ou às águas oxigenadas, devido à mineração, processamento mi-

²Disponível em: <<http://www.gardguide.com/images/2/26/ModelfortheOxidationofPyrite.gif>>. Acesso em: 29 ago. 2015.

neral, escavação ou outros processos de movimentação de terras e sulfetos minerais, pode se tornar instável e oxidar.

A seguir, a figura 5 apresenta um modelo simplificado da oxidação da pirita. Essa reação pode ocorrer abioticamente ou bioticamente, mediante a presença de microrganismos.

Figura 5 - Modelo de oxidação da pirita.



Fonte: Adaptada. Disponível em: <<http://www.gardguide.com/images/2/26/ModelfortheOxidationofPyrite.gif>>. Acesso em: 29 ago. 2015.

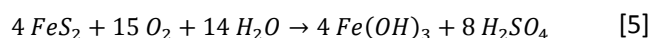
Na maioria das circunstâncias, o oxigênio atmosférico atua como oxidante. No entanto, o íon férrico pode oxidar a pirita, como descreve a equação 2 da figura 6. Essa reação é consideravelmente mais rápida que a reação com oxigênio e gera mais acidez por mol de pirita oxidada, mas está limitada às condições de pH abaixo de 4,5 e à presença de íon férrico.

A oxidação do íon ferroso por oxigênio na equação 3 da figura 6 é necessária para gerar e repor o íon férrico, visto que exige condições ácidas para continuar na solução e participar da geração de DAM. Como demonstrado na figura, é necessário oxigênio para gerar o íon férrico a partir do íon ferroso. As bactérias que podem catalisar essa rea-

ção são aeróbias e também necessitam de oxigênio, porém em quantidades menores que nas reações abióticas.

O destino do íon ferroso da equação 1 na figura 6 é importante para a geração de DAM e pode ser removido da solução em condições de ligeira acidez alcalina, mediante a oxidação e hidrólise, formando um hidróxido de ferro insolúvel como mostra a equação 4.

Quando as equações 1 e 4 se combinam, como geralmente ocorre com pH menor que 4,5, a oxidação da pirita produz o dobro da quantidade de acidez que a demonstrada na equação 1, conforme é possível se verificar na equação abaixo, que é a forma mais comum de descrever a oxidação da pirita (INAP 2009)³:

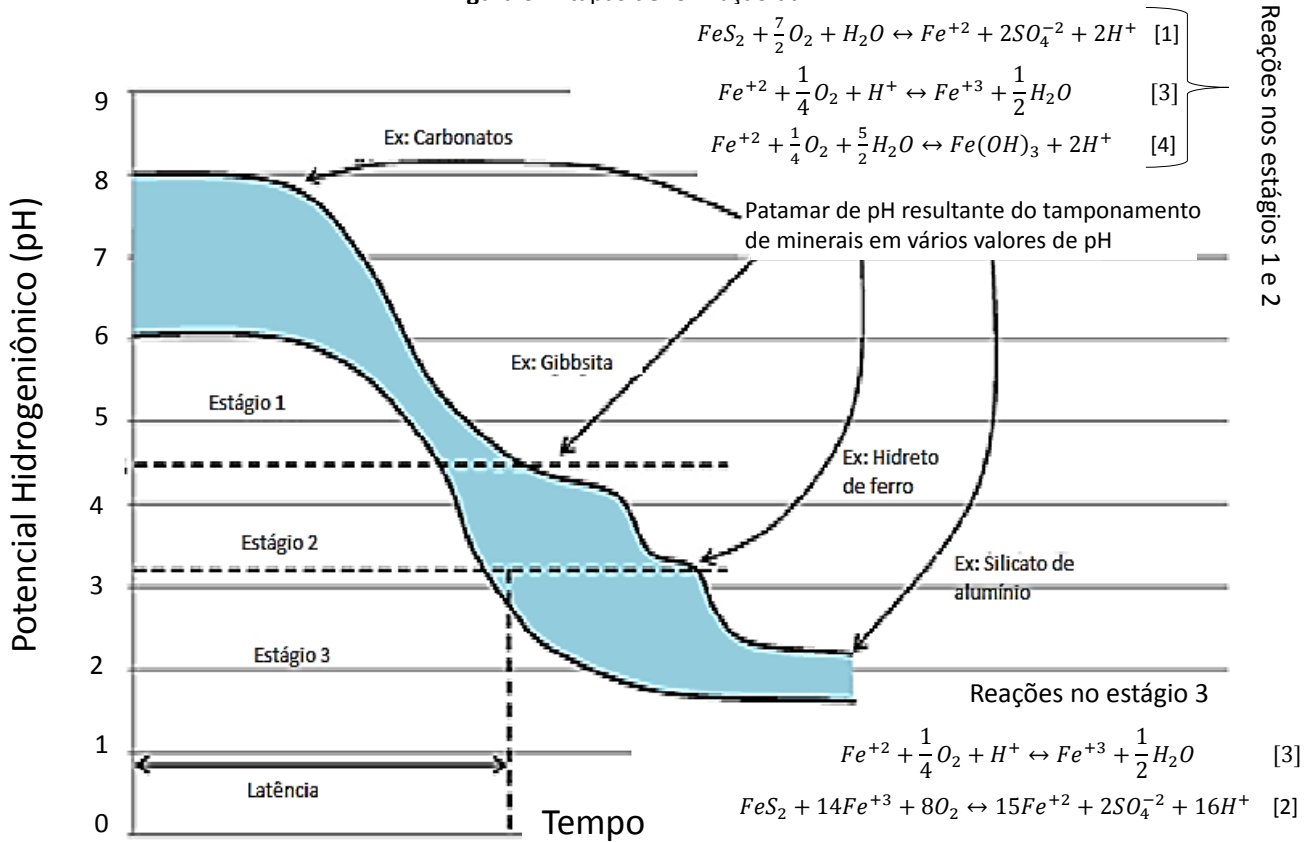


Como vimos, a pirita é o principal mineral de sulfeto em minas, mas não o único, outros sulfetos minerais, que seguem novas reações, também são suscetíveis à oxidação e liberam elementos como alumínio, arsênio, cádmio, cobalto, cobre, mercúrio, níquel, chumbo e zinco para a água que flui por meio dos resíduos da mina.

As etapas de formação de DAM não acontecem de um dia para o outro, seguem uma combinação de vários fatores e reações ao longo do tempo, como mostra a figura 6, que foi obtida no site do grupo *International Network for Acid Prevention* (INAP), do guia "Guide GARD", já mencionado.

³Fonte: INAP (2009). Disponível em: <<http://www.gardguide.com/images/2/26/ModelfortheOxidationofPyrite.gif>>. Acesso em: 29 ago. 2015.

Figura 6 - Etapas de formação da DAM.



Fonte: Adaptada de INAP (2009). Disponível em: <<http://www.gardguide.com/images/1/16/StagesintheFormationofARD.gif>>. Acesso em: 29 ago. 2015.

Desse modo, a DAM causa graves contaminações das águas superficiais e subterrâneas, que podem durar muitos anos, o que acarreta danos a toda biodiversidade da região. Além disso, alguns efluentes gerados pela indústria de mineração de metais contêm grandes quantidades de substâncias tóxicas, tais como cianetos e metais pesados, os quais provocam graves implicações ecológicas e à saúde humana, animal e vegetal (AKCIL; KOLDAS, 2006).

Além da contaminação dos recursos hídricos, a drenagem ácida torna muito mais dispendiosa a recuperação das áreas contaminadas, devido a maior dificuldade de reflorestamento (RITCEY, 1989).

De acordo com os estudos realizados por Johnson e Hallberg (2005), é mais efetivo e,

geralmente, menos custoso controlar a geração de DAM nas etapas iniciais.

TRATAMENTO DE DAM

O reconhecimento dos riscos ambientais gerados pela DAM tem conduzido ao desenvolvimento de várias técnicas para minimizar o impacto dessas águas ácidas nos ecossistemas.

Os sistemas convencionais de neutralização de DAM, que utilizam reagentes alcalinos como CaO e CaCO₃, são os mais empregados em áreas de mineração. Esses sistemas consistem no aumento do pH e na remoção de metais na forma de hidróxidos. A principal característica da neutralização com reagentes alcalinos é a formação de resíduos (lama) decorrentes do processo de precipitação dos sólidos.

Em geral, o processo de precipitação de constituintes químicos se dá em função do pH. Entretanto, outros fatores podem contribuir nesse processo, como força iônica, temperatura, estado de oxidação dos metais, concentrações dos metais em solução e suas interações com sólidos precipitados (WHEELER, 2006 apud CAMPANER; SILVA, 2009).

Akcil e Koldas (2006) afirmam que o impacto da DAM pode ser minimizado em três níveis básicos: primeiro, por meio da prevenção do processo de geração de ácido; segundo, da implantação de medidas de prevenção da migração da drenagem ácida e, terceiro, pelo controle, recolhimento e tratamento de efluentes.

Para Rubio e Silva (1998), o controle da drenagem ácida pode ser realizado por meio de métodos de prevenção, contenção e remediação. O tratamento ativo de DAM é, de modo convencional, realizado pela neutralização/precipitação dos íons metálicos dissolvidos no efluente, a qual é seguida pelas etapas de floculação e separação do sólido e do líquido.

Estudos prévios apontaram que a eficiência da neutralização por reagentes carbonáticos é fortemente influenciada pelas elevadas concentrações de ferro em solução. O revestimento das partículas dos reagentes por precipitados de hidróxidos de Fe pode afetar a taxa de reações químicas que consomem H^+ da solução. O estado de oxidação do ferro e sua remoção da DAM dependem muito do controle do pH no sistema de neutralização. Em drenagens ácidas, nas quais o valor de pH é muito baixo, predomina a forma iônica Fe^{2+} sobre a Fe^{3+} . O íon férrico é facilmente removido da drenagem ácida devido à sua baixa solubilidade e precipitação incipiente como hidróxido com pH 3,5. O íon Fe^{2+} também pode

ser removido da solução como hidróxido, embora em valores de $pH < 7,5$ a precipitação seja lenta e incompleta. Devido à baixa solubilidade dos reagentes carbonáticos em $pH > 7$, condições físico-químicas para a pré-oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} e remoção efetiva do ferro da drenagem ácida são necessárias (CAMPANER; SILVA, 2009).

Outra questão relacionada aos métodos convencionais de neutralização de DAM é apontada por Rubio (1998a) como sendo a dificuldade de remoção dos íons sulfato em concentrações inferiores a 2000 mg.L^{-1} . Os íons sulfato apresentam baixa toxicidade quando comparados com os parâmetros acidez e íons de metais nos sistemas aquáticos. Os principais efeitos causados por esses ânions são corrosões de tubulação, acidez do solo e, principalmente, danos de desidratação humana (efeitos laxativos) em caso de ingestão de grandes quantidades de íons sulfato.

Devido a essa condição, as organizações internacionais determinam um limite na concentração de íons sulfato em águas potáveis entre 250 e 500 mg.L^{-1} . O Brasil, por meio de deliberações normativas do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), determina um limite máximo de 250 mg.L^{-1} para as águas superficiais. O padrão para água potável no País também é de 250 mg.L^{-1} , definido pelo Ministério da Saúde, por meio da portaria nº 518 de 2004.

Os principais métodos de remoção de íons sulfato da água são realizados por meio de precipitação química (formação de gipsita e sulfato de bário), redução biológica a sulfetos, processos de troca iônica e adsorção (OLIVEIRA, 2006).

No Brasil, os limites de emissão de efluentes em corpos hídricos são orientados pelas

normativas do CONAMA, juntamente com as resoluções instituídas pelos conselhos estaduais. As resoluções nº 357 de 2005 e nº 430 de 2011, ambas do CONAMA, estabelecem as condições e padrões de lançamento de efluentes no âmbito nacional. O enquadramento dos efluentes ácidos nos padrões determinados por essas resoluções enfrentam problemas quanto aos parâmetros pH e metais dissolvidos, principalmente Mn, Fe e Al (RUBIO; SILVA, 1998).

Outra dificuldade nos métodos convencionais de precipitação de metais está associada à remoção de manganês da DAM, que tem apresentado baixa eficiência em diversos estudos. Em condições oxidantes, o Mn^{2+} deveria sofrer oxidação espontânea para manganês tetravalente, precipitando na forma de óxidos. No entanto, isso requer elevada quantidade de energia, o que torna lento o processo de oxidação desse metal, especialmente em $pH < 8$. Em pH próximo a 7, essa oxidação pode ser catalisada por meio de microrganismos, o que não procede na presença de concentrações elevadas de Fe^{2+} na solução. De modo geral, o íon ferroso reduz a capacidade de oxidação do Mn^{2+} , e a remoção significativa de Mn na drenagem ácida ocorrerá apenas quando as condições forem favoráveis para baixar a concentração de Fe^{2+} (CAMPANER; SILVA, 2009).

Campaner e Silva (2009) apontam em seu estudo que um dos problemas encontrados em neutralização de DAM por meio de adição de CaO está relacionado à deficiência na remoção de manganês. Nos ensaios, pôde-se notar que a diminuição na concentração de Fe(II) contribuiu para a remoção de parte do Mn(II). Os resultados do estudo mostraram que em pH extremamente alcalino (10,8) ocorreram condições para a remoção eficaz

do manganês, uma vez que houve a aceleração da cinética de oxidação do íon ferroso para férrico.

Ao contrário do que ocorre nos tratamentos convencionais acima citados, este estudo propôs planejar e elaborar ensaios de processo oxidativo para a remoção do manganês presente na drenagem ácida, pela oxidação avançada com ozônio, como será mostrado adiante, sem que ocorra a necessidade de elevação do pH para sua precipitação.

Embora exista uma vasta gama de tecnologias disponíveis para o tratamento de DAM, a sustentabilidade de qualquer sistema de remediação é um fator que está se tornando cada vez mais crítico na tomada de decisão. Desse modo, muitos processos tradicionais para o tratamento de água ácida normalmente dão origem a novos fluxos de resíduos que requerem maior tratamento ou eliminação. Esses resíduos e emissões contêm todos os elementos e compostos retirados da drenagem ácida e os aditivos e suplementos dosados durante os processos de tratamento. Eles podem estar na forma de lodo, salmouras, lamas ou emissões gasosas. Nenhuma consideração de tecnologias de tratamento de drenagem de minas é completa sem uma compreensão desses resíduos e emissões (SIMATE; NDLOVU, 2014).

Nesse sentido, um desafio a mais existe para as mineradoras de urânio, cujo minério contém, além de urânio, o tório, os quais são elementos naturalmente radioativos que sofrem decaimento, gerando outros núcleos radioativos numa sucessão de decaimentos por emissão de partículas alfa e beta e radiação gama até a formação do Pb^{210} estável. O sistema convencional de neutralização da DAM gera grandes volumes de lama de baixo teor

de materiais radioativos, devido à precipitação do urânio, do tório e de seus filhos como rádio (Ra^{226} , Ra^{228}) e chumbo (Pb^{210}), que estão presentes solubilizados nas águas da DAM em baixa proporção.

O foco não está apenas em neutralizar a água ácida de minas, mas também no desenvolvimento de processos que utilizem resíduos como matéria-prima.

Segundo Simate e Ndlovu (2014), a recuperação de produtos úteis, a partir dos processos de tratamento da DAM, pode incluir a recuperação de metais e de subprodutos vendáveis, tais como enxofre, ácido sulfúrico ou de sulfato; a produção de eletricidade; a recuperação dos reagentes alcalinos, tais como $CaCO_3$; materiais de construção, tais como gesso e cimento; o uso agrícola (por exemplo, fertilizantes); a recuperação da água para reuso e pigmentos (por exemplo, ferridrita).

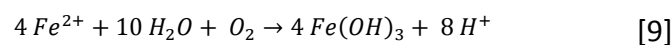
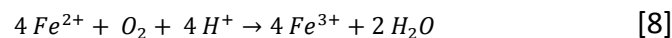
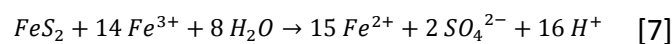
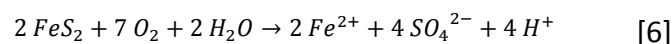
A problemática que a DAM representa para o meio ambiente não será resolvida em curto prazo, pois muitos estudos são necessários. Sua resolução não se dará por uma única intervenção ou tecnologia, mas sim por uma gama de processos, medidas e técnicas integradas, antes de sua geração como prevenção e onde ela já esteja instalada para ser remediada.

No Brasil, o problema de Drenagem Ácida de Mina tem se destacado não apenas nas minas de urânio, mas também nas minas de exploração de outros metais e, principalmente, na região carbonífera do sul do País. Por essa razão, esta pesquisa vem trazer luz à problemática e apresentar mais uma solução tecnológica para a remoção de certos metais dissolvidos na água.

DAM NA INB

O processo de acidificação ocorre por meio do contato da água com a superfície exposta de minério nos bota-foras e na cava da mina, pois na presença de atividades bacterianas – *Thiobacillus Ferrooxidans*, Pirita (FeS_2) e oxigênio (O_2) – ocorre uma reação de oxidação que acidifica o meio e produz ácido sulfúrico, solubilizando os metais ali presentes, tais como ferro, alumínio, manganês e urânio.

O processo de geração de DAM pode ser representado pelas equações:



Atualmente, as águas da DAM são tratadas na UTM de Caldas da INB, por meio da neutralização com suspensão de cal hidratada na área AA 440, Unidade de Tratamento de Águas Marginais (TAM), que recebe águas ácidas provenientes da cava da mina, das bacias BIA e BNF e das bacias B1 e B2, as quais recebem águas de drenagem das pilhas de lixiviação estática, do pátio de estocagem de minério e do tanque de estocagem TQ-4302 (MD-UTM-02/09).

TRATAMENTO ATUAL DE DAM NA INB

A unidade de Tratamento de Águas Marginais (TAM) da UTM de Caldas foi projetada para tratar uma vazão de $350m^3 \cdot h^{-1}$ de água ácida. As águas ácidas são transferidas para essa área de tratamen-

to por meio de bombas centrífugas independentes, assim somente a captação das águas da cava da mina opera em regime contínuo de 24 horas/dia, visto que as outras operam conforme o regime pluviométrico no local e têm como parâmetro os níveis máximos de segurança de cada bacia.

Na DAM, as águas ácidas são neutralizadas com suspensão de cal Ca(OH)_2 (150g.L^{-1}) até pH 11,5 para correção de pH e eliminação dos contaminantes presentes na água, especialmente sulfatos, flúor, alumínio, ferro, manganês e urânio.

A lama resultante do processo de neutralização é denominada diuranato de cálcio (DUCA), a qual é bombeada para o corpo A da cava da mina, conforme pode ser visto na figura 7.

Figura 7 - Corpo A da cava da mina onde são depositados rejeitos do processo de tratamento da DAM.

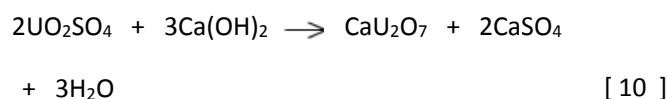


Fonte: Acervo dos Autores.

A reação da neutralização ocorre em reatores que funcionam em um sistema de cascata em que é adicionada, com agitação, a suspensão de cal hidratada por transbordo, num tempo total de 36 minutos de residência para completar a reação. Os reatores são interligados de tal maneira, que possibilitam o desvio para manutenção e/ou para tratar um menor volume de águas.

Após a neutralização, as águas são enviadas aos decantadores, nos quais é adicionado um polímero sintético aniônico de alto peso molecular (floculante) com a função de aglutinar os sólidos em suspensão, formando flocos, o que aumenta a sua massa e, conseqüentemente, sua velocidade de precipitação.

A lama do *underflow* é o DUCA (gesso e hidróxidos minerais). A reação de formação é mostrada na equação 10.



Quando a massa específica do DUCA fica entre $1,05\text{ g.cm}^{-3}$ e $1,10\text{ g.cm}^{-3}$, ele é transferido por intermédio de bombeamento para o corpo A da cava da mina. Seu teor de urânio varia entre 0,1% a 0,4%.

O *overflow* do espessador – água limpa e isenta de urânio, ferro, alumínio e manganês – é liberado para o meio ambiente, passando pelas bacias de segurança D3 e D4 e desaguando na represa de Águas Claras. Ele compõe os afluentes do Ribeirão do Antas.

Análises diárias são realizadas nas águas tratadas antes de sua liberação para o meio ambiente para comprovação da eficiência de remoção dos elementos que antes estavam acima do limite estabelecido pelas normas brasileiras (CONAMA nº 430 e nº 357 e CNEN⁴) quanto aos elementos radioativos.

Observa-se, nesse sistema, que há um ciclo constante de tratamento e contaminação devi-

⁴Comissão Nacional de Energia Nuclear.

do ao retorno da lama residual para a cava da mina e as permanentes adições de águas ácidas marginais nesse mesmo ponto, a fim de que sigam novamente para tratamento.

A quantidade de cal utilizada no processo de neutralização é cada vez mais elevada quanto maior for o pH exigido, chegando a quase o dobro para elevar o pH de 10,5 para 11,5. A principal razão para a elevação do pH é a remoção do Mn, o qual somente é removido da água em pH acima de 10,5, caso não ocorra a adição de nenhum oxidante.

LEGISLAÇÃO DE INTERESSE PARA DESCARTE DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

A demanda de água potável cresceu muito, tanto para o consumo humano quanto para a produção de uma infinidade de produtos dos mais diversos segmentos. A água vem se tornando um bem escasso e, conseqüentemente, caro.

Visando ao desenvolvimento sustentável e sabendo do valor intrínseco à natureza, tratados de proteção às águas e legislações foram estabelecidos, como, por exemplo, a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 357/2005, que foi complementada e alterada pela resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, a qual dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos d'água.

Essa legislação determina que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições-padrão exigidas na resolução.

Para esta pesquisa, foram considerados os parâmetros estabelecidos nessas resoluções, com foco nos parâmetros físicos e inorgânicos, conforme descrito na tabela 1.

Tabela 1- Padrões de lançamento de efluentes (resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, e resolução nº 357, de 17 de março de 2005.

ITEM	LIMITE	
pH	Entre 5 e 9.	
Temperatura	Inferior a 40 °C, com variação inferior a 3°C do corpo receptor.	
Materiais sedimentáveis	Ausentes em lagos e lagoas c/ velocidade de circulação nula ou nos demais até 1ml/L.	
Materiais flutuantes	Ausentes.	
Elemento	Limite	Símbolo
Arsênio total	0,5 mg/L	As
Bário total Ba	5,0 mg/L	Ba
Boro total	5,0 mg/L	B
Cádmio total	0,2 mg/L	Cd
Chumbo total	0,5 mg/L	Pb
Cobre dissolvido	1,0 mg/L	Cu
Cromo	0,1 mg/L / 1,0 mg/L	Cr ⁺⁶ / Cr ⁺³
Cobalto	0,05mg/L	Co
Estanho total	4,0 mg/L	Sn
Ferro dissolvido	15,0 mg/L	Fe
Fluoreto total	10,0 mg/L	F

Manganês dissolvido	1,0 mg/L	Mn
Mercúrio total	0,01 mg/L	Hg
Níquel total	2,0 mg/L	Ni
Nitrogênio amoniacal total	20,0 mg/L	N
Prata total	0,1 mg/L	Ag
Selênio total	0,30 mg/L	Se
Sulfato	250mg/L	SO ₄ ⁻²
Sulfeto	1,0 mg/L	S
Zinco total	5,0 mg/L	Zn
Vanádio	0,1mg/L	V
Urânio	0,02mg/L	U
Cloreto	250mg/L	Cl

Fonte: Elaborada pelos Autores.

PROCEDIMENTOS EM ESCALA LABORATORIAL DA OZONIZAÇÃO DOS EFLUENTES DA INB

EFLUENTES ESTUDADOS NAS INDÚSTRIAS NUCLEARES DO BRASIL (INB)

Neste estudo, foram realizados ensaios de Oxidação avançada com Ozônio em amostras dos efluentes das seguintes bacias:

a) BNF (Bacia Nestor Figueiredo), figura 8, com localização E=346.184,00 e N=7.573.030,00,

cujas águas são resultantes da drenagem do bota-fora 4.

b) BIA (Bacia Ivan Antunes), figura 9, com localização E=344.188,00 e N=7.571.041,00, cujo efluente resulta da percolação das águas do bota-fora 8.

c) Cava da Mina, figuras 10 e 11, com localização E=345.200,00 e N=7.572.335,00, cujas águas têm sua origem nas surgências que ficam em seu interior, nas contribuições pluviométricas e na drenagem contínua da Bacia BNF, que é bombeada para a cava da mina.

Figura 8 – Vista superior da Bacia Nestor Figueiredo (BNF)



Figura 9 – Vista superior da Bacia Ivan Antunes (BIA).



Figura 10 – Vista superior da Cava da Mina.



Figura 11 – Vista do ponto de coleta de água da Cava da Mina.



Fontes: Acervo dos Autores.

d) 027E – Barraginha (dreno de fundo da barragem de rejeitos), figura 12, com localização E=345.836,00 e N=7.569.599,00, cuja água é proveniente da drenagem da bacia de rejeitos.

Figura 12 - Vista da Bacia 027E (amostra coletada no ponto 540).



Fonte: Acervo dos Autores.

Todas essas bacias possuem pH entre 3 e 4,5; estão contaminadas com metais diversos e coincidem com as águas hoje tratadas na UTM de Caldas.

Os ensaios foram feitos, inicialmente, no laboratório e, posteriormente, em campo, na UTM de Caldas, na INB, mas a montagem de uma unidade piloto para geração e transferência de Ozônio foi feita pela empresa Brasil Ozônio.

No início, foi realizada a caracterização físico-química das bacias em estudo, entre elas a análise do pH e a presença dos elementos a seguir: Mn,

Fe, Al, Ni, Cu, Zn, B, Cr, Se, Ag, Ba, Pb, P, Ca, La, Na, Mg, K, Co, Mo, Y, Nd, Ce, V, U, Hg, As, F⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻.

Foram realizadas as análises radiométricas ambientais, tais como de Ra²²⁶, de Ra²²⁸, de Pb²¹⁰ e também de alfa e de beta totais.

ESTUDOS EM LABORATÓRIO DE PRECIPITAÇÃO DO Mn COM O₃

Utilizou-se para os ensaios o laboratório do Centro de Combustível Nuclear (CCN) do IPEN/CNEN-SP, no qual foi montada uma instalação para ozonização, composta por um concentrador de oxigênio, um gerador de ozônio BRO3-Plus2 da Brasil Ozônio, um tubo de Venturi, uma bomba autoescorvante, caixa reservatório, os quais operaram como reator, e acessórios para recirculação do efluente a ser tratado. O concentrador de O₂ e o gerador de O₃ foram instalados e cedidos pela empresa Brasil Ozônio para realização dos ensaios. Estes foram realizados por meio de um gerador de ozônio, alimentado por concentrador de oxigênio com eficiência de 94% de oxigênio e que opera em 5L.min⁻¹. A capacidade de produção do gerador de ozônio era de 10g.h⁻¹ e concentração de 33 g.m⁻³. A capacidade hídrica desse sistema é de 40L de efluente por ensaio.

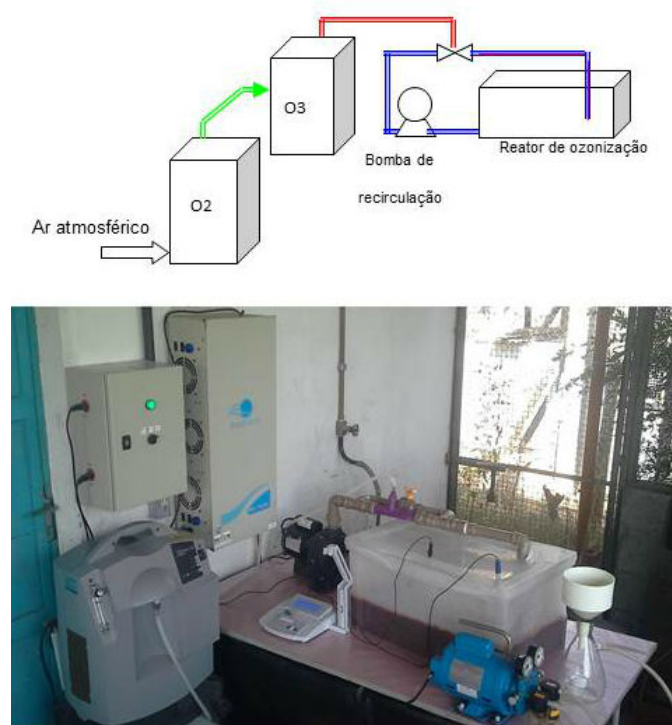
Com o auxílio da bomba, o efluente foi recirculado no reator, e, por meio de tubulações e mangueira de silicone, foi adicionado ozônio ao sistema, o qual passou primeiro por um tubo de Venturi, para melhorar a transferência do gás na água.

O tempo de aplicação do ozônio no efluente testado foi um parâmetro de estudo e variou de 1 a 60 minutos, enquanto a concentração de oxigênio para geração do ozônio teve o seu padrão mantido em 5L.min⁻¹.

ESQUEMA DO SISTEMA LABORATORIAL DE OZÔNIO

Os ensaios de ozonização foram realizados por meio do uso do sistema mostrado na figura 13.

Figura 13 – Sistema de ozonização montado no laboratório do CCN.



Fonte: Acervo dos Autores.

Foi implementado um sistema de aquecimento para ensaios de variação de temperatura e de adição de reagente ácido ou alcalino para variação de pH do efluente, a fim de realizar diversos ensaios que possibilitaram a montagem de um planejamento experimental.

A presença de elementos radioativos foi analisada antes e após a ozonização para que fosse investigado o comportamento dos radionuclídeos no processo de oxidação com ozônio.

NEUTRALIZAÇÃO DO EFLUENTE TRATADO

Foi efetuada no laboratório a neutralização do efluente após o tratamento com ozônio, até atingir o pH 6,5-7, conforme os limites indicados pela legislação (Resolução CONAMA nº 430, de 2011) para liberação de efluentes em corpos d'água (pH entre 5-9). Em paralelo, foi replicado no laboratório o atual sistema de neutralização, realizado na UTM de Caldas, com a utilização da cal hidratada – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – e comparados os dois sistemas para verificar o consumo da cal em cada método.

RESULTADOS LABORATORIAIS DA OZONIZAÇÃO DOS EFLUENTES DA INB

Antes dos ensaios de oxidação dos metais pesados nas amostras de efluentes das bacias da INB, foram realizadas análises para caracterização físico-química dessas águas. Foi avaliada a presença e os teores de metais pesados e realizada a comparação com a legislação vigente. Isso serviu para planejar os ensaios, testar o sistema e determinar os elementos de estudo.

Na tabela 2, discriminamos os resultados da caracterização das amostras coletadas em cada uma das bacias e a comparação com os limites estabelecidos pela legislação para lançamento de efluentes em águas doces.

Tabela 2 – Caracterização físico-química dos efluentes da INB.

	BNF	Bacia – BIA	Bacia 027E 540	Cava da Mina	Limite (Conama 357/430)
Elemento	mg .L ⁻¹	mg .L ⁻¹	mg .L ⁻¹	mg .L ⁻¹	mg .L ⁻¹
As	1,01 ± 0,01	1,37 ± 0,01	< 0,100	0,90± 0,01	0,5
Al	139 ± 2	184 ± 1	15,14± 1	44,7± 1	0,2
Si	10,9 ± 0,4	19,1 ± 0,2	2,74± 0,1	9,8± 0,2	----
Mn	67,94 ± 0,01	79,3 ± 0,5	32,5± 0,01	52± 0,01	1,0
Zn	10,2 ± 0,1	13,6 ± 0,1	1,31± 0,1	10,7± 0,1	5,0
Ca	64 ± 1	130 ± 1	175± 1	382± 1	---
Fe	0,2110 ± 0,0001	2,17 ± 0,04	0,296± 0,006	0,45± 0,004	15,0
B	<0,020	< 0,020	< 0,020	< 0,020	5,0
Cr	0,053 ± 0,001	< 0,040	< 0,010	0,31	0,1Cr ⁺⁶ /1,0Cr ⁺³
Ni	0,1083 ± 0,0001	0,082 ± 0,002	0,081± 0,001	0,092± 0,001	2,0
Cu	0,056 ± 0,006	0,042 ± 0,001	0,045± 0,001	0,40± 0,001	1,0
Se	0,38 ± 0,01	0,37 ± 0,01	0,17± 0,02	0,33± 0,05	0,30
Ag	0,064 ± 0,003	< 0,050	< 0,050	< 0,050	0,1
Cd	< 0,020	0,0431 ± 0,0001	0,038± 0,001	0,24± 0,02	0,2
Sn	0,182 ± 0,006	0,280 ± 0,001	0,082± 0,001	0,38± 0,08	4,0
Ba	0,0278 ± 0,0001	0,0191 ± 0,0002	0,028± 0,0002	0,0160± 0,0001	5,0
Pb	0,299 ± 0,001	0,451 ± 0,001	< 0,100	< 0,100	0,5
P	<0,020	< 0,020	< 0,020	< 0,020	0,075
Zr	0,121 ± 0,002	0,0707 ± 0,0001	0,05± 0,003	0,065± 0,003	----
Li	< 0,020	0,0292 ± 0,0001	< 0,020	< 0,020	2,5
Na	1,96 ± 0,01	3,73 ± 0,02	0,9± 0,02	2,34± 0,01	----
Mg	5,70 ± 0,04	7,08 ± 0,07	6,5± 0,02	14± 0,2	----
S-(sulfato)	1307 ± 0,10	468 ± 6	543	449	250,00
K	6,91 ± 0,07	10,78 ± 0,05	1,82± 0,1	14,2± 0,1	----
Co	0,095 ± 0,002	0,127 ± 0,003	0,03± 0,001	0,47± 0,09	----
Sr	1,74 ± 0,02	3,0 ± 0,2	1,02± 0,02	5,0± 0,02	----
Mo	<0,020	< 0,020	< 0,020	< 0,020	----
V	< 0,020	< 0,020	< 0,020	< 0,020	0,1
Hg	<0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,01
La	40,0 ± 0,2	49,8 ± 0,3	2,16± 0,1	10,3± 0,2	----
Ce	26,9 ± 0,8	38,2 ± 0,5	0,487± 0,4	10,5± 0,2	----
Nd	11,4 ± 0,2	14,2 ± 0,3	0,820± 0,05	2,94± 0,08	----
Sm	1,08 ± 0,02	1,94 ± 0,02	0,12± 0,01	0,23± 0,01	----
Y	0,455 ± 0,003	0,617 ± 0,002	0,178	0,781± 0,002	----
U	20,8 ± 0,1	4,1 ± 0,1	<0,100	4,68	0,02
Th	0,514 ± 0,002	0,308 ± 0,008	<0,100	0,144± 0,003	----
F-	89,7 ± 0,2	78,5 ± 0,4	13,6± 0,1	17,5± 0,2	10,0
Cloreto	591 ± 1	1,9 ± 0,1	0,5± 0,05		250,0

	BNF	Bacia – BIA	Bacia 540	027E	Cava da Mina	Limite (Conama 357/430)
Sólidos dissolvidos	1700	2550			1578	500,0
pH	3,8 ± 0,2	3,3 ± 0,1	4,5 ± 0,2		3,6 ± 0,1	5 a 9

Fonte: Elaborada pelos autores.

Tabela 3 – Emissão de radiação α, β totais.

Radiação	BNF – (Bq.l ⁻¹)	BIA-(Bq.l ⁻¹)	027E-(Bq.l ⁻¹)
Alpha - α	249 ± 26	90 ± 6,4	0,82
Beta - β	364 ± 26	191 ± 14	1,7

Fonte: Elaborada pelos autores.

Com os resultados na tabela 2, foi identificado que os elementos Mn, Zn, As, Al, Se, F, U e Th estão acima do limite estabelecido pelo Ministério do Meio Ambiente, por meio do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), nas resoluções nºs 357/2005 e 430/2011.

Percebe-se, na tabela 3, a atividade radioativa devido à presença de radionuclídeos da família do urânio e/ou do tório. Com base nesses dados, iniciamos os ensaios de oxidação no modelo montado no laboratório com os efluentes das Bacias BNF e BIA e, posteriormente, 027E (Barraginha – dreno de fundo da barragem de rejeitos) e Cava da Mina.

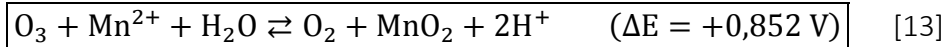
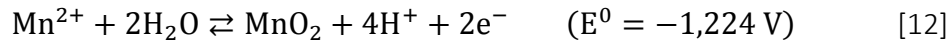
OZONIZAÇÃO DOS EFLUENTES ENSAIOS EM ESCALA LABORATORIAL

Neste ensaio, o concentrador de oxigênio foi ajustado para 5L.min⁻¹, o que gera uma concentração máxima de O₃ no gás de 32g.Nm⁻³ e uma capacidade de produção de ozônio de 9,6 g.h⁻¹. A capacidade hídrica desse sistema é de 40L de efluente por ensaio.

O efluente tratado foi depositado no reator e com o auxílio da bomba recirculou no sistema, recebendo, ao passar pelo tubo de Venturi, o gás ozônio. Aplicou-se ozônio de forma contínua, por 60 minutos; além disso, amostras de 80 ml foram coletadas após 1 min de aplicação de O₃, depois em 2 min, 3 min, 4 min e 5 min. Em seguida, foram coletadas amostras a cada 5 minutos até completar 60 minutos.

Como o potencial de oxidação de Fe⁺² para Fe⁺³ é muito maior que a oxidação do Mn⁺² para possivelmente Mn⁺⁴, observamos que a precipitação de ferro ocorreu muito rapidamente, de 1 a 3 minutos de ozonização, antes do manganês. Também observamos que a adição contínua de ozônio no meio em que existe manganês solúvel conduz à formação do íon solúvel permanganato (MnO₄⁻¹). Esse íon possui uma coloração rósea característica que indica a ocorrência da remoção completa do manganês.

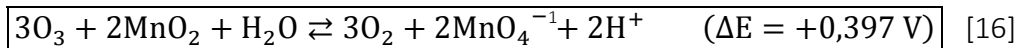
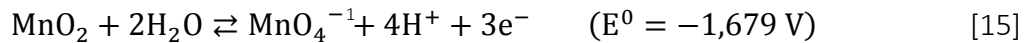
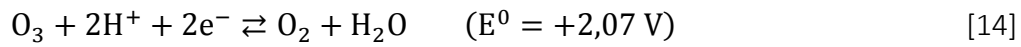
Devido ao potencial eletroquímico de redução do ozônio ser elevado, foi possível a precipitação do Mn em MnO₂ em meio ácido, como descrito na reação abaixo:



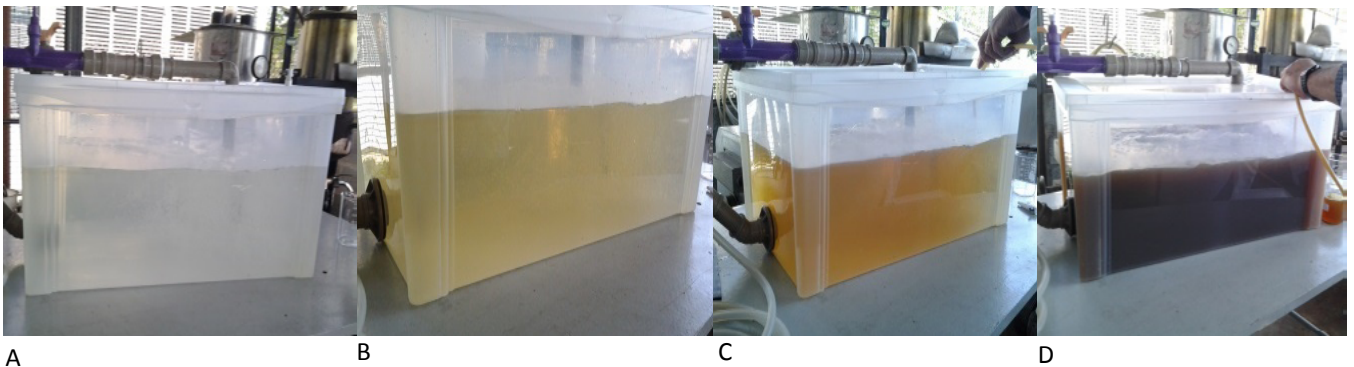
Ao continuar a aplicação de ozônio na água, onde o manganês foi precipitado, começa a ocorrer a formação de permanganato (MnO_4^-) conforme a reação a seguir:

Esse íon possui uma coloração rósea que indica a ocorrência de uma remoção máxima de

manganês. As figuras 14a, 14b, 14c, 14d, 15 e 16 mostram, respectivamente, a mudança de cor do efluente durante o processo de ozonização, as amostras coletadas a cada minuto e a mudança de cor do efluente tratado após a sedimentação do precipitado.



Figuras 14a, 14b, 14c e 14d – Mudança de coloração durante o processo de oxidação dos efluentes do início até 60 minutos de aplicação de O_3 .



Fonte: Acervo dos autores.

Figura 15 - Amostras coletadas a cada minuto.



Fonte: Acervo fotográfico dos autores.

Figura 16- Após a sedimentação observa-se a coloração rosada do permanganato.



Fonte: Acervo fotográfico dos autores.

Na tabela 4, são apresentados os resultados longo do tempo de exposição do efluente ao ozônio das concentrações dos elementos estudados ao das bacias BNF.

Tabela 4 – Resultado da oxidação por O₃ da Bacia BNF.

Elementos - mg.L ⁻¹										
Tempo min	Fe	As	Mn	Ce	U	Th	Zn	Al	La	Nd
0	0,261	0,0071	88	34,6	20,9	0,27	16,3	177	46,4	12,9
1	0,059	0,0078	86	34,4	20,3	0,177	15,8	179	47,3	13,2
2	0,05	0,0079	79,1	33,5	15,2	0,164	15,6	176	46,6	12,7
3	<0,05	<0,006	75,3	33,4	18	0,16	15,9	178	47	12,8
4	<0,05	0,0078	68,8	31,8	15,4	0,16	15,4	173	45,4	12,3
5	<0,05	0,0093	65	31,6	13,9	0,17	16,7	174	45,4	12,38
10	<0,05	0,009	41,3	30	9,8	0,181	14,78	173	45,3	12,4
15	<0,05	0,009	20,6	28	12,2	0,189	16,56	173,8	45,2	12,3
20	<0,05	0,0088	3,27	23,9	5,8	0,184	14,7	173	43,8	12,1
25	<0,05	0,0072	0,166	1,48	3,7	0,205	12,5	172,1	41,7	11,9
30	<0,05	0,0065	0,448	0,39	2,8	0,2	13,2	170,4	41,4	11,89
35	<0,05	0,0068	0,518	0,2	5,2	0,21	13,5	170	40,8	11,7
40	<0,05	0,007	0,556	0,19	6,4	0,22	12,2	169	41,2	11,7
45	<0,05	0,0082	0,543	0,18	12,6	0,22	9	172,6	41,8	12,1
50	<0,05	0,0078	0,534	0,12	20,2	0,216	13,1	172	41,4	12,2
55	<0,05	0,0082	0,453	0,29	11,9	0,21	12,71	170	40,6	11,5
60	<0,05	0,0072	0,468	0,3	12,5	0,21	11	172	41,5	11,8
% redução	>81%	>15,5%	99,81%	99,65%	86%	40,74%			12,50%	9%

Fonte: Elaborada pelos autores.

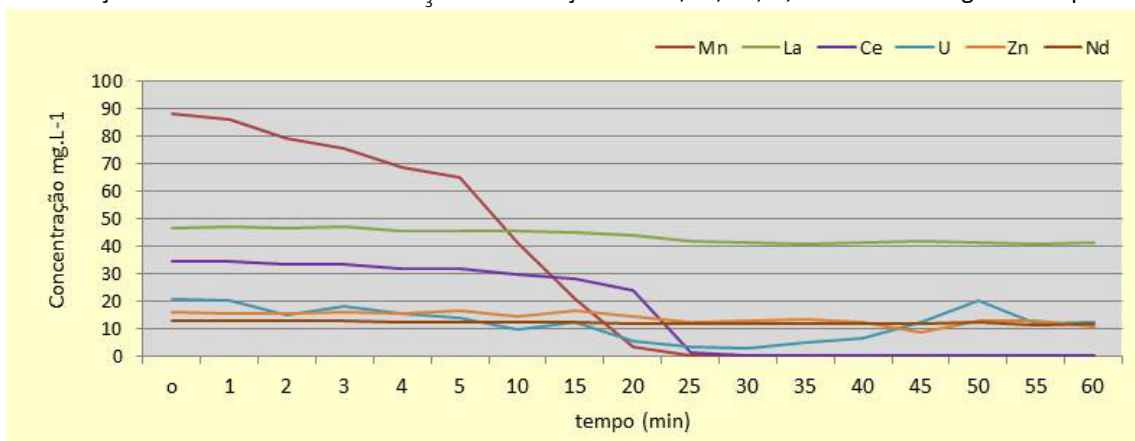
Houve uma excelente redução do manganês, do ferro e do cério e ainda observamos uma significativa redução do urânio que, posteriormente, volta a se solubilizar na água com a contínua adição de ozônio. O mesmo acontece com o tório, porém ao final manteve uma concentração menor que a inicial.

Os elementos arsênio, neodímio, zinco e lantânio sofrem uma menor influência com o ozônio, enquanto o alumínio se mantém praticamente inalterado.

Os gráficos a seguir (figuras 17, 18 e 19) permitem uma melhor visualização do comportamento desses elementos ao longo da aplicação de ozônio na amostra da Bacia BNF.

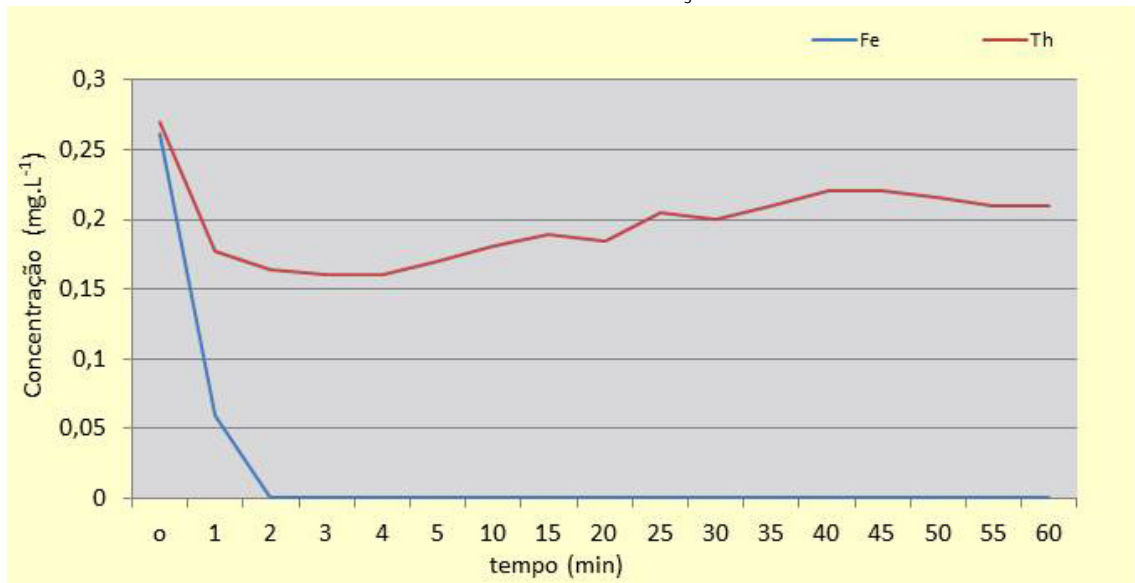
Verificou-se que o comportamento do cério é muito semelhante ao do manganês, como mostra a figura 17. Tanto a remoção do Mn quanto a do cério ocorreram aos 25min.

Figura 17 – Oxidação de amostra da BNF com O₃ – concentração de Mn, La, Ce, U, Zn e Nd ao longo do tempo de aplicação.



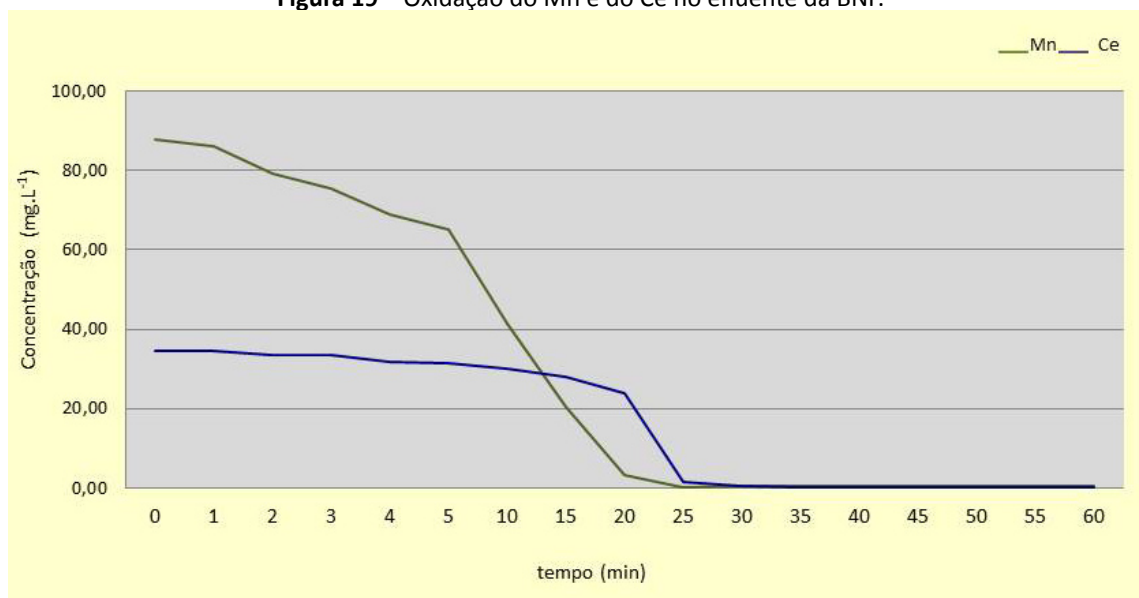
Fonte: Elaborada pelos autores.

Figura 18 – Oxidação de amostra da BNF com O₃ – concentração de Fe e Th.



Fonte: Elaborada pelos autores.

Figura 19 – Oxidação do Mn e do Ce no efluente da BNF.



Fonte: Elaborada pelos autores.

Na tabela 5, apresentamos os resultados da Bacia BIA. Ressaltamos que houve uma redução das concentrações dos elementos estudados ao longo do tempo de exposição do efluente ao ozônio. Há uma drástica redução na concentração dos elementos Fe, Mn e Ce em 99, 98, 93 e 92%, respectivamente.

Tabela 5 – Resultado da oxidação com O₃ do efluente da bacia BIA.

Elementos (mg.L ⁻¹)									
Tempo (min)	Fe	As	Mn	Ce	U	Th	Zn	Al	La
0	4,13	<0,006	86,4	31,4	5,94	0,197	12,98	161,1	37,8
1	1,765	<0,006	83,7	30,6	5,98	0,132	13	159,9	37,7
2	1,071	<0,006	81,2	30,7	5,93	0,117	12,7	157,0	38,0
3	0,558	<0,006	75,5	30,7	5,99	<0,100	13,2	162,0	38,0
4	0,791	0,006	78,8	30,8	6,14	0,106	13,1	163,0	38,1
5	0,515	0,0062	72,2	30	5,86	<0,100	13,1	161,0	37,5
10	0,389	<0,006	58,8	28,5	5,98	<0,100	12,9	157,0	37,5
15	0,147	0,0068	42,1	28	5,96	<0,100	13,2	160,0	37,6
20	0,228	<0,006	28,8	27,1	5,91	<0,100	12,9	159,0	37,7
25	0,067	0,0067	14,2	25,1	5,98	<0,100	12,86	158,9	37,2
30	0,052	0,0068	3,21	23,3	5,91	<0,100	12,7	160,0	43,1
35	<0,05	0,007	1,035	4	5,9	0,145	12,4	156,0	36,8
40	<0,05	0,0074	1,074	5	5,98	0,149	12,3	156,0	41,4
45	<0,05	0,0067	0,923	2,5	5,97	0,148	9,4	147,0	27,7
50	<0,05	0,0067	1,125	3,5	5,95	0,144	12,38	155,0	37,4
55	<0,05	0,0071	1,077	3,6	6,13	0,145	12,52	158,3	38,6
60	<0,05	0,008	1,036	4	6,12	0,153	12,36	156,3	39,0
% redução	99%		98,93%	92%					

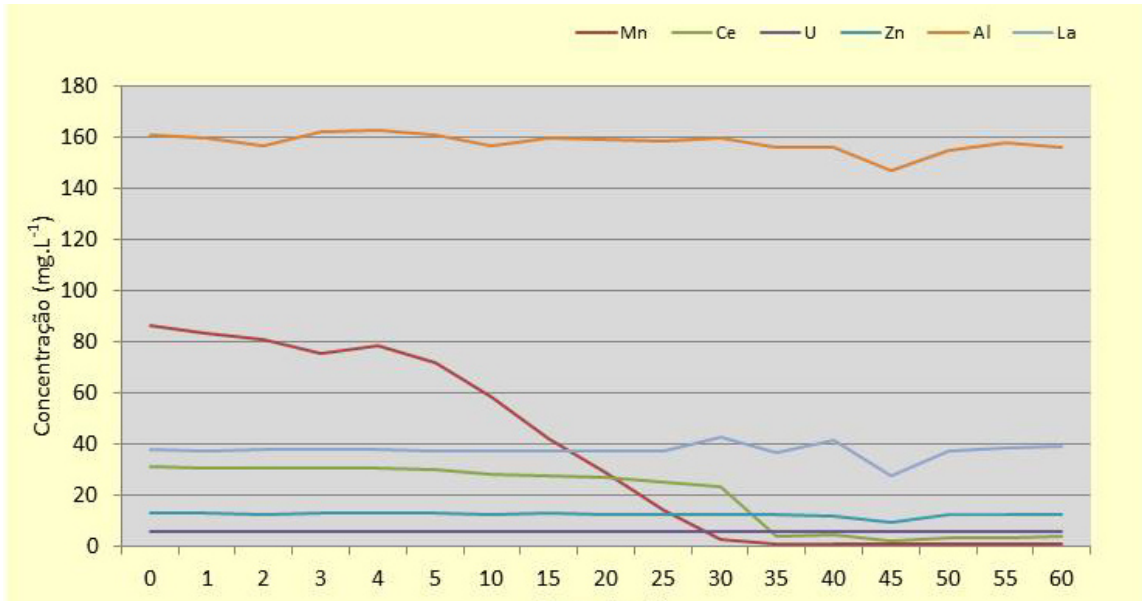
Fonte: Elaborada pelos autores.

Como é demonstrado na figura 20, os elementos tório, zinco e alumínio praticamente não sofreram interferência, já os elementos U e La tiveram um leve aumento na sua concentração ao final do processo. Assim como ocorreu na Bacia BNF, na ozonização da amostra da BIA ocorreu rapidamente

a oxidação do ferro (figura 21) após o início da precipitação do manganês.

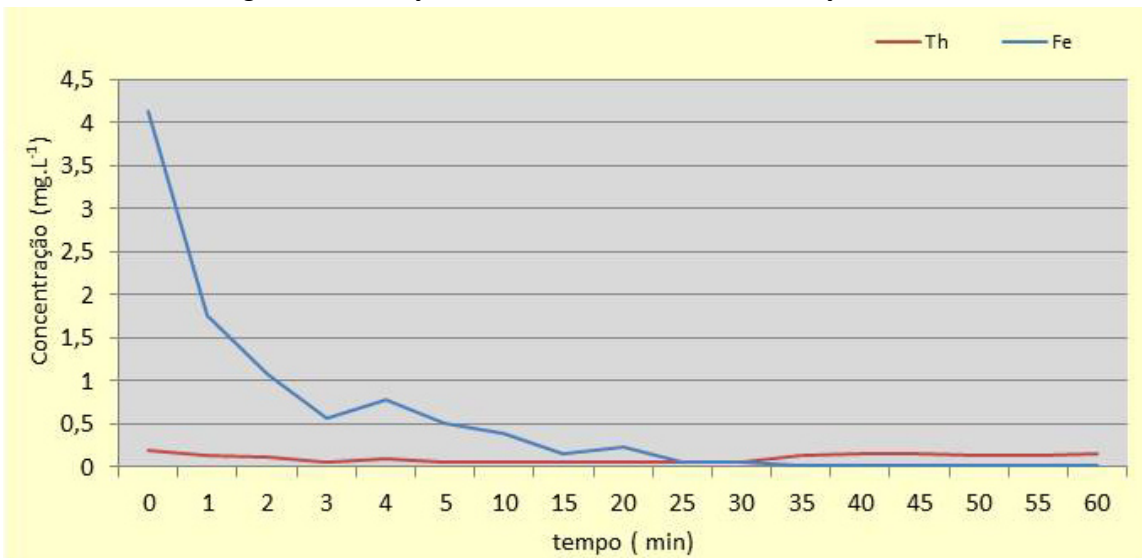
A quantidade de ferro presente nessa bacia é superior à das demais, com $4,13\text{mg.L}^{-1}$ (figura 21), o que acarretou um maior tempo para a oxidação do manganês (40 min) e do cério (45min).

Figura 20 – Oxidação com O_3 do Mn, La, Ce, U, Zn e Al por 60 min – efluente BIA.



Fonte: Elaborada pelos autores.

Figura 21 – Oxidação do Fe e do Th – 60 min de ozonização – BIA.



Fonte: Elaborada pelos autores.

Nos experimentos realizados com o efluente da Bacia 027E, denominada Barraginha (dreno de fundo da barragem de rejeitos), observamos que a quantidade de elementos dissolvidos é inferior à quantidade de outras bacias, com ausência de ferro, arsênio, tório e urânio. Manganês e cério tiveram os respectivos teores de 28 e 0,487 mg.L⁻¹.

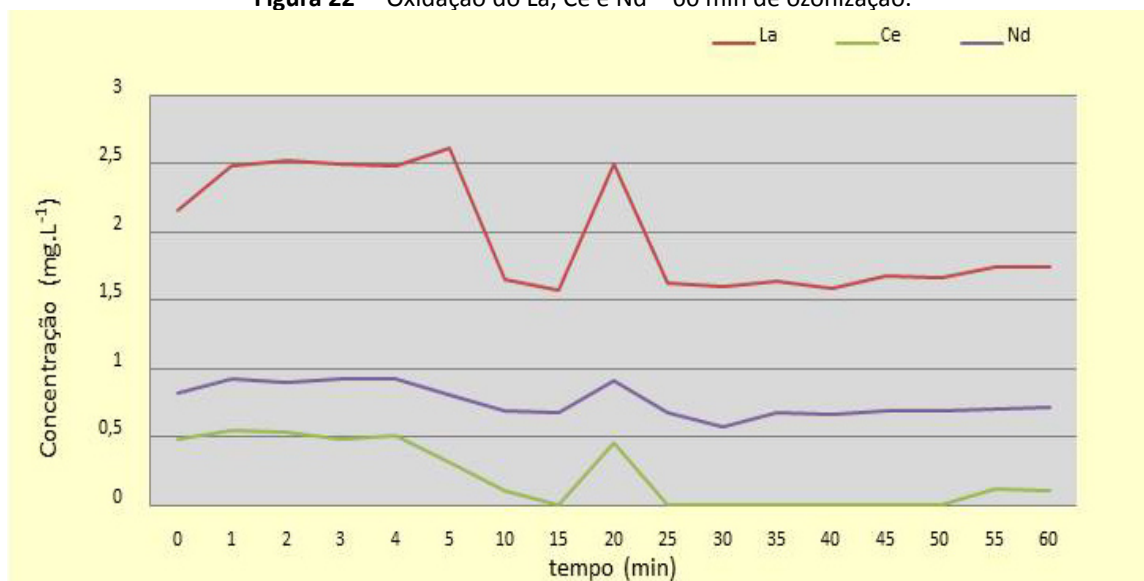
A redução do Mn, Ce, Zn, La e Nd foi de 99, 6, 80, 65, 27 e 30%, respectivamente, com apenas 15 mi-

nutos de oxidação e O₃ no efluente da bacia Barraginha da INB.

Como é apresentado na figura 22, dos elementos do grupo terras raras, apenas o cério conseguiu ser removido da fase líquida.

Pela ausência do ferro e poucos elementos na água, o manganês pôde ser removido com 5 minutos de aplicação de ozônio (figura 23).

Figura 22 – Oxidação do La, Ce e Nd – 60 min de ozonização.



Fonte: Elaborada pelos autores.

Figura 23 – Oxidação do Mn da bacia 027E ao longo de 60 min de ozonização.



Fonte: Elaborada pelos autores.

Nos experimentos realizados com o efluente da Bacia Cava da Mina, observamos que a quantidade de elementos dissolvidos é formada, de modo predominante, por Fe, As, Mn, Ce, U, Th, Zn, Al e La, conforme apresentado na Tabela 6.

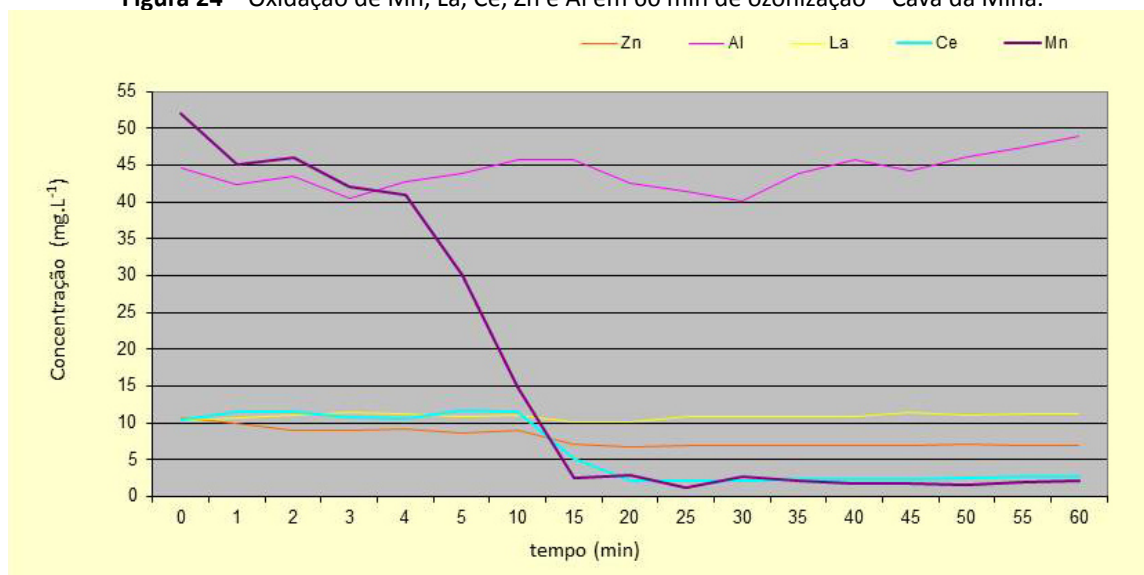
Nessa bacia, 97,70% do manganês foi removido da fase líquida em 25 minutos de aplicação de ozônio (como mostra a figura 24) e ocorreu uma maior concentração dos elementos As, Al e La enquanto que o elemento U manteve-se inalterado (figura 25).

Tabela 6 - Resultado da oxidação por O₃ da Cava da Mina.

Elementos (mg.L ⁻¹)									
tempo (min)	Fe	As	Mn	Ce	U	Th	Zn	Al	La
0	0,45	0,9	52	10,5	1,76	0,144	10,7	44,7	10,3
1	0,15	1,04	45	11,5	1,72	<0,1	9,9	42,4	10,7
2	0,11	0,83	46	11,5	1,67	<0,1	9,05	43,5	11
3	0,12	0,9	42	10,7	1,7	<0,1	9	40,5	11,4
4	0,2	0,88	41	10,6	1,76	<0,1	9,12	42,7	11,3
5	0,1	0,88	30	11,7	1,55	<0,1	8,72	43,9	10,8
10	0,18	1,15	15	11,6	1,8	<0,1	8,95	45,7	11,1
15	0,27	1,41	2,6	5,2	1,72	<0,1	7,14	45,8	10,1
20	0,15	1,1	2,9	2,1	1,63	<0,1	6,7	42,6	10,2
25	0,17	1,21	1,2	2,1	1,75	<0,1	6,93	41,5	10,8
30	0,33	1,22	2,7	2,1	1,72	<0,1	6,9	40,2	10,9
35	0,22	1,24	2,1	2,3	1,73	<0,1	7,02	43,8	10,9
40	0,2	1,3	1,8	2,3	1,74	<0,1	6,97	45,8	10,9
45	0,37	2,1	1,7	2,4	1,76	<0,1	6,95	44,2	11,4
50	0,21	1,34	1,6	2,6	1,77	<0,1	7,05	46,2	11
55	0,34	1,32	1,9	2,7	1,79	<0,1	7,01	47,5	11,2
60	1	1,41	2,2	2,7	1,75	<0,1	6,92	48,9	11,2
% redução	75%		97,70%	80%			35,51		

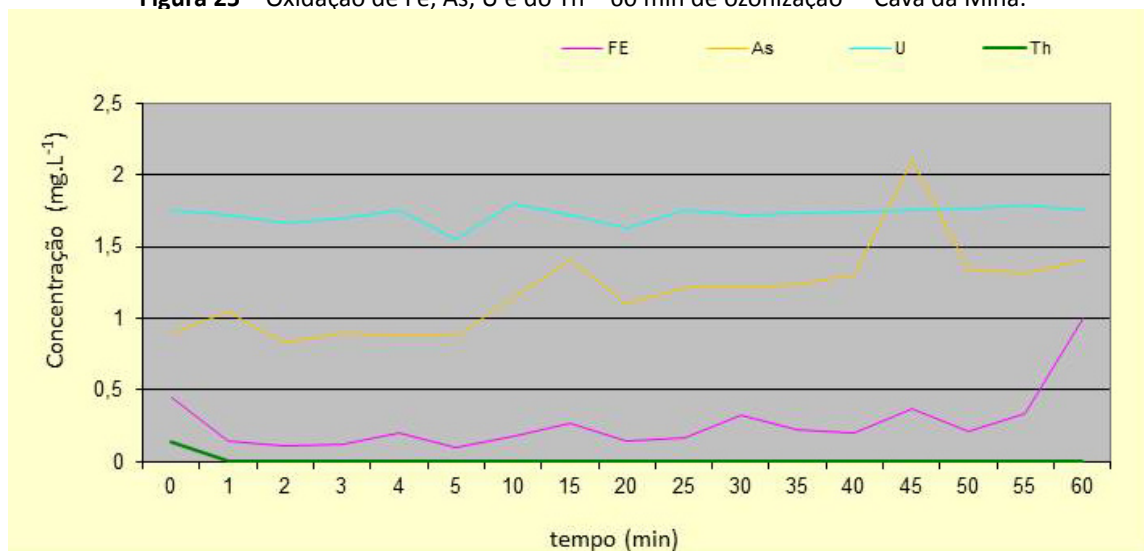
Fonte: Elaborada pelos autores.

Figura 24 – Oxidação de Mn, La, Ce, Zn e Al em 60 min de ozonização – Cava da Mina.



Fonte: Elaborada pelos autores.

Figura 25 – Oxidação de Fe, As, U e do Th – 60 min de ozonização – Cava da Mina.



Fonte: Elaborada pelos autores.

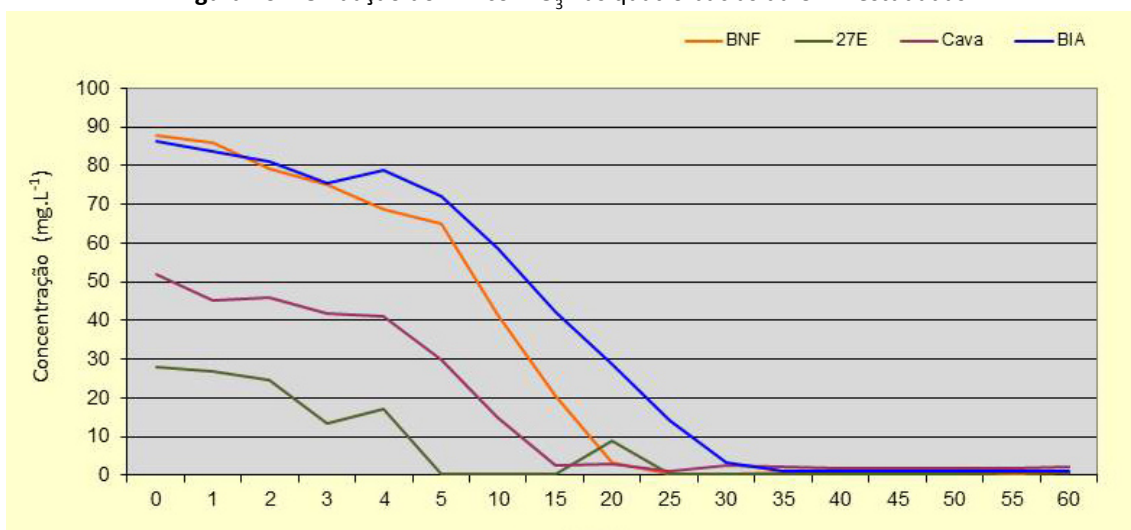
COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DA OZONIZAÇÃO DOS EFLUENTES DAS QUATRO BACIAS

Os quatro experimentos apresentaram eficiência superior a 97% de remoção do manganês da fase líquida (figura 26), com exigência de tempo de ozonização, ou seja, de quantidades de ozônio

diferentes para atingir a oxidação completa do manganês em função do teor de ferro dissolvido presente no efluente.

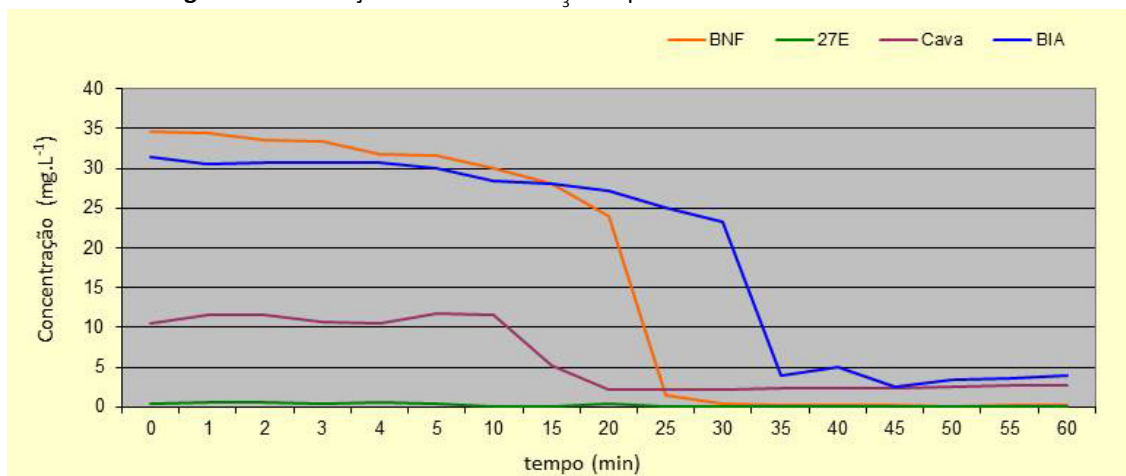
O mesmo resultado pode ser visto na figura 27 para o elemento cério, que tem seu comportamento semelhante ao do manganês, mas é oxidado em um tempo superior ao do manganês.

Figura 26 – Oxidação do Mn com O₃ nas quatro bacias da UTM estudadas.



Fonte: Elaborada pelos autores.

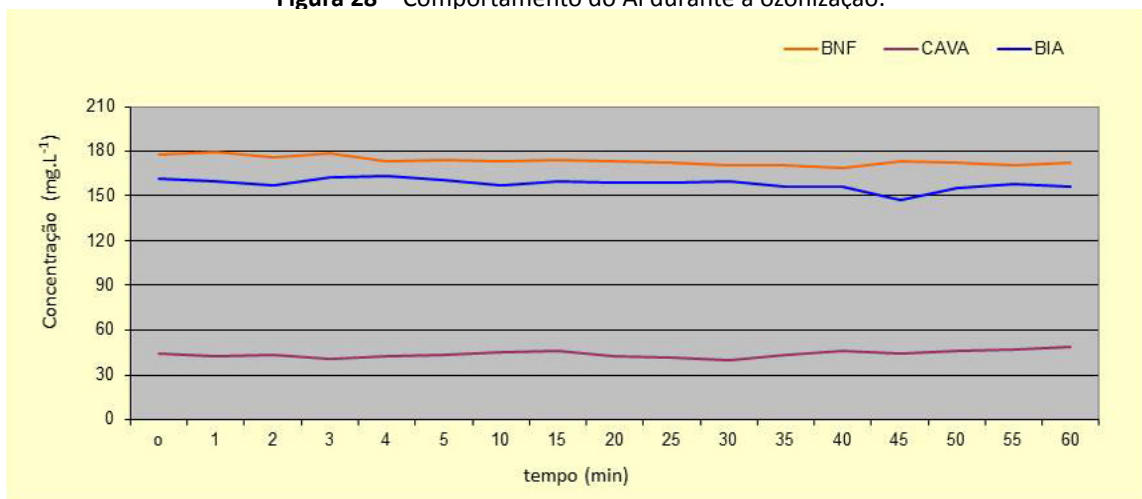
Figura 27 – Oxidação do cério com O₃ nas quatro bacias da UTM estudadas.



Fonte: Elaborada pelos autores.

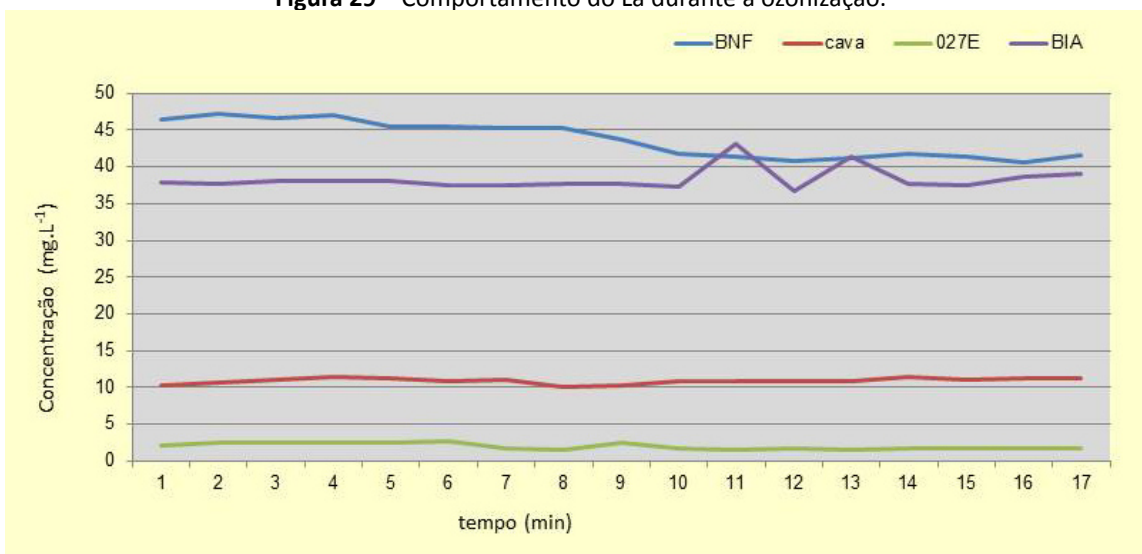
Nas figuras 28, 29 e 30, podemos perceber a influência do ozônio na oxidação de outros metais presentes. Contudo, sugere-se que no futuro se estude o porquê de o metal zinco não ter sido oxidado no processo de ozonização, uma vez que apresenta elevado poder de oxidação.

Figura 28 – Comportamento do Al durante a ozonização.



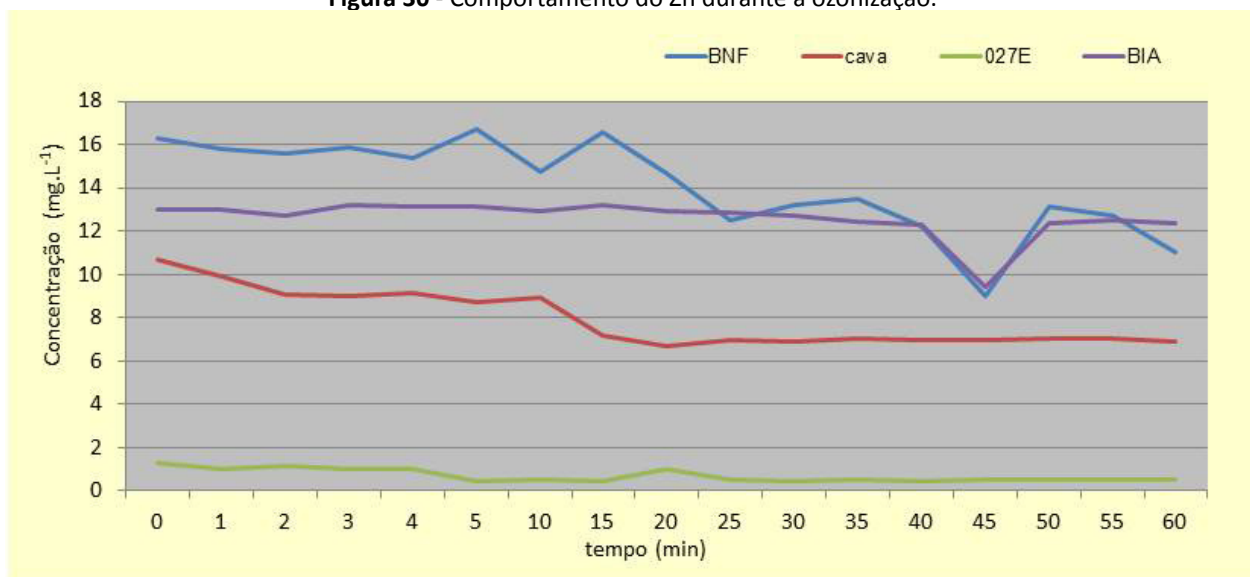
Fonte: Elaborada pelos autores.

Figura 29 – Comportamento do La durante a ozonização.



Fonte: Elaborada pelos autores.

Figura 30 - Comportamento do Zn durante a ozonização.



Fonte: Elaborada pelos autores.

AVALIAÇÃO DOS PRECIPITADOS APÓS A OXIDAÇÃO COM O₃

SEPARAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO

Após a ozonização do efluente, a suspensão foi filtrada em filtro a vácuo (figuras 31a e 31b).

Foram feitos vários ensaios com diferentes papéis de filtro até encontrar um papel que não deixasse passar sólidos e que não rasgasse durante a filtração.

Também foram feitos com tecidos os ensaios de separação sólido-líquido para posterior ensaio com filtro prensa na INB (ensaios de campo).

Figuras 31a e 31b – Sistema de filtração laboratorial da suspensão após a ozonização.



Fonte: Acervo dos autores.

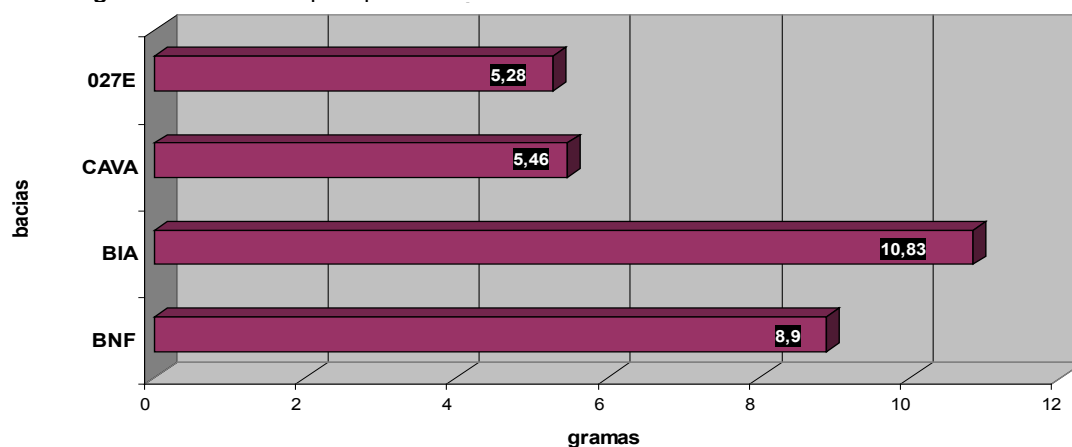
CARACTERIZAÇÃO DOS PRECIPITADOS APÓS A OZONIZAÇÃO

Após o processo de filtração, as massas dos precipitados foram secas e pesadas. Foram obtidas as massas de 8,9 gramas na filtragem da amostra

ozonizada da BNF; 10,83 gramas da Bacia BIA; 5,46 gramas da Cava da Mina e 5,28 gramas da Bacia 027E (figura 32).

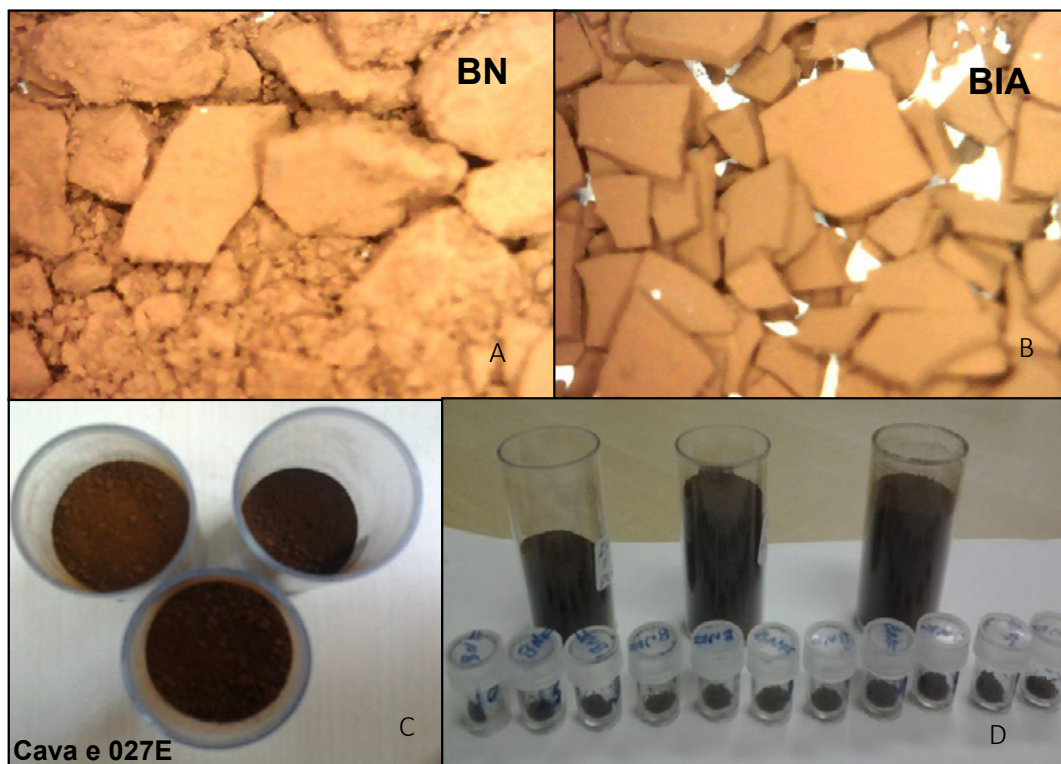
Os precipitados obtidos após 60 minutos de oxidação foram analisados por difração de raios X, visando identificar as fases mineralógicas.

Figura 32 – Massa de precipitados referente a 40L de amostras ozonizadas de cada bacia.



Fonte: Acervo dos autores.

Figuras 33a, 33b, 33c e 33d – Sólidos precipitados da oxidação dos efluentes com O_3 .



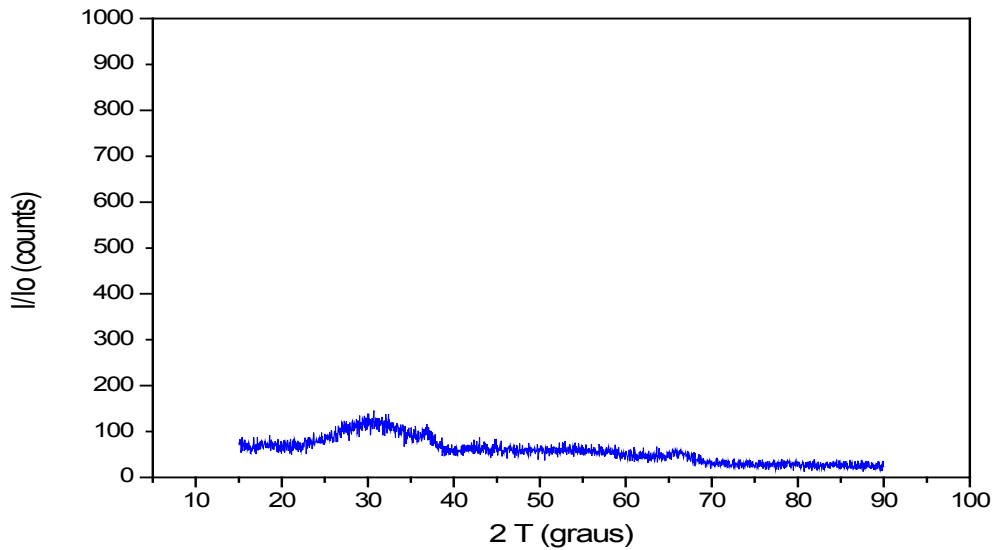
Fonte: Acervo dos autores.

Observou-se que o precipitado obtido em todos os testes nos efluentes das quatro bacias testadas apresentam características amorfas, fato esse que deverá facilitar as possíveis solubilizações

seletivas. A figura 34 apresenta o espectro de difração de raios X, indicando seu caráter amorfo.

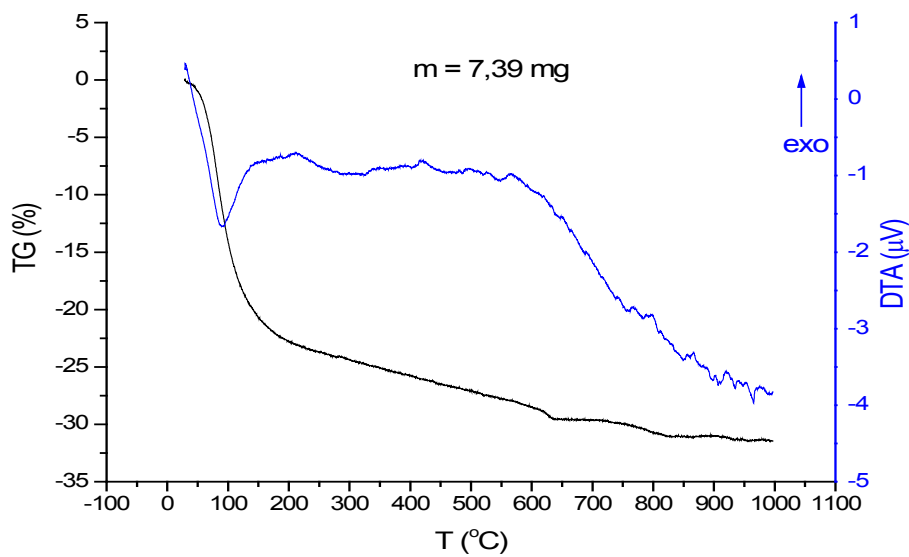
Foi realizada uma análise térmica diferencial desse precipitado para identificar a temperatura de cristalização e os compostos (figura 35).

Figura 34 – Difração de raios X do precipitado resultante do processo de ozonização após 60 minutos da BNF – material amorfo.



Fonte: Elaborada pelos autores.

Figura 35 - Análise térmica diferencial da amostra BNF01.



Fonte: Elaborada pelos autores.

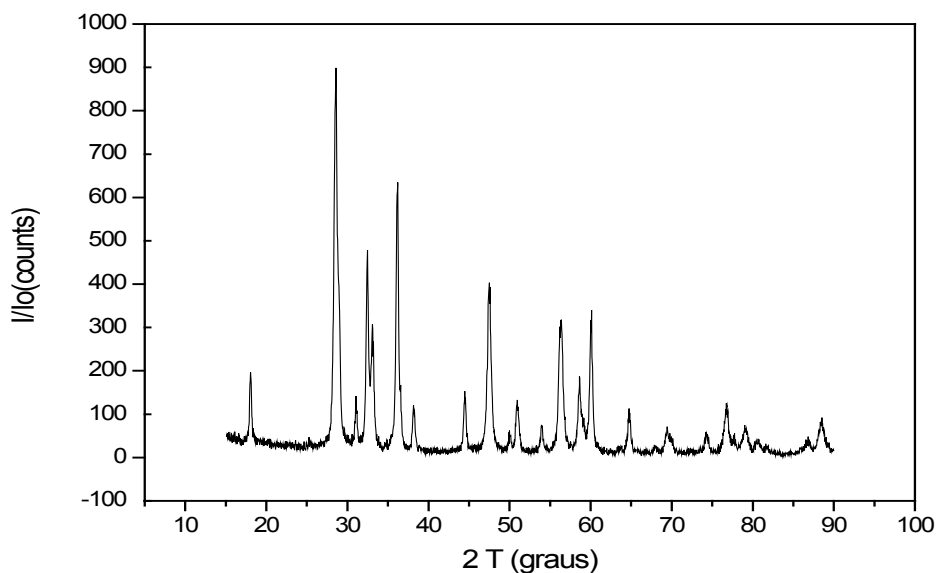
A análise térmica demonstra uma perda de umidade inicial no material precipitado e a faixa exotérmica de cristalização dos compostos precipitados. Dessa forma, poderemos realizar ensaios de calcinação para cristalizar e, posteriormente, identificar os compostos. Os resultados indicaram a necessidade de uma

calcinação acima de 700°C, em um tempo inicial de três horas para a cristalização da amostra.

A amostra de precipitado foi calcinada como indicado na análise térmica. A nova DRX foi realizada e pode ser verificada na figura 36.

Os resultados obtidos pela difração de raios X indicam fases mineralógicas MnO_2 e silicatos contendo Zn, Fe, Al, Pr, Nd, Ce, U e Th.

Figura 36 – Difração de raios X do precipitado após ozonização (60 minutos – calcinação a 850°C, t=3 horas ao ar).



Fonte: Elaborada pelos autores.

ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR DO PRECIPITADO APÓS A OXIDAÇÃO COM O₃

O precipitado filtrado e seco foi caracterizado por fluorescência de raios X, cujos resultados estão discriminados na tabela 7.

Como resultados majoritários na oxidação da Bacia BNF, encontramos 68% de MnO₂; 22% de CeO₂; 3,1% de La₂O₃; 0,5% de Nd₂O₃; 0,22% de Pr₆O₁₁; 2,1% de ZnO e, minoritariamente, foram de-

tectados U, Th, Y. Portanto, pode-se notar que a ozonização é muito eficiente para oxidar o manganês, o ferro e o cério, também afetando outras terras raras presentes, mas em menor grau de oxidação, ocorrendo o mesmo com o urânio e o tório.

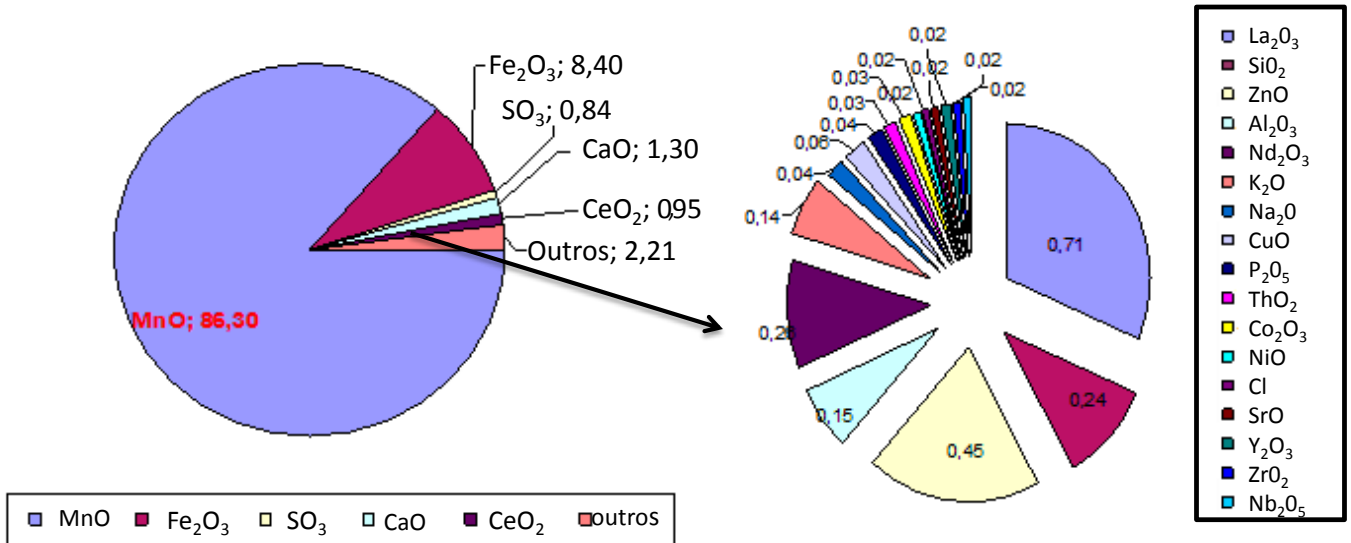
Os resultados alcançados na Bacia E-27 são ainda superiores em eficiência de oxidação de manganês. Como nesse efluente ocorre menor teor e variedade de metais presentes, obtivemos um óxido com 86,3% de manganês, como mostram as figuras 37a, 37b e 38, respectivamente, com os resultados da fluorescência de raios X da Bacia 027E e da BNF.

Tabela 7 – Resultados da fluorescência de raios X em amostras de duas bacias da UTM.

Precipitado BNF		Precipitado E-27	
Composto	%	Composto	%
MnO ₂	68	MnO ₂	86,3
CeO ₂	22	CeO ₂	0,95
La ₂ O ₃	3,1	La ₂ O ₃	0,71
ZnO	2,1	ZnO	0,45
SO ₃	2	SO ₃	0,84
Al ₂ O ₃	0,6	Al ₂ O ₃	0,15
Fe ₂ O ₃	0,5	Fe ₂ O ₃	8,4
Nd ₂ O ₃	0,5	Nd ₂ O ₃	0,26
CaO	0,4	CaO	1,3
Pr ₆ O ₁₁	0,22	Pr ₆ O ₁₁	<0,02
SiO ₂	0,14	SiO ₂	0,24
ThO ₂	0,08	ThO ₂	0,03
U ₃ O ₈	0,07	U ₃ O ₈	<0,02
NiO	0,07	NiO	0,02
K ₂ O	0,07	K ₂ O	0,14
Y ₂ O ₃	0,04	Y ₂ O ₃	<0,02
CuO	0,02	CuO	0,06
SrO	<0,02	SrO	0,02
NaO ₂	<0,02	NaO ₂	0,04
Nb ₂ O ₅	<0,02	Nb ₂ O ₅	<0,02
ZrO ₂	<0,02	ZrO ₂	<0,02
Co ₂ O ₃	<0,02	Co ₂ O ₃	0,03
Cl	<0,02	Cl	0,02
P ₂ O ₅	<0,02	P ₂ O ₅	0,04

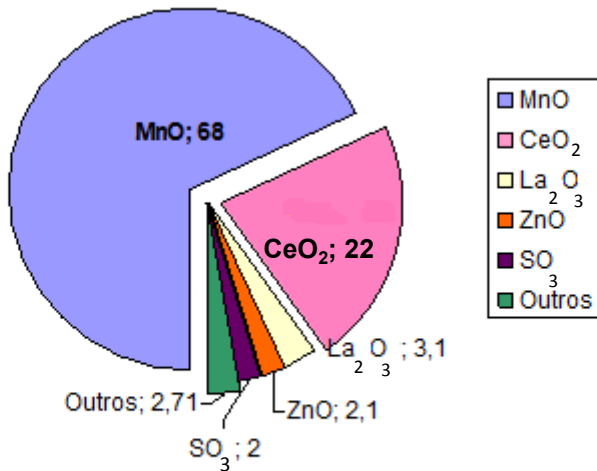
Fonte: Elaborada pelos autores.

Figuras 37a e 37b – Caracterização do precipitado da Bacia E-27 por fluorescência de raios X em % de óxidos.



Fontes: Elaboradas pelos autores.

Figura 38 – Caracterização do precipitado da Bacia BNF por fluorescência de raios X.



Fonte: Elaborada pelos autores.

Nota-se uma presença maior de outros elementos do grupo das terras raras nessa bacia, como o cério e o lantânio.

CONSUMO DE CAL E FORMAÇÃO DE REJEITO NAS QUATRO BACIAS ESTUDADAS

Notou-se, no desenvolver desta pesquisa, que o pH e as concentrações das espécies químicas

dissolvidas nos efluentes podem variar ao longo do ano. Uma pequena variação no pH pode acarretar um aumento considerável no consumo de cal, assim como ocorre com o aumento das concentrações de elementos.

Nos ensaios realizados em laboratório, ao somar o consumo de cal para o tratamento das bacias estudadas nas condições acima informadas, obteve-se uma redução total de 65% no consumo de cal quando o tratamento foi feito primeiramente com O₃ filtrado; depois, elevado o pH com cal até 6,5-7 para que o efluente pudesse estar adequado para o descarte no rio.

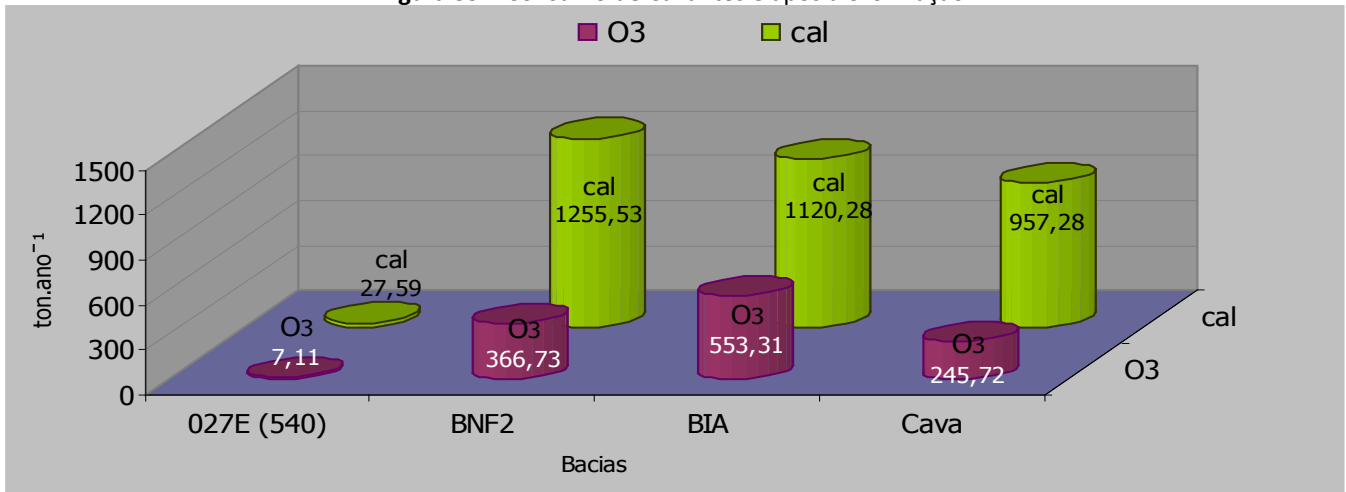
No entanto, vale ressaltar que alguns íons devem ser avaliados mais profundamente, como é o caso do fluoreto e do sulfato, que mantêm suas concentrações em níveis muito elevados mesmo após o tratamento, além dos radionuclídeos Ra²²⁶, Ra²²⁸, Pb²¹⁰, que não foram estudados no último ensaio.

Outro fator positivo avaliado neste ensaio diz respeito à formação de rejeito no final do tratamento dos efluentes, pois o método atual, con-

forme já explicado anteriormente, utiliza o Ca(OH)_2 para elevar o pH até 11,5 para precipitação de contaminantes, principalmente o Mn. Nesse método, ocorre grande formação de lama (rejeito), a qual retorna à cava da mina. Ao comparar esse método

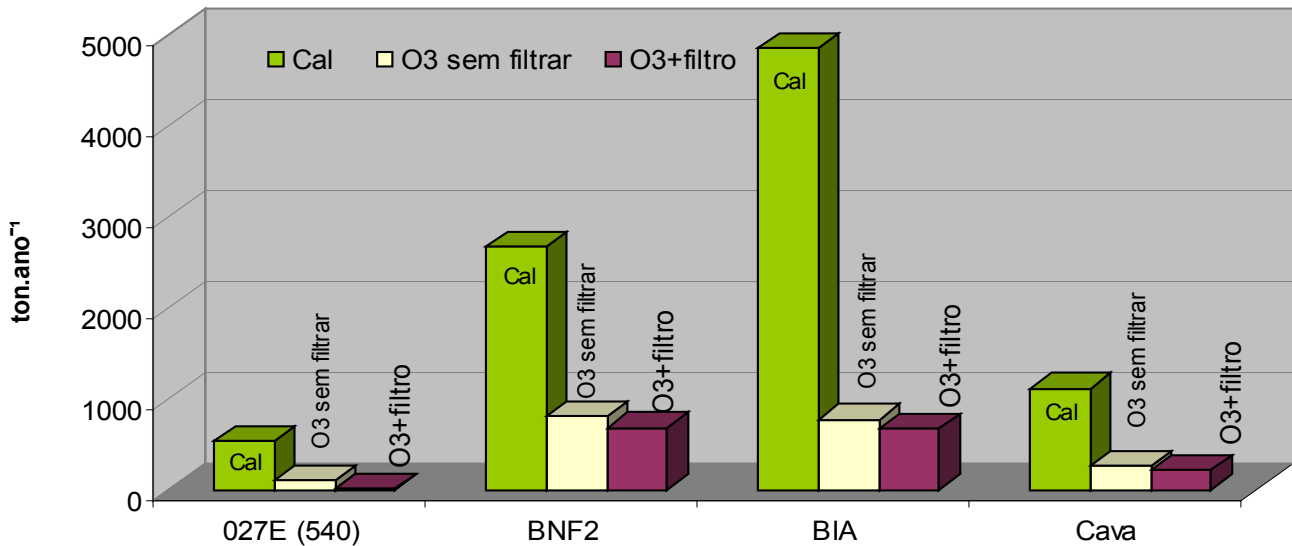
com o proposto nesta pesquisa com o uso do ozônio como agente oxidante para remoção do manganês e cério, foi possível reduzir em 83% o volume de rejeito gerado ao final do tratamento. Essa comparação pode ser visualizada na figura 39.

Figura 39 – Consumo de Cal antes e após a ozonização.



Fonte: Elaborada pelos autores.

Figura 40 – Comparação da quantidade de rejeito gerado no final do tratamento com ou sem o uso do ozônio como agente oxidativo para remoção de metais presentes nos efluentes.



Fonte: Elaborada pelos autores.

PROJEÇÕES

Com base nas massas obtidas nos ensaios no laboratório e no campo, neste caso, referentes à Bacia 027E, nos dados de volumes de efluentes tratados por ano, os quais foram fornecidos pela INB, e nos resultados da composição química elementar foi elaborada uma projeção de quantidade de massa contendo manganês e cério, que poderá ser segregada por meio do tratamento das Bacias 027E, BNF com o uso do ozônio (tabelas 8 e 9).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O potencial de oxidação de Fe^{+2} para Fe^{+3} é muito maior que a oxidação do Mn^{+2} para possivelmente Mn^{+4} . Observou-se a precipitação de ferro ocorrendo muito rapidamente – no tempo de 1 a 3 minutos de ozonização – para depois iniciar a oxidação do manganês. Também se observou que a adição contínua de ozônio no meio em que existe manganês conduz à formação do íon solúvel permanganato – MnO_4^{-1} . Esse íon possui uma coloração rósea característica a qual indica que a máxima oxidação do Mn se completou. Devido ao potencial eletroquímico de redução do ozônio ser bastante

Tabela 8 – Bacias BNF e Barraginha (dreno de fundo da barragem de rejeitos).

Considerações	BNF	27E
g.l ⁻¹ de precipitado	0,231	0,132
g.(m ³) ⁻¹ de precipitado	230,5	132
m ³ .h ⁻¹ de tratados	130	15
h.ano ⁻¹ de tratamento	6570	7665
m ³ .ano ⁻¹ tratados	854.100	114.975
kg.ano ⁻¹ de precipitado	196.870	15.177
MnO%	68%	86,30%
CeO ₂ %	22%	0,95%
kg composto de Mn por ano	133.871,63	13.097,49
kg composto de Ce por ano	43.311,41	144,18

Fonte: Elaborada pelos autores.

Tabela 9 – Valores financeiros considerando-se as duas Bacias.

	Cotação U\$.Ton ⁻¹	Cotação U\$	Cotação R\$	Cotação do material obtido
Liga de Mn	1.494,00	3,70	5.527,80	R\$ 836.398,05
Óxido de cério (Ce)	5.000,00	3,70	18.500,00	R\$ 884.189,83
			total /ano	R\$ 1.720.587,87

*Valor do metal: DNPM.

**Cotação do dólar:05 /2016.

Fonte: Elaborada pelos autores.

elevado, foi possível a precipitação do íon Mn em compostos de Mn em meio ácido.

Os elementos neodímio, zinco e lantânio sofreram uma menor influência do ozônio, bem como o alumínio, que se manteve praticamente inalterado. O tório, no entanto, decaiu, mas com o passar do tempo de ozonização voltou a se concentrar com um valor inferior ao inicial. O flúor sofreu baixa oxidação tanto no ensaio apenas com cal como no ensaio com ozônio e posterior neutralização, exceto quando o flúor se apresentou com altas concentrações, sendo precipitado em pH elevado. Essa situação mostrou que o sistema para a remoção de flúor deve ser melhor estudado e um novo processo, mais eficiente, deve ser adotado.

Quanto ao consumo de cal, constatou-se que com a implantação do tratamento de oxidação com ozônio, a cal pode ser reduzida de 50% a 86%, dependendo da bacia e do processo adotado.

Outro fator muito importante comprovado nesta pesquisa é a redução da lama radioativa no final do processo. O uso do ozônio nos experimentos reduziu de 74,44% para 97,59% os rejeitos ao final dos tratamentos.

A precipitação seletiva que ocorreu nos experimentos com ozônio permite a recuperação de metais como Mn e Ce, presentes nos efluentes, assim deixando de gerar um passivo ambiental para gerar um produto, principalmente se for possível a implantação de métodos como a troca iônica e outros para a remoção e recuperação do urânio e do tório.

O tratamento da DAM na UTM de Caldas mostrou-se muito eficaz na remoção do Mn, além de ter propiciado a remoção do Fe e do Ce

presentes nos efluentes. Ele também não deixou resíduos na água e permitiu uma grande diminuição dos reagentes e dos rejeitos no final do processo. O ozônio mostrou-se uma solução ecologicamente sustentável, inclusive, para outras minas, como as de carvão, ouro, níquel e cobre, entre outras, que tenham liberação de DAM.

SUGESTÕES PARA NOVOS ESTUDOS

Propõe-se como complemento desta pesquisa tecnológica novos estudos, como:

- Estudos de precipitação seletiva e recuperação dos elementos terras raras e do manganês, sem que eles contenham rádio, urânio ou tório;
- Estudos para a remoção do flúor do efluente de forma mais eficiente, sem a elevação do pH com cal;
- Estudos sobre tubos de Venturi mais adequados ao processo para melhorar a transferência do O₃ para água;
- Remoção e reaproveitamento de sulfatos para a aplicação na agricultura.

REFERÊNCIAS

- AKCIL, A.; KOLDAS, S. Acid mine drainage (AMD): causes, treatment and case studies. **Journal of Cleaner Production**, v. 14, n. 12, p. 1139-1145, 2006.
- BLOWES, D. W. et al. The geochemistry of acid mine drainage. **Treatise on geochemistry**, 2003, n. 9, p. 612.

- BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 218, de 15 de junho de 2004. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**. Brasília, 21 jun. 2004, nº 117, seção 1. Disponível em: <ftp://ftp.saude.sp.gov.br/ftpssp/bibliote/informe_eletronico/2004/IELS.junho.04/Iels120/U_PT-SAS-218_210604.pdf>. Acesso em: 15 mar. 2015.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 518, de 25 de março de 2004. Estabelece as responsabilidades por parte de quem produz a água, a quem cabe o exercício do controle de qualidade da água e das autoridades sanitárias, a quem cabe a missão de “vigilância da qualidade da água” para consumo humano. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**. Brasília, 26 mar. 2004. Disponível em: <http://www.aeap.org.br/doc/portaria_518_de_25_de_marco_2004.pdf>. Acesso em 15 mar. 2015.
- CAMPANER, V. P.; SILVA, W. L. Processos físico-químicos em drenagem ácida de mina em mineração de carvão no sul do Brasil. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 1, p. 146-152, 2009.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**. Brasília, 18 mar. 2005, nº 53, p. 58-63. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em: 15 mar. 2015.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**. Brasília, 15 maio de 2011, nº 92, p. 89. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: 15 mar. 2015.
- FERNANDES, H. R. S. M. **Subsídios ao descomissionamento da primeira indústria de mineração e beneficiamento de urânio no Brasil**: o caso do complexo mineiro industrial de Poços de Caldas – MG. 1997. Tese (Doutorado) - Universidade Federal Fluminense, Niterói-RJ, 1997.
- INDÚSTRIAS NUCLEARES DO BRASIL S.A. – INB. Disponível em: <http://www.inb.gov.br>. Acesso em: 15 mar. 2015.
- INTERNATIONAL NETWORK FOR ACID PREVENTION – INAP. **Global acid rock drainage guide (GARD)**. 2009. Disponível em: <http://www.gardguide.com/images/2/26/ModelfortheOxidationofPyrite.gif>. Acesso em: 29 ago. 2015.
- JOHNSON, D. B.; HALLBERG, K. B. Acid mine drainage remediation options: A review. **Science of the total environment**, v. 338, n. 1-2, p. 3-14, mar./2005. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/8050794_Acid_Mine_Drainage_Remediation_Options_A_Review. Acesso em: 29 ago. 2015.
- KALIN, M.; FYSON, A.; WHEELER, W. N. The chemistry of conventional and alternative treatment systems for the neutralization of acid mine drainage. **Science of the total environment**, v. 366, n. 2-3, p. 395-408, ago. 2006.
- OLIVEIRA, C. R. **Adsorção-remoção de íons em zeólita natural funcionalizada**. 2006. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.
- RITCEY, G. M. **Tailings management**: problems and solutions in the mining industry. Amsterdam: Elsevier Science Publishers; New York: Elsevier Science Pub. Co. [distributor for U.S. and Canada], 1989. 970 p.
- RUBIO, J. Aspectos ambientais no setor mineiro-metalúrgico. In: LUZ, A. B. da; POSSA, M. V.; ALMEIDA, S. L. de (Eds.). **Tratamento de minérios**. Rio de Janeiro: CETEM-CNPq-MCT, cap. 13, p. 537-570, 1998a.
- RUBIO, J.; SILVA, R. Tratamento de drenagem ácida de minas de carvão: Tendências tecnológicas. **Portal tratamento de**

água. 1998. Disponível em: <<http://www.ufrgs.br/ltn>>.

Acesso em: 3 mar. 2015.

SIMATE, G. S.; NDLOVU, S. Acid mine drainage: Challenges and opportunities. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 2, p. 1785-1803, 2014.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic chemistry**: New York: Interscience, 1970. 111 p.
IRITCEY, G. M. **Tailings management**: problems and solutions in the mining industry. Amsterdam: Elsevier Science Publishers; New York: Elsevier Science Pub. Co. [distributor for U.S. and Canada], 1989. 970 p.

INJEÇÃO DE OZÔNIO EM ESTÉREIS DE MINERAÇÃO EM LABORATÓRIO – TRATABILIDADE DAS FASES SÓLIDA E LÍQUIDA

Maria Eugenia Gimenez Boscov, Frederico A. Lage Filho, Natalia R. Guimarães e Paulo F. Moreira Júnior

INTRODUÇÃO

A pesquisa apresentada neste capítulo compreendeu a realização de ensaios de coluna de injeção de ozônio em estéreis de mineração moídos, com o objetivo de estudar o efeito do ozônio na geração abiótica de drenagem ácida de mineração (DAM).

O propósito foi auxiliar na interpretação dos resultados da investigação sobre a redução da geração de drenagem ácida pelo efeito da injeção de ozônio na microbiota, desenvolvida pela equipe da Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC). A UNESC havia realizado ensaios laboratoriais de coluna de grande escala, monitorando a geração de DAM em diferentes condições: injeção de O_3 , de FO (microrganismos ferroxidantes), SR (microrganismos sulfato-redutores), FO+SR, O_3 +FO, O_3 +SR e O_3 +FO+SR. Em até oito meses de observação, os ensaios com algum tipo de injeção mostraram maior potencial de geração de DAM (no diagrama Eh x pH) e maior acidez (medida) que os ensaios brancos em coluna-controle, isto é, sem aplicação de ozônio e microrganismos.

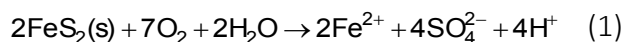
A hipótese que aqui se apresenta e se verifica é a seguinte: a injeção de ozônio, além de eliminar os microrganismos catalisadores da drenagem ácida, também aumenta o consumo de pirita. Ainda assim, ocorreriam dois fenômenos concomitantes, um tendendo a diminuir a geração de drenagem ácida e outro tendendo a aumentá-la.

Comprovada essa hipótese, abre-se a oportunidade para um novo tipo de tratamento de áreas potencialmente geradoras de drenagem ácida: a injeção de ozônio pode acelerar os processos em campo e esgotar mais rapidamente a fonte de geração de DAM, diminuindo o tempo necessário de tratamento dos locais de disposição de estéreis e de rejeitos.

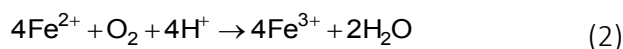
A operacionalização desse processo depende, contudo, de continuidade da pesquisa de uma forma quantitativa, para avaliação de parâmetros de interesse e para realização de ensaios piloto em campo.

SEQUÊNCIA DE GERAÇÃO DE DAM

A geração da drenagem ácida de mineração em locais de disposição de estéreis ou de rejeitos gerados de rochas que contêm minerais sulfetados ocorre segundo uma série de reações apresentadas a seguir. Quando a rocha, até então isolada da atmosfera, entra em contato com o oxigênio e a água devido à exposição a céu aberto, acontece a reação representada pela equação 1.

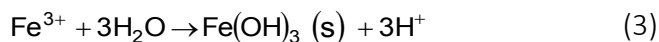


A seguir, o cátion Fe^{2+} é oxidado para Fe^{3+} segundo a equação 2. Essa reação determina a velocidade de toda a sequência de reações.

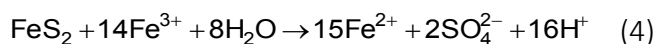


As bactérias *Thiobacillus ferrooxidans* podem acelerar a produção de Fe^{3+} a partir de Fe^{2+} em

mais de cinco vezes em relação aos sistemas puramente abióticos. Atuam, principalmente, quando o pH do meio atinge valores inferiores a 3,5. O ferro precipita como hidróxido férrico sólido, conforme a equação 3, para valores de pH superiores a 3,5.



O íon férrico (Fe^{3+}) em solução também reage com a pirita segundo a equação 4, agindo como um catalisador e gerando quantidades maiores de íon ferroso, sulfato e acidez.

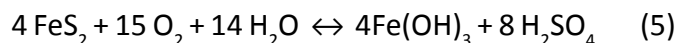


Por outro lado, o ânion sulfato forma ácido sulfúrico. Em resumo:

Quando os estéreis entram em contato com o ar e a água:

- Pirita + oxigênio + água \rightarrow Fe^{2+} + ácido sulfúrico (Essa reação pode ser intensificada pelo ozônio).
- Fe^{2+} + oxigênio (em meio ácido) \rightarrow Fe^{3+} + água (A eliminação das bactérias pelo ozônio pode diminuir a velocidade da reação).
- Fe^{3+} + água \rightarrow hidróxido férrico (ppt↓) + acidez (H^+).
- Pirita + Fe^{3+} + água \rightarrow Fe^{2+} + ácido sulfúrico.

A geração de drenagem ácida de mineração pode também ser resumida na equação 5.



A injeção do ozônio em estéreis deve resultar na diminuição da velocidade da reação 2, por eliminar os microrganismos catalisadores da oxidação do Fe^{2+} , porém atua também na aceleração da reação 1, por fornecer mais oxigênio (por

decomposição do ozônio) para reagir com a pirita, gerando mais rapidamente íons ferrosos e acidez.

OBJETIVO DA PESQUISA

A pesquisa objetivou investigar, por meio de ensaios laboratoriais, a hipótese de que a injeção de ozônio em estéreis causa a aceleração do consumo de pirita, ou seja, intensifica-se a reação da pirita com água e oxigênio formando íon ferroso (Fe^{2+}), acidez (H^+) e íon sulfato (SO_4^{2-}).

INVESTIGAÇÃO EXPERIMENTAL

MATERIAL

Foram encaminhados 57 kg de estéreis do Bota-Fora BF8 das Indústrias Nucleares do Brasil (INB), unidade situada em Caldas, MG, à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP) para os ensaios de coluna.

PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os estéreis foram submetidos a dois tipos de moagem em sequência (rolos e garras) no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da USP (LCT-EPUSP) e peneirados para separar diâmetros na faixa de 1,19 a 2 mm no Laboratório de Mecânica dos Solos da Escola Politécnica da USP (LMS-EPUSP), assim obtendo uma faixa granulométrica adequada para os ensaios de coluna em atendimento a dois requisitos: (i) limite máximo da proporção entre diâmetro dos grãos e diâmetro da coluna e (ii) uniformidade da distribuição granulométrica.

A figura 1 mostra os estéreis preparados para os ensaios de coluna. Um exame visual dos estéreis moídos indicou a presença de três porções características em relação à cor: grãos de cor cinza,

marrom e marrom claro. Uma amostra de 600 gramas do material moído e peneirado foi encaminhada para o LCT-EPUSP para caracterização química e mineralógica, respectivamente, por fluorescência de raios X e difração de raios X.

Figura 1- Estéreis preparados para os ensaios de coluna (diâmetro entre 1,19 e 2,0 mm).



Fonte: Acervo dos Autores.

APARATO EXPERIMENTAL

Os ensaios de coluna foram realizados no Centro de Engenharia de Sistemas Químicos do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP (CESQ-LSCP-EPUSP). Partiu-se do arranjo experimental desenvolvido por Silva (2015) para o estudo de remediação de água e solo contaminados por PCE (tetracloroetileno) na etapa 1 do projeto Brasil Ozônio/INB/BNDES. Uma bateria de testes preliminares foi executada para definir plenamente o arranjo experimental e o protocolo definitivo de ensaio.

Os estéreis moídos foram colocados em duas colunas de seção circular de 5,7 cm de diâmetro interno e 80 cm de altura. O ozônio foi introduzi-

do no fundo da coluna, por meio de uma placa difusora fina selecionada para proporcionar tamanho, quantidade e uniformidade de bolhas, conforme Silva (2015).

A figura 2 mostra, em primeiro plano, um concentrador de ozônio à direita e o *rack* em estrutura metálica vazada com a unidade de geração (em cima) e de destruição de ozônio residual (embaixo). A mesa atrás do concentrador foi utilizada como base das duas colunas. Junto ao gerador está um cilindro verde de oxigênio puro acoplado ao gerador, modelo PLUS 2.1 da Brasil Ozônio®, com fluxo máximo de saída de 2500 mL.min⁻¹, com pureza do gás de saída de 3% por peso, ou seja, com 3 g de O₃ em cada 100 g de gás na saída. Ensaio preliminares indicaram que o gerador acoplado ao cilindro fornecia uma quantidade fixa de ozônio ao longo do tempo.

Figura 2 - Montagem do *setup* experimental (PQI-EPUSP).



Fonte: Acervo dos Autores.

PROTOCOLO DE ENSAIO

Pré-testes indicaram que o melhor procedimento para montagem da coluna é a utilização da

fase sólida previamente umedecida. Tentativas iniciais de preencher uma coluna com a massa seca de estéreis e, em seguida, de infiltrar água pelo topo mostraram-se infrutíferas, pois os finos dos estéreis depositavam-se, preferencialmente, no topo da coluna, e a resistência ao fluxo de água era maior na parte superior, dificultando a percolação.

Cada coluna recebeu 500g de estéreis, previamente umedecidos com 125 mL de água desmineralizada proveniente de um equipamento de osmose reversa Milli-Q (massa de água equivalente a 20% da massa seca), atingindo uma massa específica aparentemente seca de mais ou menos $1,4 \text{ g.cm}^{-3}$ e uma porosidade entre 42 e 47%.

Em uma coluna foi aplicado ozônio (coluna ativa) por um tempo predeterminado, enquanto a segunda coluna não foi ozonizada, servindo de controle para os cálculos de eficiência de remoção de ferro, pois nela ocorriam apenas as reações dos estéreis com o oxigênio do ar e com a água. Foram conduzidos testes com tempos de aplicação do ozônio de 45 e 90 minutos, selecionados para comparar os resultados do trabalho da UNESCO, no qual foram feitas várias aplicações de uma hora e meia de ozônio a cada quatro dias.

A vazão de gás com pureza de 3% foi de 50 mL.min^{-1} (3L.h^{-1}), mantida constante por meio de um rotâmetro. A dose nominal de ozônio aplicada foi, portanto, muito pequena, da ordem de $0,18 \text{ gO}_3.\text{h}^{-1}$.

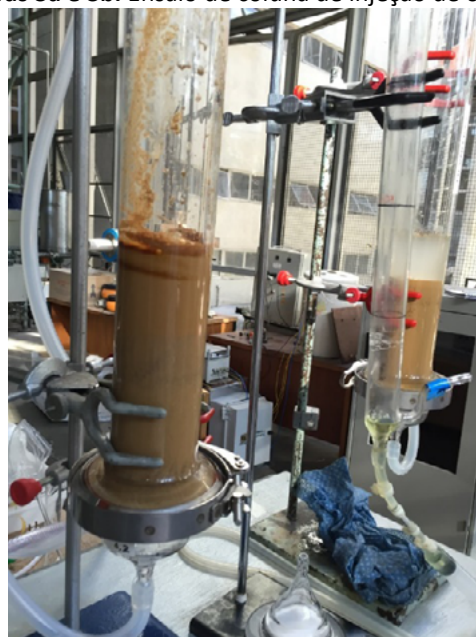
Ao ser atingido o tempo de aplicação estipulado, o gerador foi desligado e a conexão à coluna foi interrompida. Adicionaram-se, então, 100 mL de água no topo das colunas e foram coletadas amostras de 60 a 80 mL de percolado pela base da coluna, abrindo-se a parte inferior da coluna e re-

movendo-se a placa difusora de ozônio para a coleta. O tempo de coleta de 50 mL das amostras de percolado demorou de 45 a 60 minutos.

As amostras coletadas da fase líquida (percolado) foram enviadas ao Laboratório de Saneamento da Escola Politécnica da USP (LabSan-EPUSP) para determinações analíticas: pH, condutividade, teores de ferro dissolvido (Fe^{+2}) e ferro total, possibilitando obter as quantidades de íons precipitados (Fe^{+3}) por diferença. Também se realizaram coletas do material sólido para análise química e quantificação de ferro e enxofre no LCT-EPUSP.

Os ensaios para cada tempo de aplicação de ozônio foram realizados em triplicatas. A figura 3a mostra o arranjo experimental de um ensaio e a figura 3b mostra a etapa de coleta de percolado de uma coluna.

Figuras 3a e 3b. Ensaio de coluna de injeção de ozônio.



3a - Colunas preparadas para ozonização (esquerda) e coluna de controle (direita).



3b- Coleta de amostra de percolado da coluna.
Fontes: Acervo dos Autores.

RESULTADOS

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DOS ESTÉREIS

O ensaio de difração de raios X revelou como minerais principais dos estéreis moídos o ortoclásio, a gibbsita, a caulinita, a muscovita e a

Tabela 1 - Composição química do minério moído (valores expressos em % de óxidos, normalizados a 100%).

Elemento	Teor (%)	Elemento	Teor (%)	Elemento	Teor (%)
Al ₂ O ₃	25,3	MgO	0,143	SO ₃	0,430
BaO	0,166	MnO	0,491	SrO	0,052
CaO	0,161	Na ₂ O	0,241	TiO ₂	0,621
CeO ₂	0,137	Nb ₂ O ₅	0,050	U ₃ O ₈	0,009
Cl	0,011	Nd ₂ O ₃	0,013	V ₂ O ₅	0,031
K ₂ O	11,7	P ₂ O ₅	0,100	Y ₂ O ₃	0,013
Fe ₂ O ₃	5,57	PbO	0,013	ZnO	0,028
Ga ₂ O ₃	0,009	Rb ₂ O	0,030	ZrO ₂	0,155
La ₂ O ₃	0,050	SiO ₂	47,7	PF	6,73

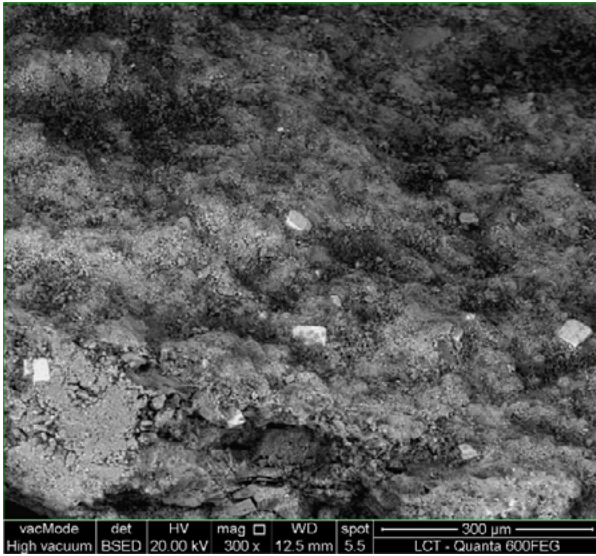
Fonte: Elaborada pelos autores.

hematita. A pirita, embora presente nos estéreis, não foi detectada nesse ensaio por não ser mineral majoritário. A composição química semiquantitativa obtida por ensaio de fluorescência de raios X será apresentada na tabela 1 a seguir.

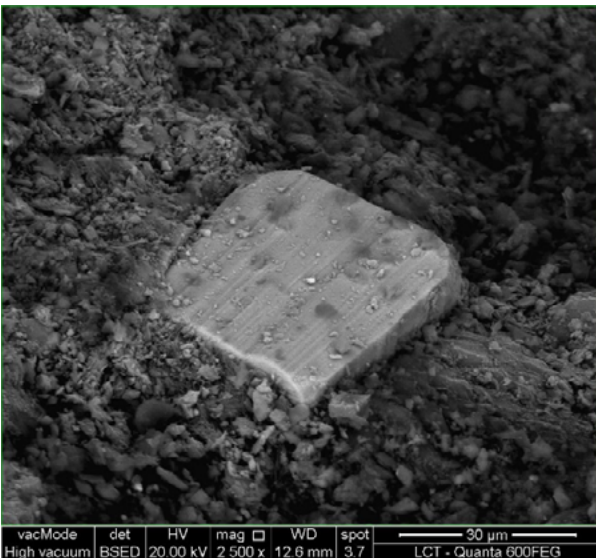
Observa-se que o teor de enxofre é inferior a 0,5%, o que impediu que o ensaio de fluorescência de raios X fosse utilizado para verificar o consumo de pirita na fase sólida. Devido ao limite de detecção do equipamento, não pôde ser detectada a redução do teor de enxofre e, portanto, da quantidade de pirita, nos estéreis após os ensaios.

O consumo de pirita deve ser quantificado indiretamente pela concentração de ferro no percolado da coluna. Para garantir que o ferro solubilizado dos estéreis realmente proveio da pirita, realizou-se um ensaio de microscopia eletrônica de varredura no LCT-EPUSP. As figuras 4a e 4b demonstram a comprovação da presença de pirita nos estéreis ensaiados.

Figuras 4a e 4b - Presença de pirita nos estéreis constatada por microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 300 vezes (a) e 2500 vezes (b).



A



B

Fontes: Acervo dos Autores.

FORMAÇÃO DE PONTOS E ESTRIAS DE OXIDAÇÃO

Estrias avermelhadas de ferro oxidado apareceram nas colunas após 10 minutos de ozonização, principalmente na parte inferior, como exemplificado na figura 5.

Figura 5 - Estrias e pontos de metais oxidados (ferro, manganês) em coluna ozonizada.



Fonte: Acervo dos Autores.

A colmatação dos vazios da amostra sólida na coluna pelos finos aparentemente aumentou com o tempo de ozonização, provavelmente por causa da coagulação-floculação das partículas de ferro com a aplicação do ozônio. Nas condições de campo, os finos não serão um problema para a difusão do ozônio nos estéreis, pois a distribuição granulométrica das pilhas é diferente, com grãos da ordem de centímetros a metros.

CONCENTRAÇÕES DE FERRO

Os resultados dos ensaios de coluna serão apresentados na tabela 2. Os valores médios na fase líquida das concentrações de Ferro total, Fe^{+2} e Fe^{+3} , para a coluna controle foram de 0,54, 0,33 e 0,21 $mg.L^{-1}$ para 45 minutos de ensaio, respectivamente, e de 0,86 (esse resultado com grande dispersão), 0,17 e 0,69 $mg.L^{-1}$ para 90 minutos de ensaio. Os valores médios na fase líquida das concentrações de

Ferro total, Fe^{2+} e Fe^{3+} , para a coluna ozonizada foram de 0,20, 0,13 e 0,07 mg.L^{-1} para 45 minutos de ensaio, respectivamente, e 0,05, 0,02 e 0,03 mg.L^{-1} para 90 minutos de ensaio.

A geração de drenagem ácida nas colunas pode ser observada nas concentrações de Ferro total e Fe^{2+} medidas no percolado formado pela adição de água deionizada à coluna. A quantidade de ferro aumentou com o tempo de ensaio, o que parece coerente com a continuidade da geração de DAM ao longo do tempo. O pH diminuiu a valores

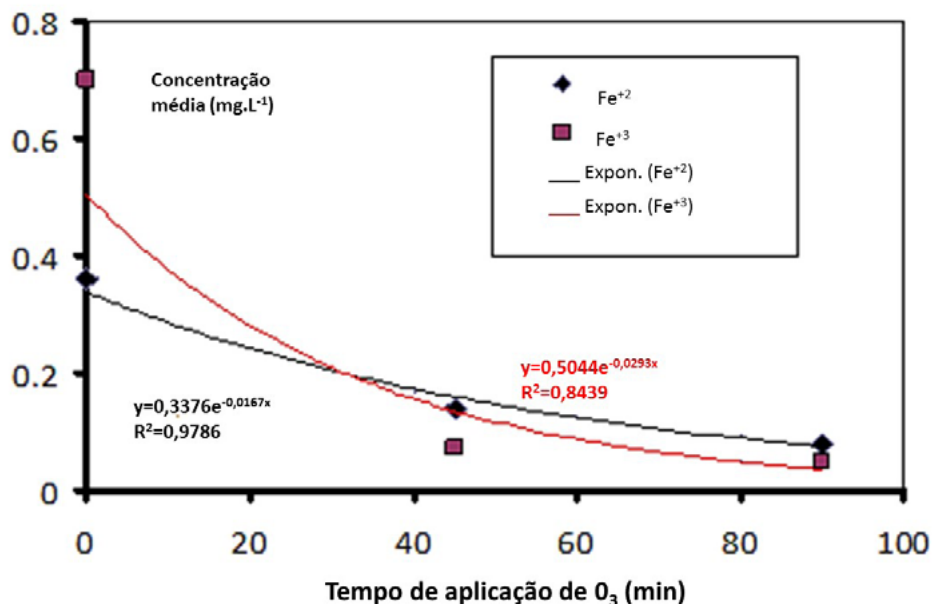
de 3,5 a 4,2, indicando que a reação da pirita com água e ar gerou solubilização do ferro e acidez.

A aplicação de O_3 acarretou o aumento da condutividade em 35 a 70% e redução do pH em 11 a 24% em relação à coluna-controle. O pH, após ozonização, variou de 3,1 a 3,8. As concentrações de Ferro total e Fe^{2+} medidas no percolado caíram sensivelmente em relação à coluna-controle. A figura 6 mostra as concentrações médias de Fe^{2+} e Fe^{3+} com 45 e 90 minutos de ozonização e o ajuste de curvas exponenciais aos valores experimentais.

Tabela 2 - Resultados dos ensaios de coluna.

Ensaio	Condição	Tempo (minutos)	Fe^{2+} (mg.L^{-1})	Fe^{3+} (mg.L^{-1})	Fe total (mg.L^{-1})	pH	Condutividade elétrica
1	Controle	45	0,19	0,20	0,39	3,5	450
	O_3	45	0,02	0,04	0,06	3,1	620
2	Controle	45	0,66	0,21	0,87	3,8	525
	O_3	45	0,36	0,11	0,47	3,0	731
3	Controle	45	0,31	0,26	0,57	3,9	443
	O_3	45	0,19	0,10	0,29	3,3	602
4	Controle	90	0,22	1,3	1,52	4,5	386
	O_3	45	0,01	0,07	0,08	3,4	584
	O_3	90	0,01	0,02	0,03	3,8	664
5	Controle	45	0,17	0,16	0,33	4,6	478
	O_3	45	0,05	0,03	0,08	3,5	640
6	Controle	90	0,11	0,08	0,19	4,2	515
	O_3	90	0,03	0,03	0,06	3,2	782

Fonte: Elaborada pelos autores.

Figura 6 - Concentrações médias de íons ferro no percolado em função do tempo de aplicação de ozônio.

Fonte: Elaborada pelos autores.

A redução das concentrações de ferro no percolado devido à injeção de ozônio pode ter pelo menos duas explicações: 1) a pirita reage menos com o ozônio do que com o oxigênio, gerando, assim, menos ferro solúvel; 2) a pirita reage mais com o ozônio, porém o ferro está sendo precipitado, considerando que as formas dissolvidas do ferro podem ser precipitadas pelo incremento do potencial de oxidação, do pH ou de ambos.

Os ensaios não forneceram resposta a essa indagação, mas parecem indicar a segunda hipótese, considerando-se que houve queda do pH e que, mesmo assim, as remoções de Fe²⁺ e Fe³⁺ foram da ordem de 65% a 90% para 45 e 90 minutos de ozonização, respectivamente.

Na literatura especializada, há duas referências sobre essa questão. Segundo Hwang et al. (1987), “o sistema ozônio-pirita mostrou ser bem mais reativo – pelo menos três ordens de magnitude – que um sistema oxigênio-pirita comparável”. Já de acordo com González-Anaya et al. (2011), a reação

da pirita com ozônio leva a: $2\text{FeS}_{2(s)} + 5\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^+ + 4\text{SO}_4^{-2}$, com a geração de dois moles de ácido forte para cada mol de FeS₂, enquanto a reação de pirita com O₂ pode ser expressa por $4\text{FeS}_{2(s)} + 15\text{O}_2 + 14\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 16\text{H}^+ + 8\text{SO}_4^{-2}$, igualmente com a geração de dois moles de ácido forte por mol de pirita. Essa mesma relação se manteria com a presença simultânea de O₂ e O₃, chegando-se à equação balanceada $\text{FeS}_{2(s)} + 9/4 \text{O}_2 + 1 \text{O}_3 + 7/2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 4\text{H}^+ + 2\text{SO}_4^{-2}$. Nesse caso, observa-se novamente a geração de dois moles de ácido forte por mol de pirita.

CONCLUSÕES

Os ensaios de coluna simularam, efetivamente, a geração de drenagem ácida de mineração, pois se detectou a presença de ferro, a diminuição do pH e o aumento da condutividade no percolado formado pela adição de água destilada e deionizada aos estéreis. As amostras líquidas coletadas das colunas ozonizadas apresentaram menores concentrações de ferro que as provenientes das colunas de

controle, o que parece indicar que o ferro liberado pela pirita foi removido pela injeção de ozônio. Não houve diferença significativa nos resultados em função do tempo de aplicação do ozônio. Embora, visualmente, a colmatação de finos nas colunas pareceu aumentar com o tempo de ozonização, não houve limitação na difusão de ozônio para as reações, visto que as eficiências médias de remoção de ferro foram similares. É necessário, ainda, monitorar o sulfato no percolado para validar os resultados obtidos. No prosseguimento da pesquisa, é necessário atentar também aos aspectos operacionais, como a influência da dosagem de ozônio e da pureza em massa de ozônio do gás que sai do gerador.

REFERÊNCIAS

GONZÁLEZ-ANAYA, J. A. et al. Use of ozone for gold extraction from a highly refractory concentrate. **Ozone Sci. & Eng.**, n. 33, p. 42-49, jan./feb. 2011.

HWANG, C. C. et al. Kinetics of the ozonation of pyrite in aqueous suspension. **Fuel**, v. 66, n. 11, p. 1574-1578, nov. 1987.

SILVA, C. M. **Desenvolvimento de procedimento experimental para oxidação química por ozônio, em escala de laboratório, para degradação de tetracloroetileno em fase dissolvida.** 2015. 154 f. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

OXIDAÇÃO QUÍMICA DE PCE EM FASE DISSOLVIDA POR OZÔNIO

**Maria Eugenia Gimenez Boscov, Carla Marçal Silva,
Frederico A. Lage Filho e Paulo F. Moreira Júnior**

INTRODUÇÃO

A pesquisa que originou este capítulo objetivou desenvolver um aparato e um procedimento experimental para estudar a oxidação química de organoclorados por injeção de ozônio em escala de laboratório, com vistas a fornecer apoio técnico e científico ao projeto do BNDES no tocante à operação de sistemas de remediação de áreas contaminadas. Obteve-se como resultado um arranjo e um protocolo experimental que permitem realizar ensaios de coluna em meio aquoso ou em meio poroso, saturado ou não saturado, com monitoramento da concentração e da pressão absoluta de ozônio na entrada e na saída da coluna, do pH, da temperatura do meio, da temperatura ambiente e com controle da vazão.

Realizou-se no escopo deste trabalho uma investigação experimental para verificar a degradação de Tetracloroetileno (nome comercial Percloroetileno ou PCE) em fase dissolvida em diversos meios líquidos (água ultrapura, águas subterrâneas e soluções de bicarbonato de sódio) e em dois meios sólidos (microesferas de vidro e areia uniforme de construção).

Os resultados geraram uma dissertação de mestrado na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo e possibilitam a continuidade da pesquisa de oxidação de poluentes por injeção de ozônio em outros meios sólidos, tais como os solos naturais e os rejeitos de mineração, ampliando-se também

os tipos de contaminantes estudados, como outros organoclorados ou metais pesados.

Os ensaios de coluna foram conduzidos no Laboratório do Centro de Engenharia de Sistemas Químicos do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP (CESQ-LSCP-EPUSP).

MATERIAIS

Água ultrapura foi a designação dada à água destilada e deionizada, isenta de contaminantes orgânicos e iônicos, purificada pelo sistema Milli-Q® Gradient.

A água subterrânea foi coletada em dois poços existentes na Fazenda Campininha, em Mogi Guaçu, SP. Em um poço cacimba, com profundidade de 8,3 m e nível d'água de 3,0 m; e em um poço tubular profundo, com profundidade de 120 m. A caracterização das amostras de água subterrânea foi realizada no CESQ-LSCP-EPUSP, compreendendo o potencial hidrogeniônico (pH), a condutividade elétrica, o potencial de óxido-redução (ORP), a alcalinidade, o teor de carbono orgânico total, o teor de carbono inorgânico e os seguintes metais dissolvidos¹: alumínio, antimônio, arsênio, bário, boro, cádmio, chumbo, cobalto, cobre, cromo, ferro, manganês, mercúrio, molibdênio, níquel, prata, selênio, vanádio e zinco.

As microesferas de vidro polidas de 2 mm de diâmetro foram utilizadas como matriz sólida inerte e uniforme. Segundo dados do fabricante (Sigmund Lindner), elas atendem às especificações, pois possuem massa específica de 2,5 g.cm⁻³,

¹Lista CETESB.

diâmetro de $2,0 \pm 0,2$ mm, densidade aparente de $1,5 \text{ g.cm}^{-3}$, esfericidade $\geq 0,98$ e são compostas por 69,10% de dióxido de sílica (SiO_2), 14,55% de óxido de sódio (Na_2O), 8,20% de óxido de cálcio (CaO), 3,15% de óxido de alumínio (Al_2O_3), 1,45% de óxido de magnésio (MgO), 1,20% de óxido bórico (B_2O_3) e 1,15% de óxido de zinco (ZnO).

A areia média lavada foi adquirida comercialmente com o propósito de se utilizar um material natural semelhante às microesferas de vidro em termos de distribuição granulométrica.

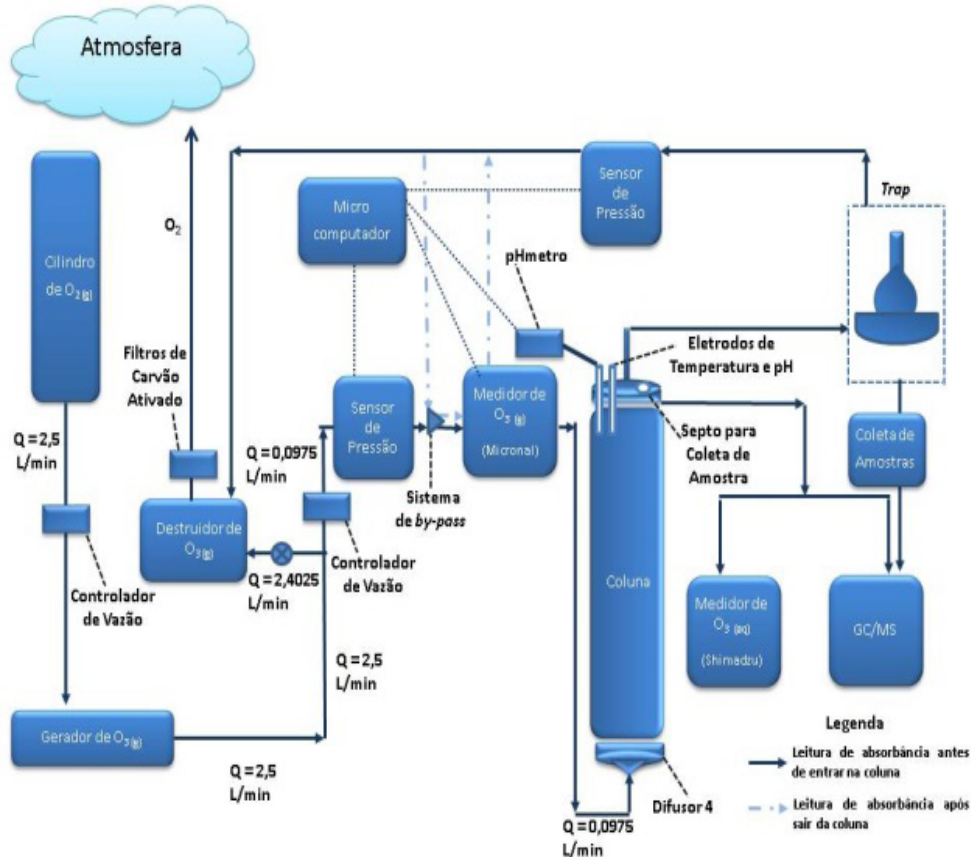
A areia e as microesferas de vidro foram caracterizadas geotecnicamente no Laboratório de Mecânica dos Solos da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (LMS-EPUSP), por meio de ensaios de peneiramento, massa específica

dos grãos e índices de vazios máximo e mínimo, realizados segundo as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

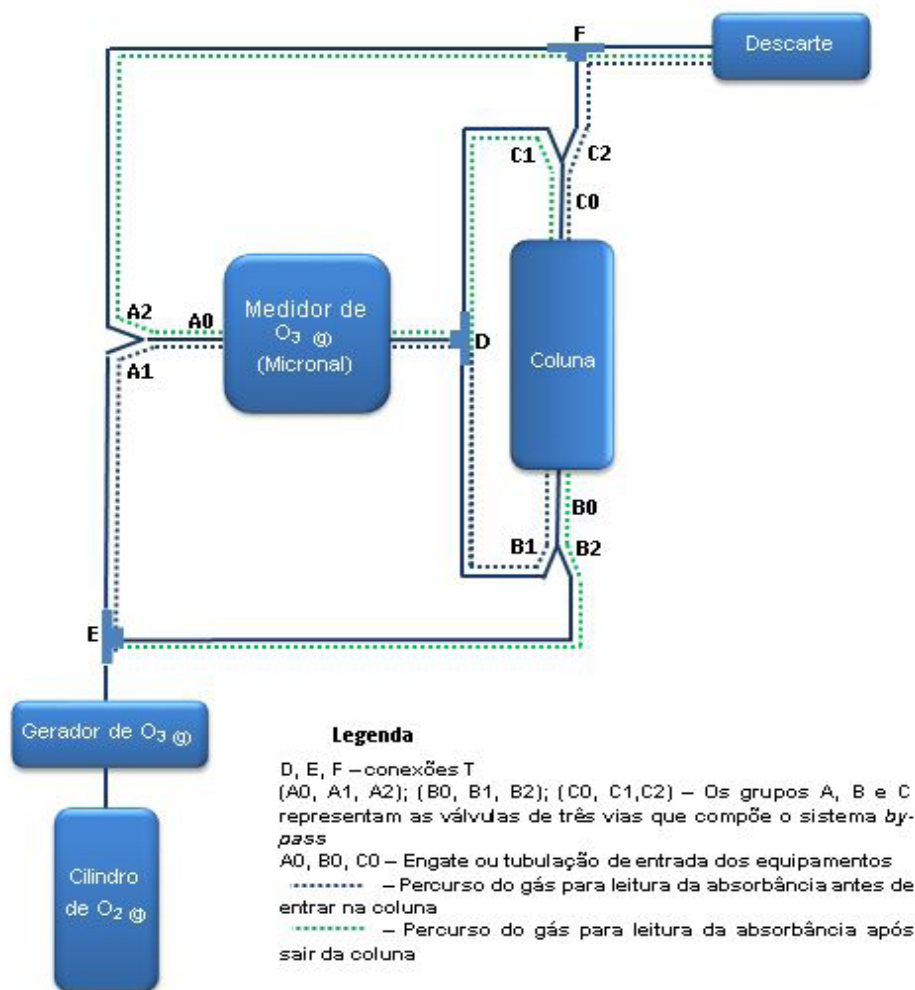
APARATO EXPERIMENTAL

O aparato e o procedimento experimental, apresentados esquematicamente nas figuras 1a e 1b, foram desenvolvidos com base em levantamento bibliográfico dos ensaios com injeção de ozônio em escala de laboratório, consulta a especialistas, contato com fabricantes e pré-testes. Assim, foram selecionadas as dimensões da coluna, os materiais para a coluna e as conexões, a porosidade e o diâmetro dos poros do difusor, os sistemas de monitoramento, a disposição espacial dos equipamentos, entre outros itens.

Figuras 1a e 1b - Projeto esquemático do aparato experimental



A



B

*(A) Aparato completo; (B) Detalhe do *by-pass*.

Fontes: Elaborada pelos autores.

ENSAIOS REALIZADOS

Foram realizados ensaios de saturação e de decaimento de ozônio em meio líquido, ensaios de batelada (*batch*) de degradação de PCE por ozônio em meios líquido e poroso, e ensaios de coluna de degradação de PCE por ozônio em meios líquido e poroso (tabela 1).

Em cada ensaio, foram monitoradas a vazão, a pressão e a absorvância do ozônio antes da entrada na coluna, assim como a temperatura, o pH, a pressão e a absorvância na saída da coluna. Esta última não foi lida simultaneamente na entrada e na saída, pois foi utilizado o mesmo equipamento

de medição, cuja leitura pode ser alternada manualmente, por meio de um sistema de *by-pass*. Foram determinadas, no início e no final do ensaio (dissolvido) e no *trap* (volatilizado), as concentrações de PCE em triplicatas na coluna.

RESULTADOS

Os resultados dos ensaios de cinética de decaimento de ozônio em fase dissolvida, realizados com as amostras coletadas no final dos ensaios de saturação de ozônio, encontram-se na figura 2. A essas curvas foi possível ajustar equações de decaimento de ozônio monoexponenciais e biexponenciais. A

meia-vida do ozônio em água ultrapura foi estimada em 76 minutos, diminuindo para 17 a 18 minutos nas águas subterrâneas utilizadas. Nas soluções de bicarbonato de sódio, a meia-vida diminuiu com o aumento da concentração desse produto, variando entre 41 e 12 minutos para concentrações de, respectivamente, 0,45 e 200 mg CaCO₃.L⁻¹. Isso era esperado, pois a alcalinidade age como sequestrador de radicais livres do ozônio, reduzindo, assim, sua vida útil.

Os resultados dos ensaios *batch* de degradação de PCE em meio aquoso aparecem na figura 3. O PCE não se degradou em água ultrapura durante o ensaio de controle. Com a saturação de ozônio, o PCE degradou-se entre 54 e 59% em água ultrapura e ainda mais, significativamente, nas águas subterrâneas e nas soluções carbonatadas.

As figuras 4 e 5 apresentam os resultados dos ensaios de coluna de degradação de PCE por injeção de ozônio. Em meio aquoso, o PCE foi arrastado pelo ozônio. Desse modo, as concentrações finais na coluna indicaram uma remoção superior a 99% de PCE, porém as concentrações medidas no *trap* (PCE volatilizado) foram estatisticamente iguais às iniciais na coluna. No meio poroso, as concentrações iniciais também foram praticamente eliminadas da coluna, contudo a recuperação no *trap* foi de aproximadamente 25%. A diminuição da velocidade devido à percolação no meio poroso possibilitou que o ozônio injetado tivesse tempo de reagir com o meio, verificando-se a ocorrência de degradação e não apenas a remoção por arraste (*stripping*).

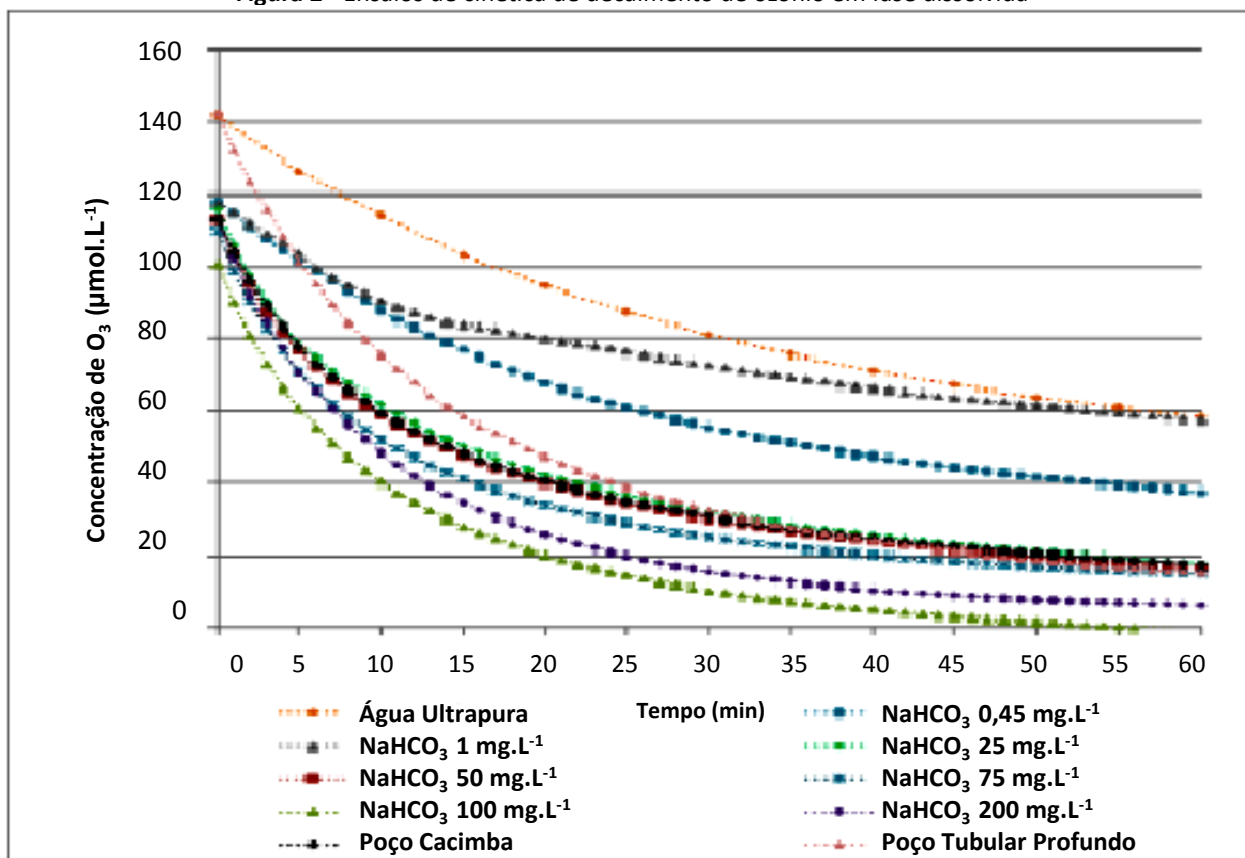
Tabela 1 - Ensaio realizados

Ensaio	Material	Contaminação por PCE	Tempo de contato (h)
Saturação	Água ultrapura	Não contaminado	0,55
	Água subterrânea – poço cacimba		1
	Água subterrânea - poço tubular profundo		
	NaHCO ₃ 0,45 mg.L ⁻¹		
	NaHCO ₃ 1 mg.L ⁻¹		
	NaHCO ₃ 25 mg.L ⁻¹		
	NaHCO ₃ 50 mg.L ⁻¹		
	NaHCO ₃ 75 mg.L ⁻¹		
	NaHCO ₃ 100 mg.L ⁻¹		
NaHCO ₃ 200 mg.L ⁻¹			
Decaimento	Água ultrapura	Não contaminado	10
	Água subterrânea – poço cacimba		2
	Água subterrânea - poço tubular profundo		2
	NaHCO ₃ 0,45 mg.L ⁻¹		5
	NaHCO ₃ 1 mg.L ⁻¹		1,5
	NaHCO ₃ 25 mg.L ⁻¹		2
	NaHCO ₃ 50 mg.L ⁻¹		2
	NaHCO ₃ 75 mg.L ⁻¹		2
	NaHCO ₃ 100 mg.L ⁻¹		3
	NaHCO ₃ 200 mg.L ⁻¹		2

Ensaio	Material	Contaminação por PCE	Tempo de contato (h)
Batch	Água ultrapura	Contaminado	1,8
	Água subterrânea – poço cacimba		
	Água subterrânea - poço tubular profundo		
	NaHCO ₃ 25 mg.L ⁻¹		
	Microesferas de vidro		
	Areia		
Coluna	Água ultrapura	Contaminado	1,8
	Água subterrânea – poço cacimba		
	Água subterrânea - poço tubular profundo		
	Microesferas de vidro		
	Areia		

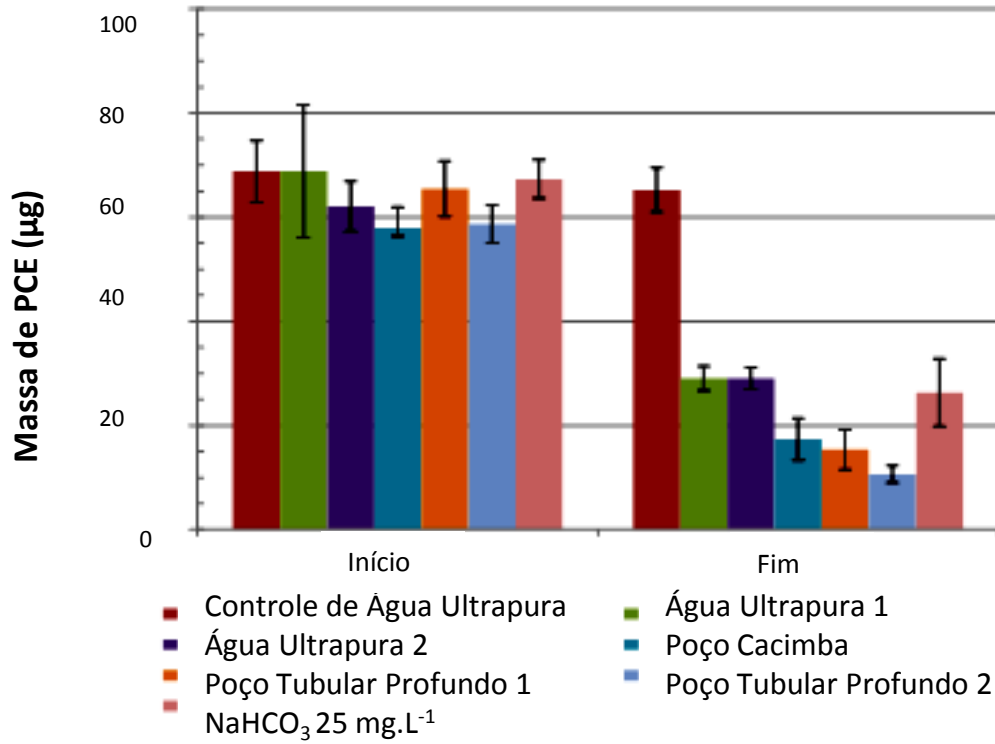
Fonte: Elaborada pelos autores.

Figura 2 - Ensaio de cinética de decaimento de ozônio em fase dissolvida



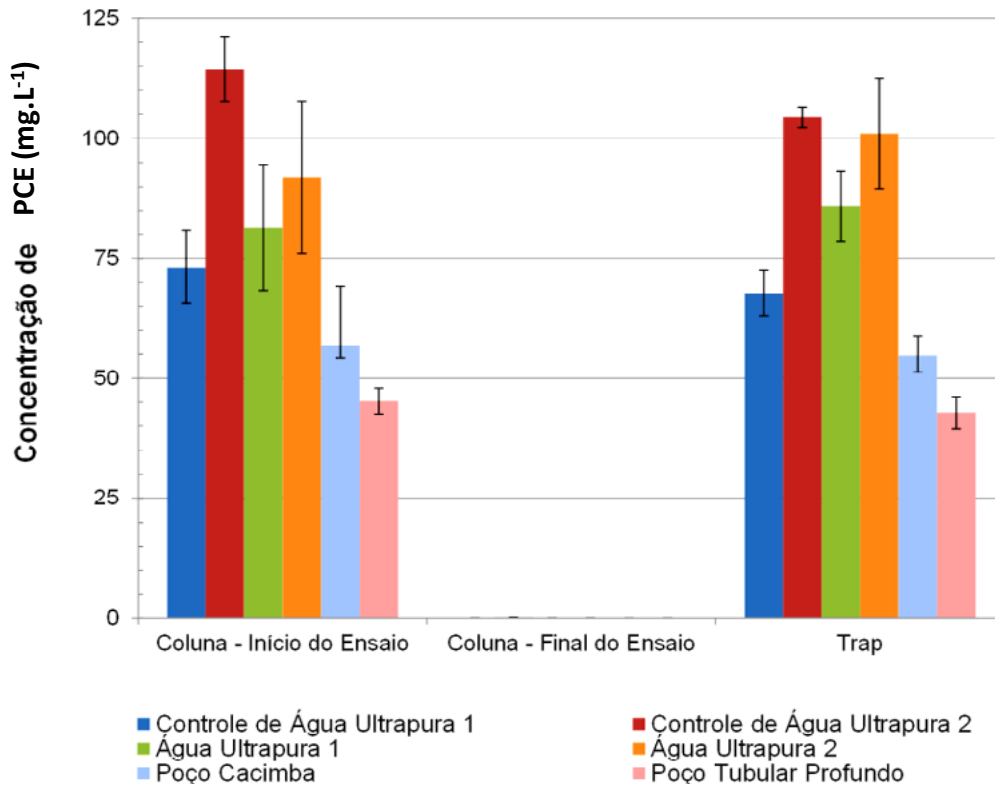
Fonte: Elaborada pelos autores.

Figura 3 - Ensaios *batch* de degradação de PCE por ozônio em meio aquoso (médias e desvios-padrão de quintuplicatas)

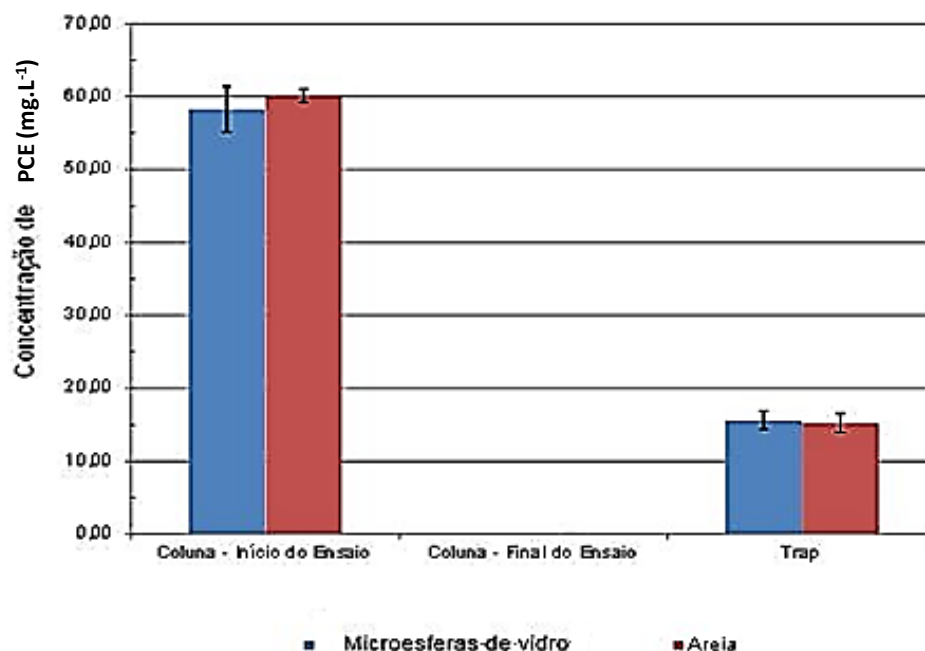


Fonte: Elaborada pelos autores.

Figura 4 - Resultados dos ensaios de coluna de degradação de PCE por ozônio em meio aquoso (médias e desvios-padrão de triplicatas)



Fonte: Elaborada pelos autores.

Figura 5 - Ensaios de coluna de degradação de PCE por ozônio em meio poroso (médias e desvios-padrão de triplicatas)

Fonte: Elaborada pelos autores.

CONCLUSÕES

A pesquisa apresentada neste capítulo visou estabelecer um aparato e um protocolo experimentais para o estudo de oxidação química de poluentes por injeção de ozônio, os quais foram utilizados para uma investigação sobre a degradação de Tetracloretileno (PCE) em meios aquosos e porosos. Os resultados indicam que a oxidação química por injeção de ozônio é promissora para o tratamento de águas subterrâneas e de solos contaminados por PCE, visto que enquanto a injeção volatizou e arrastou o poluente, a percolação pelo meio poroso forneceu uma área de contato e possibilitou um tempo de contato suficiente para que ocorresse a degradação do PCE pelo ozônio. É importante ressaltar que os ensaios laboratoriais permitiram entender os fenômenos envolvidos e que, com o prosseguimento da pesquisa, será possível avaliar o efeito da variação de parâmetros ou de condições iniciais na eficiência do tratamento.

REFERÊNCIAS

SILVA, C. M. **Desenvolvimento de procedimento experimental para oxidação química por ozônio, em escala de laboratório, para degradação de tetracloretileno em fase dissolvida**. 2015. 154 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

ESTUDO DA PROPAGAÇÃO DO OZÔNIO EM PILHAS DE ESTÉREIS

Thauan Gomes, Ana Carolina Feltrin, Willian Acordi Cardoso, Frederico A. Lage Filho, Maria Eugenia Gimenez Boscov, Erlon Mendes, Marinho Bastos Quadri e Elidio Angioletto

VISÃO GERAL DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINERAÇÃO (DAM)

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

A cinética dos processos geoquímicos envolvidos na geração da drenagem ácida pode ser afetada por fatores, tais como concentração de oxigênio na superfície da partícula de sulfeto, granulometria das partículas, superfície específica do mineral sujeito à oxidação, presença de microrganismos, temperatura, concentração do íon férrico, pH do meio, etc. (ROBERTSON, 1994). Para que es-

ses fatores atuem plenamente, é necessário que haja oxigênio disponível no interior da pilha de resíduos ao longo de todo o processo de oxidação. A quantidade desse oxidante, por sua vez, depende da porosidade e da presença de água nos poros da pilha. Na prática, o oxigênio pode ser transportado para o interior dos depósitos de resíduos segundo os seguintes mecanismos: a) dissolvido na água da chuva; b) por difusão, através dos poros preenchidos com ar; e c) pela ação do vento sobre as pilhas.

O ácido produzido durante a oxidação de sulfetos pode ser consumido em reações com outros componentes naturais eventualmente presentes no resíduo, tais como os carbonatos e os aluminossilicatos (HUTCHINSON; ELLISON, 1992; MENDONÇA; SOARES; HUYSSSTEEN, 2001). A matéria orgânica eventualmente presente nos estéreis e rejeitos de mineração tem potencial para retardar a geração de DAM. Além de competir com os sulfetos pelo consumo de oxigênio, a matéria orgânica, ao se oxidar, também produz gás carbônico (CO₂), que tende a expulsar o oxigênio dos poros do resíduo. Pequenos índices de precipitação pluviométrica são também um fator inibidor da geração de DAM.

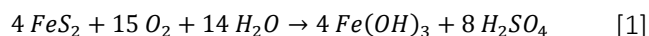
Portanto, em resumo, as drenagens ácidas de mina ocorrem quando as seguintes condições são satisfeitas simultaneamente (HUTCHINSON; ELLISON, 1992):

- O resíduo contém sulfetos em quantidade suficiente para reagir química e biologicamente, gerando ácido em volume e velocidade maior que a capacidade de neutralização (da DAM) dos álcalis presentes no meio;

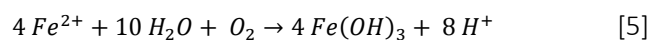
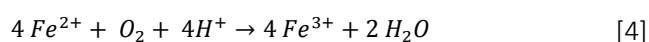
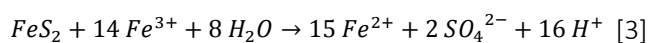
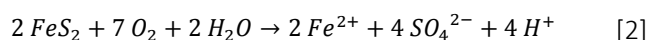
- As propriedades físicas dos resíduos são tais que permitem a infiltração de água e de oxigênio em quantidade suficiente para promover a ocorrência de reações químicas e biológicas;
- O clima é úmido o bastante para que a água da chuva se infiltre e percole o resíduo e/ou o resíduo esteja localizado em uma área exposta à passagem de águas que realizem o transporte ao meio ambiente.

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

Ao tomar 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 do depósito de resíduos. As reações químicas associadas a esses estágios são comumente representadas pelas equações 2, 3, 4 e 5:



A oxidação direta da pirita pelo oxigênio e água ocorre segundo a equação 2. A velocidade dessa reação é dependente da superfície da pirita exposta ao oxigênio, da concentração de oxigênio no meio e da temperatura. Além do oxigênio, a oxidação da pirita pode 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 esse íon presente no sistema é consumido, a velocidade de oxidação decresce e passa a ser dependente de sua velocidade de produção, representada pela equação 4.

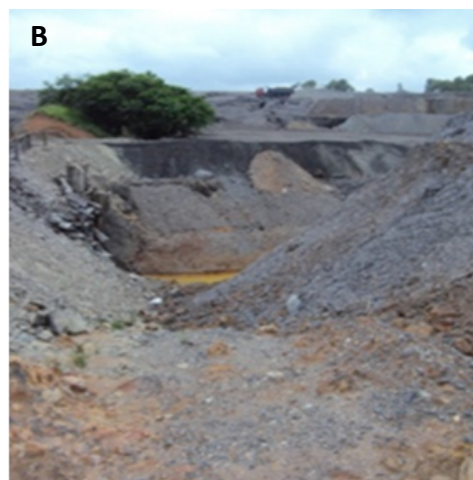
Segundo Apello e Postma (1994), a cinética da oxidação do íon ferroso (Fe^{2+}) a férrico (Fe^{3+}), representada pela equação 4, além de dependente do pH, é afetada também pela ação de microrganismos, em especial do tipo *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Para valores de pH acima de quatro, a velocidade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

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

De acordo com Vaz (2003), dois terços da malha hidrográfica da região de Criciúma estão comprometidos com DAM. Os rios da região apresentam valores de pH abaixo de três 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 este autor (2003), os rejeitos piritosos, quando abandonados, comprometem áreas superiores a 5.000 hectares na região carbonífera, e a lixiviação das pilhas contribui para a acidificação do solo e das águas superficiais. Nas figuras 1a, 1b e 1c, aparecem os impactos gerados pela DAM no Rio Sangão (A) e os rejeitos oriundos da mineração/beneficiamento do carvão expostos ao meio ambiente, ambas as ações ocorridas em Criciúma, SC (B). Ainda nessa figura, vê-se uma lagoa formada pelo efluente ácido, que escoam das pilhas de estéril de mineração de urânio na INB de Caldas, MG (C).

Figuras 1a, 1b e 1c: Impactos ambientais gerados pela DAM.



*Rio Sangão, em Criciúma, SC (A); rejeitos oriundos da mineração/beneficiamento do carvão expostos ao meio ambiente, em Criciúma, SC (B); e lagoa formada pelo efluente ácido que escoam das pilhas de estéril de mineração e urânio (C), em Caldas, MG.

Fontes: Acervo dos autores

ACIDITHIOBACILLUS FERROOXIDANS

O microrganismo *acidithiobacillus 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 a oxidação de sulfetos metálicos, enxofre reduzido e íons ferrosos, como forma de obtenção de energia para o seu metabolismo. *Acidithiobacillus ferrooxidans* é termófila, com temperatura ideal de proliferação em torno de 50°C. Ela é também uma bactéria

gram-negativa, obrigatoriamente autotrófica e aeróbica. Essas bactérias são móveis e possuem flagelos polares. Com pH em torno de três e meio, as populações bacterianas acidófilas começam a se multiplicar, catalisando a transformação de Fe^{+2} em Fe^{+3} e favorecendo um ciclo bastante rápido entre as equações 4 e 5, que se processa até a degradação total da pirita (PASTORE; MIOTO, 2000; FAGUNDES, 2005). A presença desses microrganismos pode aumentar ou diminuir a velocidade das reações de oxidação e, conseqüentemente, elevar ou reduzir a taxa de geração ácida. Sengupta (1993) apresenta fatores adicionais que influenciam e determinam a atividade bacteriana e a taxa de geração ácida associada nos casos em que a aceleração bacteriológica é significativa, como a energia de ativação bacteriológica, a densidade populacional bacteriana, a taxa de crescimento populacional, a concentração de nitrato, a concentração de amônia, o teor de dióxido de carbono e as concentrações de inibidores bacteriológicos.

MODELAGEM DA OXIDAÇÃO QUÍMICA *IN SITU* UTILIZANDO OZÔNIO

A modelagem da oxidação química *in situ* usando ozônio oferece a vantagem de permitir a previsão da eficácia desse oxidante e a otimização do projeto antes da execução da ozonização em campo. No entanto, essa modelagem é um desafio, porque os modelos baseados em dados de campo são limitados, a busca por dados adicionais pode ser dispendiosa e muitas hipóteses simplificadoras devem ser feitas, as quais podem introduzir incerteza aos resultados. Assim, a modelagem da injeção

de ozônio não é amplamente realizada e avaliada. Vários estudos têm feito previsões de transporte de ozônio e remediação utilizando métodos analíticos e numéricos. A maioria desses métodos tem se centrado no transporte de ozônio e no tratamento em sistemas simples, especialmente com pequena saturação de água, e pode ser encontrada na zona vadosa (insaturada) (CLAYTON, 1998b; HSU; MASTEN, 2001; KIM; CHOI, 2002; SUNG; HUANG, 2002; SHIN et al., 2004). No entanto, vários autores analisaram os sistemas mais complicados, lidando com a transferência de massa de ozônio a partir da fase gasosa para a fase aquosa, assim como com as reações de ambas as fases, o que pode ser mais representativo da aspersão de ozônio no lençol freático (CLAYTON, 1998b; SUNG; HUANG, 2002).

A tabela 1 apresenta uma série de modelos propostos por vários autores para o transporte reativo de ozônio e os processos por eles considerados. Esses estudos fornecem informações úteis sobre os aspectos da oxidação química *in situ*, especialmente peculiaridades no transporte de ozônio. Por exemplo, muitos desses estudos têm sido observados e confirmaram, com validação experimental, que a matéria orgânica natural e os minerais do solo retardam o transporte de ozônio significativamente, devido ao consumo desse oxidante com fases reativas (HSU; MASTEN, 2001; KIM; CHOI, 2002; SHIN et al., 2004).

Assim, o espaçamento entre sondas de injeção é uma consideração importante do projeto, pois as propriedades do meio determinam as distâncias de transporte eficazes que podem ser alcançadas pelo ozônio.

Outros autores também exploraram a influência da transferência de massa de ozônio na

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

Tabela 1 - Estudos que abordaram a modelagem matemática da oxidação química *in situ* utilizando ozônio.

Estudo	Domínio	Tipo de modelo	Processos incluídos	Resultados
Clayton (1998b)	2D	Analítico	-Fluxo radial do gás a partir do ponto de injeção; -Decaimento de primeira ordem para o ozônio.	Modelo simples pode oferecer previsão conservadora do raio de influência do ozônio.
	1D	Numérico	-Advecção em fase gasosa do ozônio e contaminantes voláteis; -Limitação da taxa de transferência de massa entre as fases gasosa e aquosa para contaminante e ozônio; -Limitação da taxa de desorção do contaminante no solo; -Reação de segunda ordem entre o ozônio e contaminantes nas fases gasosa e aquosa.	Modelo teórico de transporte de ozônio através de um canal de gás 1-D com contaminantes voláteis ou semivoláteis. Inicialmente, a reação próxima do ponto de injeção limita a distribuição, mas o transporte de ozônio aumenta com o tempo, à medida que os substratos reativos são esgotados. No entanto, as reações de decomposição, provavelmente, fornecem um limite máximo para o transporte de ozônio. Uma quantidade de contaminante volátil escapou do tratamento com emissões evasivas.
Hsu e Masten (2001)	1D	Numérico	-Advecção em fase gasosa do ozônio, somente incluindo fluxo de gás compressível; -Contaminante assumido como imóvel; - Reação de segunda ordem entre ozônio, contaminantes e matéria orgânica; -Fases foram agrupadas; -Reações do contaminante e da matéria orgânica modeladas como ocorrendo sequencialmente ou simultaneamente.	Modelo limitado a contaminantes imóveis. Não houve diferença significativa no transporte de ozônio entre os modelos de reação sequenciais ou simultâneos, já que a demanda causada pelo contaminante é menor em comparação com a demanda causada pela matéria orgânica. Matéria orgânica retarda significativamente o transporte do ozônio.

Estudo	Domínio	Tipo de modelo	Processos incluídos	Resultados
Kim e Choi (2002)	1D	Numérico	<ul style="list-style-type: none"> -Advecção e dispersão em fase gasosa, somente para o ozônio; -Contaminante assumido imóvel; -Reação de segunda ordem entre ozônio, contaminante e matéria orgânica; -Autodecomposição de primeira ordem do ozônio; -Transferência de massa do ozônio para fase aquosa utilizando três abordagens: modelo de equilíbrio, modelo de limitação da taxa de absorção e modelo de fases agrupadas.* 	<p>A concentração de ozônio no estado estacionário após o avanço foi prevista por todas as três abordagens, mas tempos de avanço foram superestimados.</p> <p>A abordagem de equilíbrio foi sensível à Lei de Henry, enquanto a abordagem limitação da taxa de absorção foi sensível ao coeficiente global de transferência de massa. O modelo de fases agrupadas* previu atingir o estado estacionário mais rapidamente do que as outras duas abordagens, devido à suposição de contato total com as espécies reativas.</p>
Shin et al. (2004)	1D e 3D	Numérico	<ul style="list-style-type: none"> -Advecção e dispersão em fase gasosa somente para o ozônio; -Contaminante assumido imóvel; -Reação de segunda ordem entre ozônio, contaminante e matéria orgânica; -Autodecomposição de primeira ordem do ozônio; -Fases foram agrupadas.* 	<p>Estimativa de parâmetros do modelo por meio de resultados experimentais e simulação 3-D ilustrando que a matéria orgânica, a autodecomposição e o material inorgânico retardam, significativamente, o transporte de ozônio.</p> <p>Mostraram que uma diminuição de duas vezes no espaçamento dos pontos de injeção resulta em uma diminuição de 1.000 vezes no tempo de tratamento para remover um contaminante imóvel.</p>

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

*Fases agrupadas indicam que a reação na fase gasosa ou líquida no solo não foi separada, mas tratada como única, com uma constante de velocidade de reação empírica.

Fontes: Clayton (1998b); Hsu e Masten (2001); Kim e Choi (2002); Shin et al. (2004); Sung e Huang (2002).

PERMEABILIDADE DO ESTÉRIL DE MINERAÇÃO À MISTURA GASOSA ENTRE AR E OZÔNIO

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

As medidas de permeabilidade são fortemente dependentes da estrutura do solo (TULI et al., 2005; IVERSEN et al., 2001), particularmente em relação ao tamanho e à continuidade dos macroporos, justificando sua utilização na estimativa do espaço poroso, que contribui para a transmissão de ar e água no solo. Apesar da elevada variabilidade espacial (POULSEN et al., 2001), a permeabilidade pode discriminar os efeitos de diferentes práticas de manejo na estrutura do solo (FISH; KOPPI, 1994). Blackwell et al. (1990) e Groenevelt et al. (1984) integraram a permeabilidade e a porosidade ocupada com ar para quantificar modificações funcionais no sistema poroso decorrentes do manejo do solo e da atividade

biológica. Sweeney et al. (2006) e Vogeler et al. (2006) utilizaram a permeabilidade para avaliar os efeitos da compactação pelo tráfego de máquinas. Aspectos funcionais da macroporosidade, bem como a continuidade e a tortuosidade dos poros, têm sido descritos por propriedades relacionadas ao fluxo de gases no solo, incluindo a permeabilidade (BALL, 1981; ROSEMBERG; MCCOY, 1990). Outros estudos têm utilizado esse parâmetro para estimar a condutividade hidráulica do solo saturado e a difusividade do ar no solo, considerando que as medidas de permeabilidade são mais simples, rápidas e menos sujeitas a erros experimentais (MOLDRUP et al., 1999; IVERSEN et al., 2001; WELLS et al., 2006).

Com relação à oxidação química *in situ*, dentre as condições físicas da pilha de estéril ou do solo contaminado, a permeabilidade tem destaque por ser um indicativo da efetividade da oxidação. A tabela 2 apresenta a relação entre essa propriedade e a oxidação química.

Corey (1986) e Iversen et al. (2001) relatam diferentes estudos e os respectivos métodos e equipamentos necessários para se obter a permeabilidade. Entretanto, a maioria desses métodos requer o uso de instrumentos de medida de elevado custo e métodos complexos. Alguns autores sugerem a medida da permeabilidade por meio do estudo do fluxo do ar em equilíbrio dinâmico, o que adicio-

na dificuldade e complexidade à medida. Kirkham (1946) propôs um método mais simples, baseado no decréscimo da pressão de ar em um reservatório em função do tempo. Esse método foi utilizado por Whelan et al. (1995), em amostras de solo, e por McKenzie e Dexter (1996), para a determinação da permeabilidade em agregados. McKenzie e Dexter (1996) efetuaram a medida também em amostras indeformadas e verificaram que a permeabilidade nessas amostras era maior do que aquela obtida em agregados individuais, aparentemente devido a caminhos preferenciais para o fluxo de gases entre os agregados que compõem a estrutura do solo na amostra. Método similar foi utilizado por Li et al. (2004), para medir a permeabilidade em amostras de asfalto. Nos trabalhos de Kirkham (1946), McKenzie e Dexter (1996) e Li, Jiao e Luk (2003), o decréscimo de pressão foi medido utilizando um manômetro de água.

CONSIDERAÇÕES SOBRE O PRESENTE ESTUDO

A proposta de determinar o raio de influência do ozônio em pilhas de estéril de mineração é parte dos esforços para minimizar a geração de DAM nas pilhas de bota-fora por meio da eliminação dos microrganismos catalisadores das reações que geram ácido sulfúrico a partir dos minerais sulfetados. Trata-se de um procedimento inovador de

Tabela 2 - Efeitos da permeabilidade do solo na oxidação química *in situ*.

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

Fonte: Adaptado de USEPA (2004).

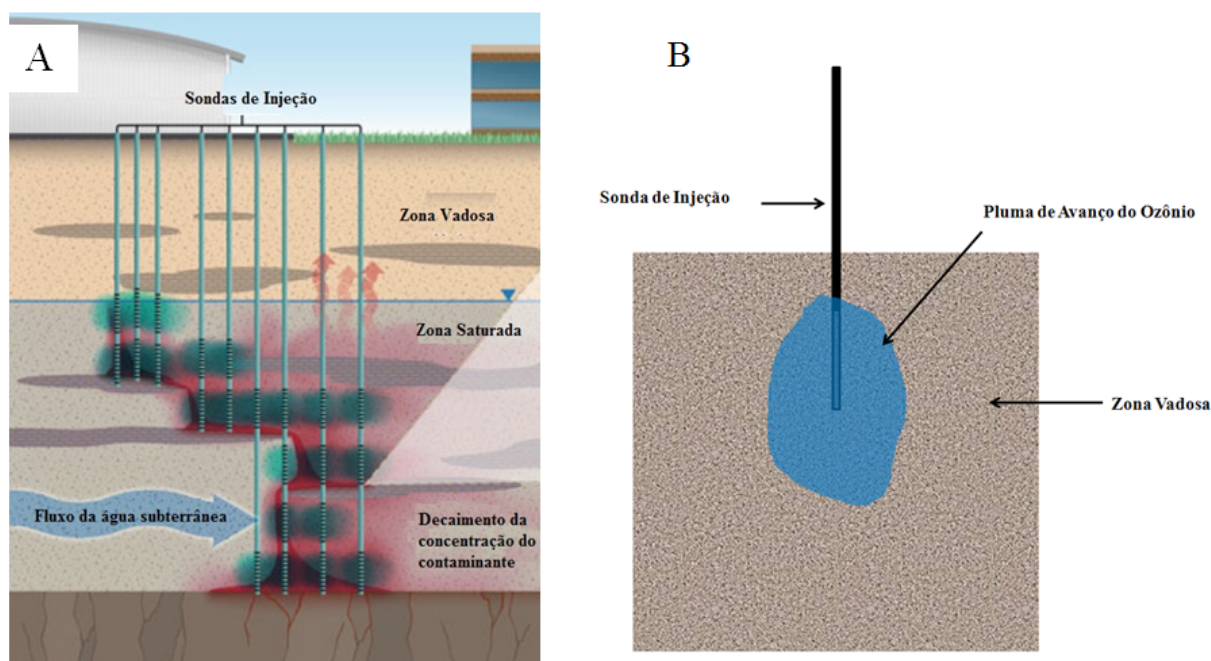
tratamento com ozônio por injeção de gás na massa de resíduos de forma a eliminar o *Acidithiobacillus Ferrooxidans*. Por outro lado, a oxidação por ozônio na presença de água pode desencadear a solubilização do ferro da pirita e sua oxidação. A pesquisa deve, portanto, estabelecer a aplicação do ozônio para resultar na mais significativa minimização da geração de drenagem ácida. Dessa maneira, busca-se a modelagem da dispersão do ozônio em fase gasosa em pilhas de estéril de mineração, a fim de se avançar o domínio tecnológico para um novo tipo de tratamento preventivo da geração de DAM.

Como se trata de um procedimento inovador, a literatura não reporta esse tipo específico de tratamento. No entanto, de maneira análoga, existem diversos estudos cujos esforços se concentram na remediação de solos contaminados. Por essa razão, para facilitar a semelhança entre o que já existe e o que é proposto, pode-se entender como conta-

minante o microrganismo que acelera a geração de DAM.

Na oxidação química *in situ*, que é focada em sistemas cujo objetivo é a remediação de solos contaminados, há uma preocupação com a região que contém água subterrânea, já que o alastramento de contaminantes/poluentes se dá nessa região. Para a abordagem do presente capítulo, essa região foi desconsiderada, já que pilhas de estéril de mineração compreendem a zona vadosa ilustrada na figura 2b. Esse é o local de interesse deste estudo, pois a aplicação de ozônio visa à eliminação microbológica na região onde o microrganismo “ataca” o mineral. Depois da ocorrência de intempéries, o efluente ácido já é formado e carregado para a região subterrânea ou escoado para regiões fluviais. Assim, a prevenção de formação de DAM não é mais necessária, uma vez que ela já existe, restando somente ações contingenciais.

Figuras 2a e 2b - Comparação entre os sistemas de oxidação química *in situ* para o tratamento convencional de contaminantes na subsuperfície (2a) e para o presente trabalho de inativação microbológica na zona vadosa (2b).



Fontes: Adaptada de Heiderscheidt et al. (2011) (2a) e Acervo dos autores (2b).

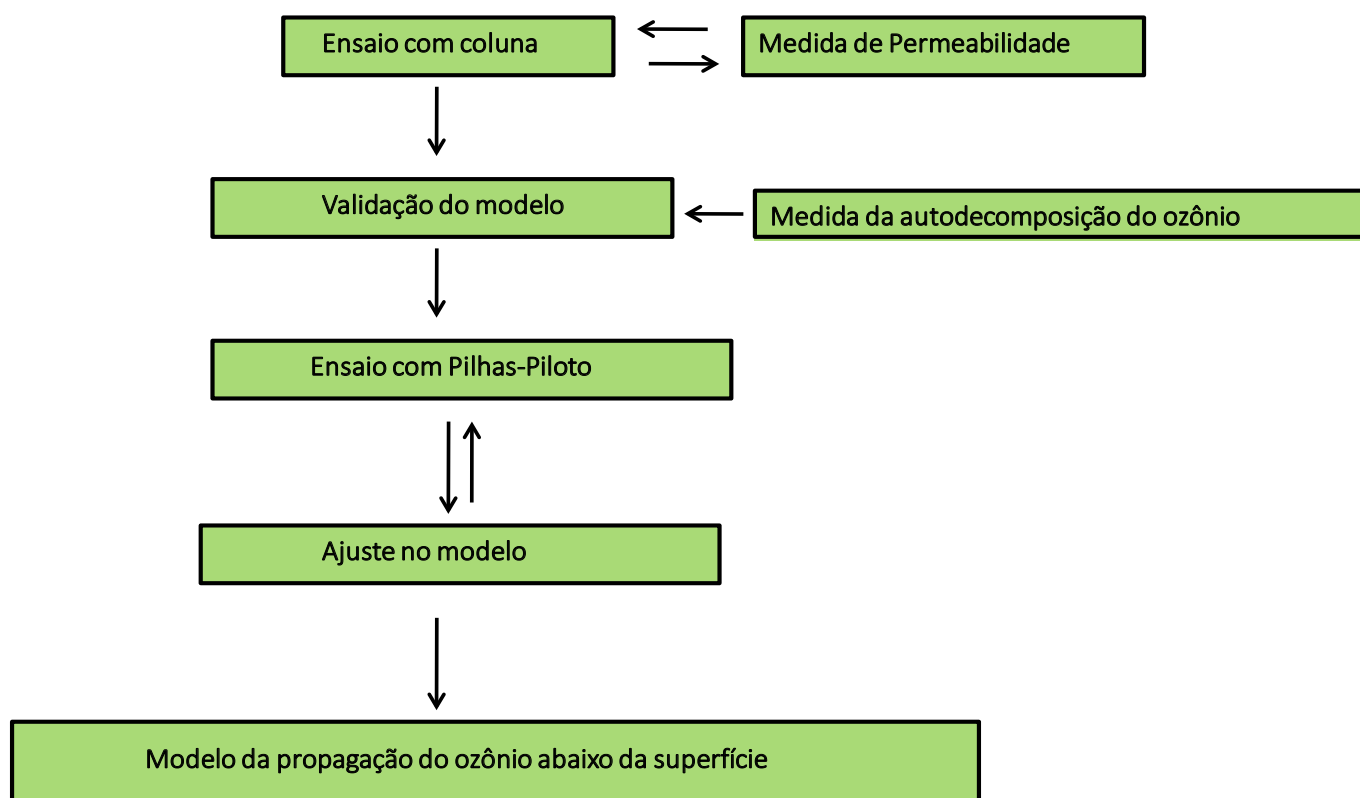
METODOLOGIA

Neste capítulo, foram realizados dois experimentos-base para cada estéril de mineração (Carvão em Criciúma, SC, e Urânio em Caldas, MG). Cada etapa consistiu em validar experimentalmente o modelo que representa o fenômeno. O primeiro, em escala de bancada, utilizando uma coluna empacotada com estéreis de mineração, serviu para obter os parâmetros para construção do modelo/experimento com uma pilha-piloto do mesmo material. O segundo consistiu em analisar a injeção de

ozônio em uma pilha-piloto de cada estéril avaliado na coluna. Assumiu-se que as condições do estéril utilizado na coluna eram idênticas às da pilha para que os parâmetros de transporte utilizados pudessem ser os mesmos para os dois sistemas.

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

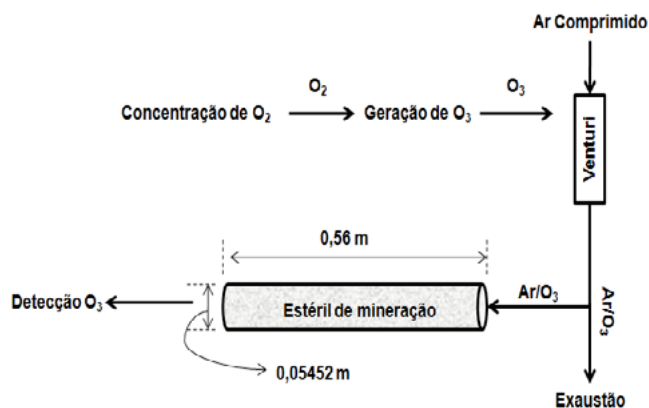
Figura 3 – Figura explicativa



Fonte: Elaborada pelos autores.

A figura 4 ilustra o conceito do experimento realizado com coluna preenchida com estéril de mineração de carvão.

Figura 4: Experimento com coluna preenchida com estéril de mineração de carvão



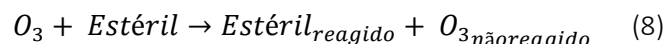
Fonte: Elaborada pelos autores.

O ozônio foi produzido a partir de um fluxo de oxigênio, recebendo descarga Corona e utilizando um gerador de ozônio modelo BRO3-PLUS2.1 da marca *Brasil Ozônio*. O ar comprimido foi adicionado por meio de um injetor tipo Venturi. A mistura gasosa ($ar+O_3$) foi ajustada na entrada com a concentração de ozônio de $0,00021 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$. Uma grande quantidade excedente dessa mistura advinda do excesso de ar foi descartada para longe do ensaio por meio de tubulação de derivação, evitando-se uma interferência no sensor de detecção do ozônio. Esse desvio foi necessário, pois a vazão de ar, na prática, é elevada. Nesse caso, a vazão deve ser baixa para que o controle sobre o experimento seja maior, dadas as proporções da coluna. A pressão na entrada, por ter sido relativamente pequena, foi medida com manômetro de água em U e se manteve constante em 150 Pa. A concentração de ozônio na saída foi monitorada por um sensor eletroquímico posicionado na extremidade final da coluna.

Para caracterização da coluna, foram realizadas medidas de porosidade e permeabilidade. A porosidade foi determinada por inserção de etanol na coluna para determinar o volume ocupado pelos espaços vazios. A permeabilidade foi medida pelo método da pressão decrescente (SILVA et al., 2009). Esse método será detalhado mais adiante. O modelo foi construído em geometria cilíndrica axissimétrica. De acordo com a literatura, em todo o leito, diante do número de fatores que podem contribuir para o consumo do ozônio, pode-se considerar que ocorrem duas reações principais de primeira ordem, sendo a primeira de autodecomposição do ozônio e a segunda relativa às interações entre a matriz porosa e o gás (SHINA, 2004). Sendo assim, neste estudo, são propostas as seguintes hipóteses:



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



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

Onde R_1 e R_2 são as cinéticas das respectivas equações 6 e 8 ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$). O valor de K_1 se refere ao coeficiente cinético da autodecomposição do ozônio (s^{-1}) que foi determinado em experimento paralelo. O valor de k_2 ($\text{m}^3\text{kg}_{\text{estéril}}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) é resultado da própria validação experimental, sendo m_e , V e $[O_3]$ a massa de estéril de mineração (kg), o volume ocupado pelo estéril (m^3) e a concentração de ozônio ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$), respectivamente.

EXPERIMENTO COM COLUNA DE ESTÉRIL DE MINERAÇÃO DE URÂNIO

O experimento com o material (estéreis de mineração) de Caldas, MG, foi realizado de maneira análoga ao descrito na seção anterior. A diferença é que o sensor utilizado para medir o ozônio teve maior faixa de detecção. Nessa etapa, também foi avaliada a influência da umidade do material (em dois níveis) no valor do coeficiente cinético relativo à interação ozônio-estéril (k_2).

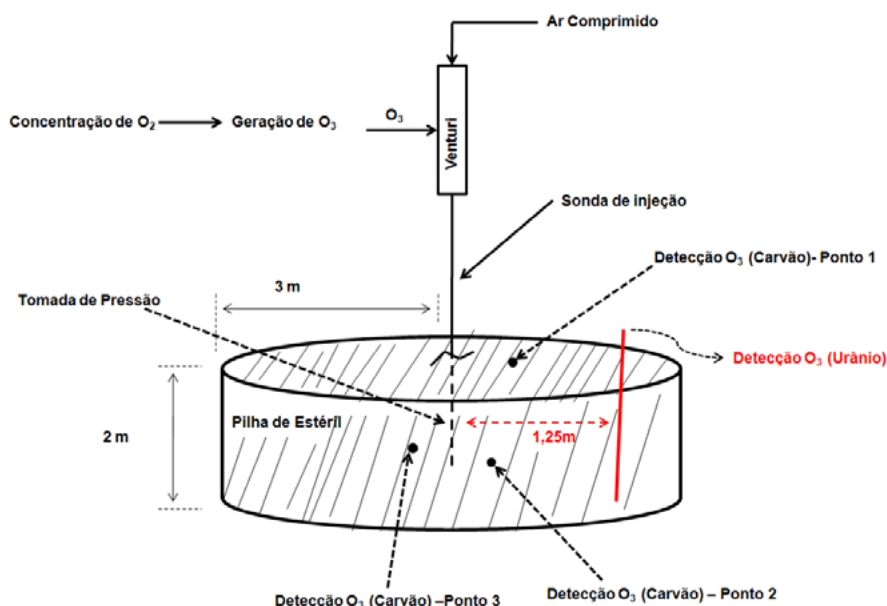
EXPERIMENTO COM PILHA-PILOTO DE ESTÉRIL DE MINERAÇÃO DE CARVÃO

A figura 5 ilustra o conceito experimental criado para investigar a propagação de ozônio em pilha de estéril de mineração de carvão e urânio.

Nesse experimento, o ar comprimido foi inserido em um dispositivo do tipo Venturi, no qual, em outra extremidade, fez-se a entrada do ozônio. Essa mistura gasosa (Ar/Ozônio) foi inserida na pilha de estéril por meio de sonda de aplicação confeccionada para esse fim. A concentração de ozônio foi monitorada em três pontos de diferentes distâncias radiais (em relação à posição da sonda) e profundidades, como apresentado na figura 5. Esses pontos foram denominados da seguinte forma: Ponto 1 (0,5 m distância; 0,2 m profundidade); Ponto 2 (0,5 m distância; 0,3 m profundidade); e Ponto 3 (0,4 m distância; 0,24 m profundidade). Analogamente ao experimento com a coluna, realizou-se um procedimento computacional no qual o problema foi modelado para simular as condições reais.

DETERMINAÇÃO DA PRESSÃO NO CONTORNO DE ENTRADA PARA O EXPERIMENTO COM PILHAS DE ESTÉREIS

Figura 5 - Experimento com pilha-piloto de estéril de mineração de carvão e urânio.



Fonte: Elaborada pelos autores.

Como já comentado em seção anterior, o ozônio foi inserido utilizando-se um Venturi (específico para gases). Nesse dispositivo, o ar em movimento constante dentro de um duto uniforme comprime-se momentaneamente ao encontrar uma zona de estreitamento, diminuindo sua pressão. Nesse ponto, é gerado um vácuo capaz de fazer a sucção do ozônio, embora esse gás seja oferecido pelo equipamento gerador com pressão positiva. Um esquema explicativo é apresentado na figura 6.

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

EXPERIMENTO COM PILHA-PILOTO DE ESTÉRIL DE MINERAÇÃO DE URÂNIO

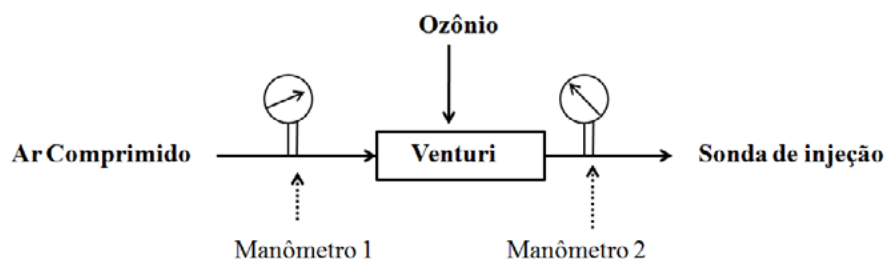
O experimento realizado em Criciúma, SC, contribuiu para o dimensionamento de uma pilha-piloto com estéril de mineração de urânio. De maneira análoga ao descrito na seção anterior, o raio de influência do ozônio foi monitorado.

Por se tratar de um material de difícil perfuração, não foi possível estipular pontos de detecção do oxidante, como foi realizado com o estéril de mineração de carvão. Para isso, a concentração de ozônio foi monitorada em uma fronteira situada a 1,25 metros de distância do ponto de aplicação. Nesse local, foi inserida uma sonda (semelhante à de injeção) e o detector posicionado na sua extremidade. A distância foi estabelecida após sucessivos testes que indicaram o local que seria compatível com a faixa de detecção. A parte em vermelho da figura 5 ilustra essa configuração. Foram realizadas simulações computacionais e desenvolvido o modelo, efetuando-se análises relativas a diferentes pressões aplicadas na sonda de injeção. Uma avaliação qualitativa foi realizada utilizando-se a reação química instantânea do ozônio com o iodeto de potássio.

EQUACIONAMENTOS DOS MODELOS PARA A COLUNA E A PILHA DE ESTÉRIL

Para os dois experimentos (coluna e pilha), o equacionamento é baseado no modelo para reator tubular, sendo alterados o domínio e as condições de entrada/contorno. Foi utilizado o *software* COMSOL *Multiphysics*®. O módulo computacional, intitulado *Reacting Flow, Diluted*

Figura 6 - Representação do sistema de medida de pressão para o experimento com pilhas de estéreis



Fonte: Elaborada pelos autores.

Species implementa o balanço de massa segundo a equação (10):

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

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

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

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

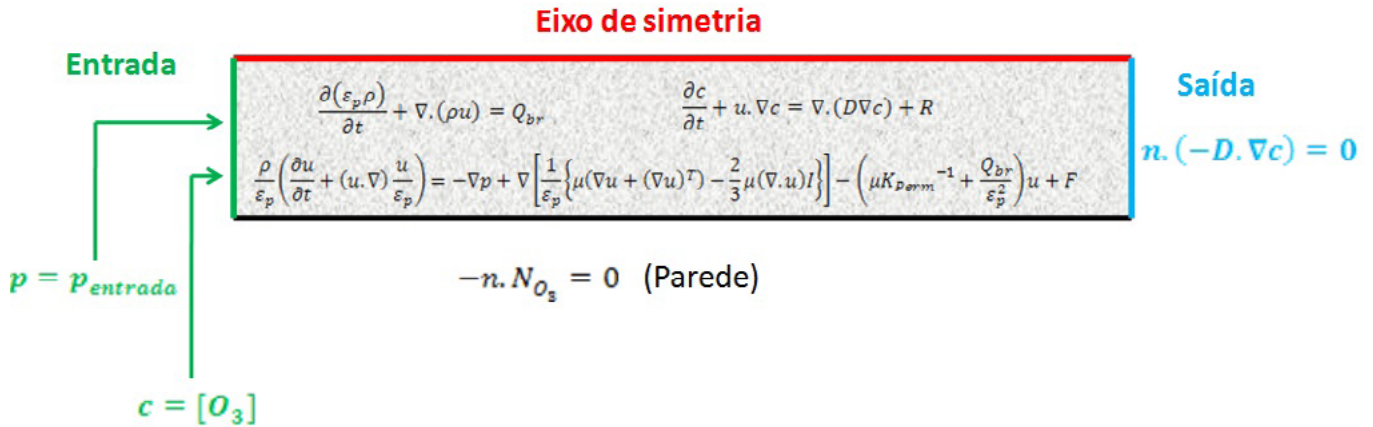
$$\begin{aligned} \frac{\rho}{\varepsilon_p} \left(\frac{\partial u}{\partial t} + (u \cdot \nabla) \frac{u}{\varepsilon_p} \right) & \quad (12) \\ = -\nabla p + \nabla \cdot \left[\frac{1}{\varepsilon_p} \left\{ \mu (\nabla u + (\nabla u)^T) - \frac{2}{3} \mu (\nabla \cdot u) I \right\} \right] \\ - \left(\mu K_{perm}^{-1} + \frac{Q_{br}}{\varepsilon_p^2} \right) u + F \end{aligned}$$

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

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

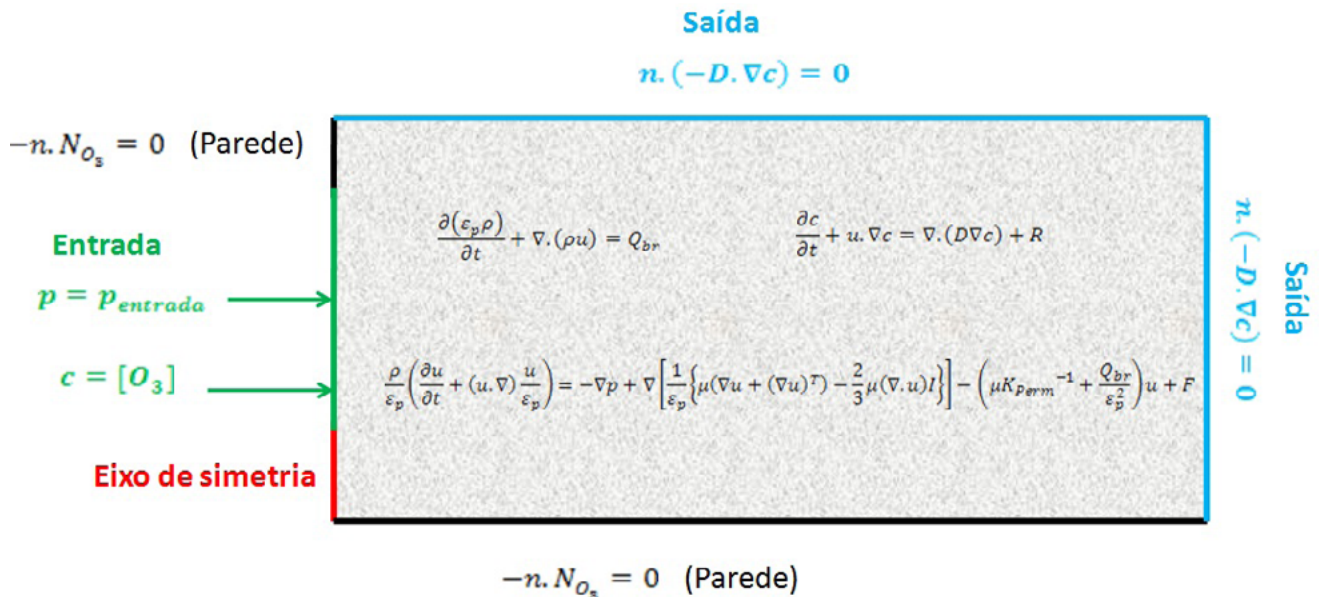
Isso demonstra que o gradiente de concentração na direção perpendicular à saída é desprezível. Essa é uma hipótese comum para reatores tubulares com um alto grau de convecção. A condição elimina a necessidade de especificar uma concentração ou um valor fixo para o fluxo na fronteira de saída. O símbolo n se refere ao vetor normal unitário orientado para fora. Na condição de parede, foi atribuída a nulidade do campo de velocidade, isto é, nos contornos, a espécie ozônio não “desliza”. As figuras 7 e 8 mostram as equações governantes e as condições de contorno para os modelos referentes aos respectivos experimentos com coluna e pilha de estéril de mineração de carvão, utilizando simetria axial. Para o experimento com pilha de estéril de mineração de urânio, a localização das saídas é alterada, já que nesse caso a pilha foi construída de maneira diferente, como será explicado posteriormente.

Figura 7 - Equações governantes e de contorno para o modelo que representa o experimento com coluna.



Fonte: Elaborada pelos autores.

Figura 8 - Equações governantes e de contorno para o modelo que representa o experimento com pilha de estéril de mineração de carvão.



Fonte: Elaborada pelos autores.

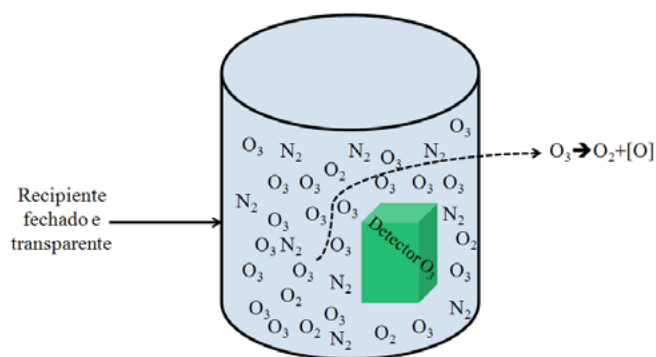
AUTODECOMPOSIÇÃO DO OZÔNIO

Neste capítulo, propõe-se um modelo de consumo de ozônio. Sabe-se que esse gás é altamente reativo e que existem inúmeras reações às quais ele pode estar associado. Foi avaliada pura-

mente a taxa de decréscimo do gás oxidante à medida que ela permeou o estéril. Assim, são considerados dois fatores responsáveis pela captura de ozônio, a saber: a autodecomposição e a reação entre ozônio e estéril. De fato, outros trabalhos trouxeram a consideração de que ocorrem reações em paralelo (HSU; MASTEN, 2001; KIM; CHOI, 2002; SHIN et al., 2004).

Para determinar a autodecomposição do ozônio em um reservatório fechado, foi inserido esse gás até uma concentração de $5,01 \times 10^{-5} \text{ mol.m}^{-3}$, que foi atribuída ao tempo zero. A dependência da concentração em função do tempo foi analisada, fazendo-se uma analogia ao reator do tipo batelada, como ilustra a figura 9.

Figura 9 - Representação do experimento realizado para determinação da taxa de autodecomposição do ozônio.



Fonte: Elaborada pelos autores.

Na figura acima, a reação química ilustrada é a mesma já representada pela equação 14. No entanto, essa representação pode não ser correta para descrever o decréscimo na concentração de ozônio, então uma consideração importante deve ser efetuada. De fato, esse oxidante se decompõe naturalmente em oxigênio, porém inúmeras substâncias podem sofrer a incidência desse gás, contribuindo para o seu consumo. Assim, a equação 14 pode ser entendida como:



Desse modo, neste estudo, entende-se por autodecomposição o conjunto de reações associadas à depleção do ozônio em fase gasosa, com aparente ausência de substâncias consumidoras desse gás.

EXPERIMENTO DE DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE E DA PERMEABILIDADE

A porosidade foi determinada por inserção de etanol na coluna para determinar o volume ocupado pelos espaços vazios. A permeabilidade da matriz porosa foi medida pelo método de pressão decrescente. Esse procedimento é possível conhecendo-se o decréscimo da pressão em função do tempo no interior de um recipiente de gás acoplado à amostra de estéril. À medida que a mistura ar/ozônio flui através da coluna, a pressão no interior do recipiente decresce. Um balanço é realizado na equação clássica de Darcy para o arranjo experimental da figura 10. A próxima seção descreverá o equacionamento para determinação da permeabilidade no experimento com coluna.

EQUACIONAMENTO PARA DETERMINAÇÃO DA PERMEABILIDADE

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

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

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

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

No caso do fluxo de gases no solo, e caso ele seja viscoso, a equação 16 será válida apenas se modificada para levar em conta a compressibilidade do gás.

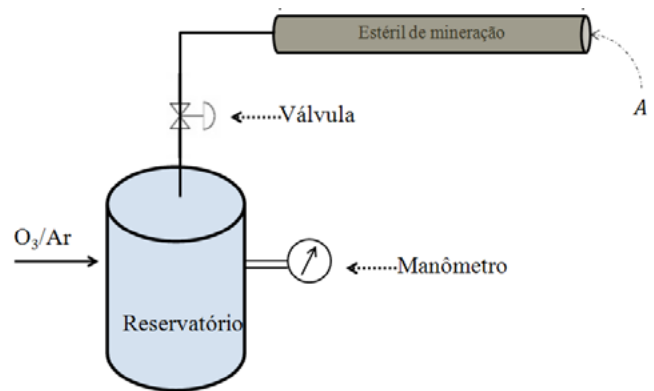
Para avaliar o efeito da compressibilidade, assume-se que a equação 16 é válida não somente para líquidos, mas também para gases. Entretanto, essa equação diferencial não pode ser integrada no caso de gases, como é feito no caso da água, uma vez que a velocidade superficial não é constante; além disso,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

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

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

A equação 17 é válida para fluxo de gases em solos com baixos gradientes de pressão. A permeabilidade da coluna à mistura ar-ozônio pode então ser determinada avaliando o decréscimo da pressão em função do tempo no interior de um recipiente com ar-ozônio acoplado à amostra de solo. À medida que o gás flui através da amostra, a pressão no interior do recipiente decresce. A figura 10 ilustra o esquema experimental utilizado.

Figura 10 - Representação do experimento realizado para determinação da permeabilidade.



Fonte: Elaborada pelos autores.

Ao se fazer um balanço de massa para determinar a vazão que flui do reservatório para a coluna, chega-se a equação 18:

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

em que $m_{gás}$ é a massa do gás, $V_{reservatório}$ é o volume do reservatório, T a temperatura, R_g a constante dos gases e t é o tempo. Igualando o primeiro termo da equação 18 ao Q_m da equação 17 e assumindo que a pressão na saída da coluna é igual à pressão atmosférica, estabelece-se:

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

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

RESULTADOS E DISCUSSÃO

AUTODECOMPOSIÇÃO DO OZÔNIO

A figura 11 ilustra a dependência da concentração de ozônio em função do tempo para o experimento que avaliou a cinética de decomposição do ozônio.

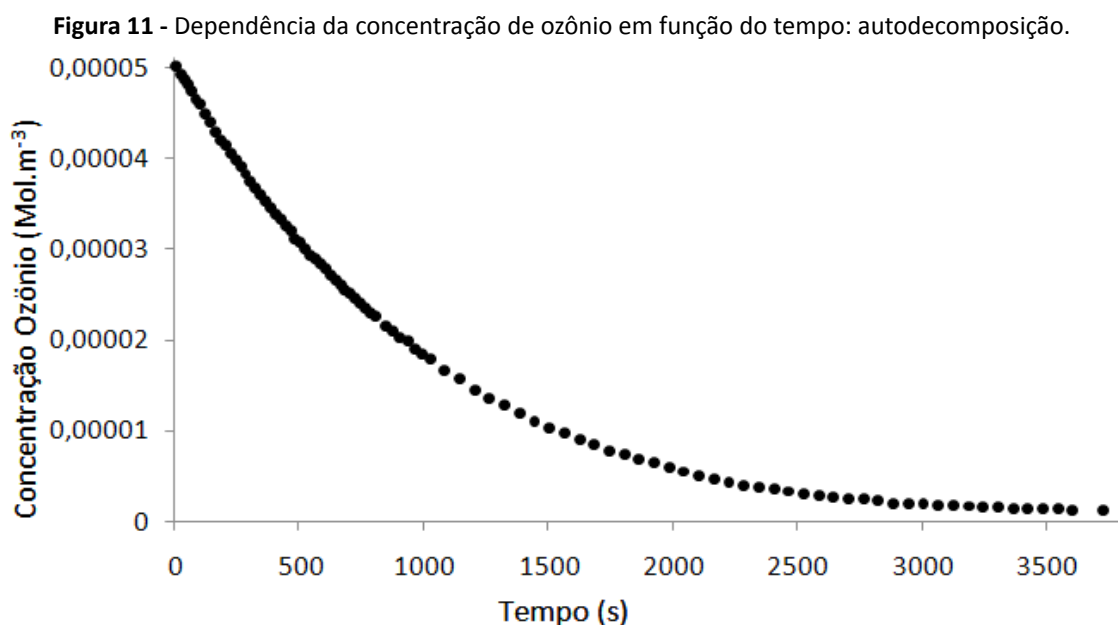
Percebe-se que o oxidante é instável naturalmente, como era esperado, tendo um tempo de existência no ar de aproximadamente 3.800 segundos. Obviamente, o ozônio, por ser altamente reativo, é consumido por diversos fatores, tais

como a umidade presente no ar, os componentes da parede do reservatório e outros efeitos catalíticos associados. No entanto, neste trabalho, essas contribuições para a degradação do ozônio não são particularizadas, sendo representadas por um único coeficiente cinético. Esse termo foi determinado utilizando-se a suposição de cinética irreversível de primeira ordem. De fato, esse é um método tradicional de avaliação da lei de velocidade (FOGLER, 2008) e estudos têm demonstrado que essa é uma aproximação válida para a autodecomposição do ozônio (HSU; MASTEN, 2001).

Ao fazer analogia a um reator batelada, no qual ocorre a reação genérica "A→B", como representado na equação 14, se a cinética for de primeira ordem, então a equação 20 é válida:

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

em que $[O_3]$ é a concentração de ozônio, t é o tempo e K_1 é a constante cinética de primeira ordem. A solução dessa equação diferencial impõe que:



Fonte: Elaborada pelos autores.

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

em que C_1 é uma constante de integração. Claramente, a equação 21 representa uma função de reta cuja constante cinética é o coeficiente angular e C_1 é o coeficiente linear. Portanto, a validade da cinética proposta pode ser visualizada na figura 12.

A linha vermelha representa a função ajustada para os dados experimentais (dependência de $\ln[O_3]$ com o tempo). Portanto, a proposta da lei cinética representada na equação 20 é adequada, sendo o valor de K_1 de $1,07 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Essa taxa de desaparecimento, atribuída à autodecomposição do ozônio, será utilizada nas próximas seções como um dos fatores contribuintes para sua degradação nos estéreis de mineração.

DETERMINAÇÃO DA PERMEABILIDADE DE COLUNAS PREENCHIDAS COM ESTÉRIL DE MINERAÇÃO E URÂNIO

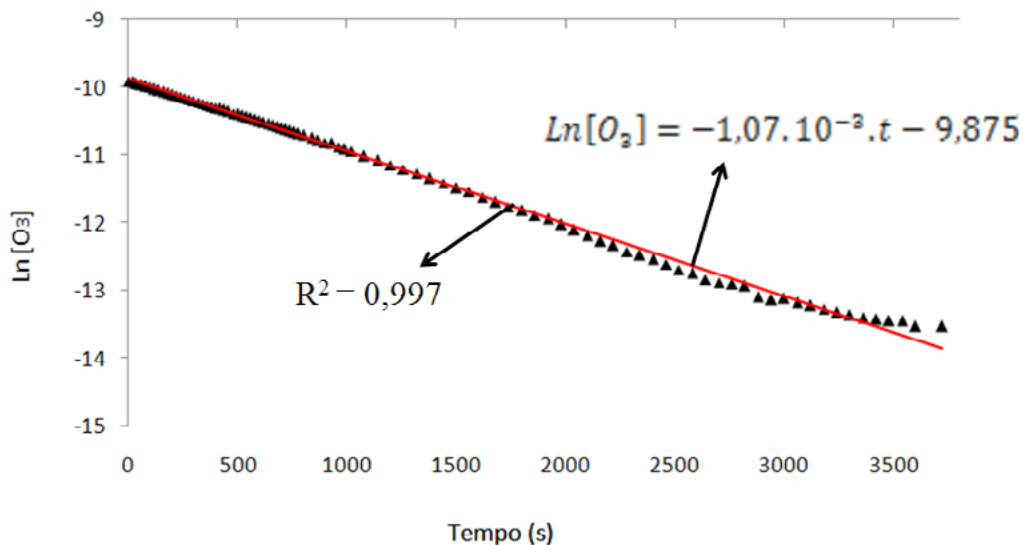
Diversas colunas foram avaliadas quanto à permeabilidade gasosa. Os resultados mostraram que essa propriedade pode estar ligada ao preparo da coluna, embora fosse esperado que o estéril de mineração de carvão tivesse menor permeabilidade se comparado ao estéril de Caldas, MG, pois o material advindo da mineração de urânio é visivelmente mais granular e composto por pedregulhos (figura 13), que aumentam a porosidade e, consequentemente, a facilidade de escoamento.

Figura 13 - Fotografia comparativa entre os estéreis da mineração de carvão (A) e urânio (B)



Fonte: Acervo dos autores.

Figura 12 - Dependência de $\ln[O_3]$ em função do tempo para avaliação da cinética proposta pela equação 20.



Fonte: Elaborada pelos autores.

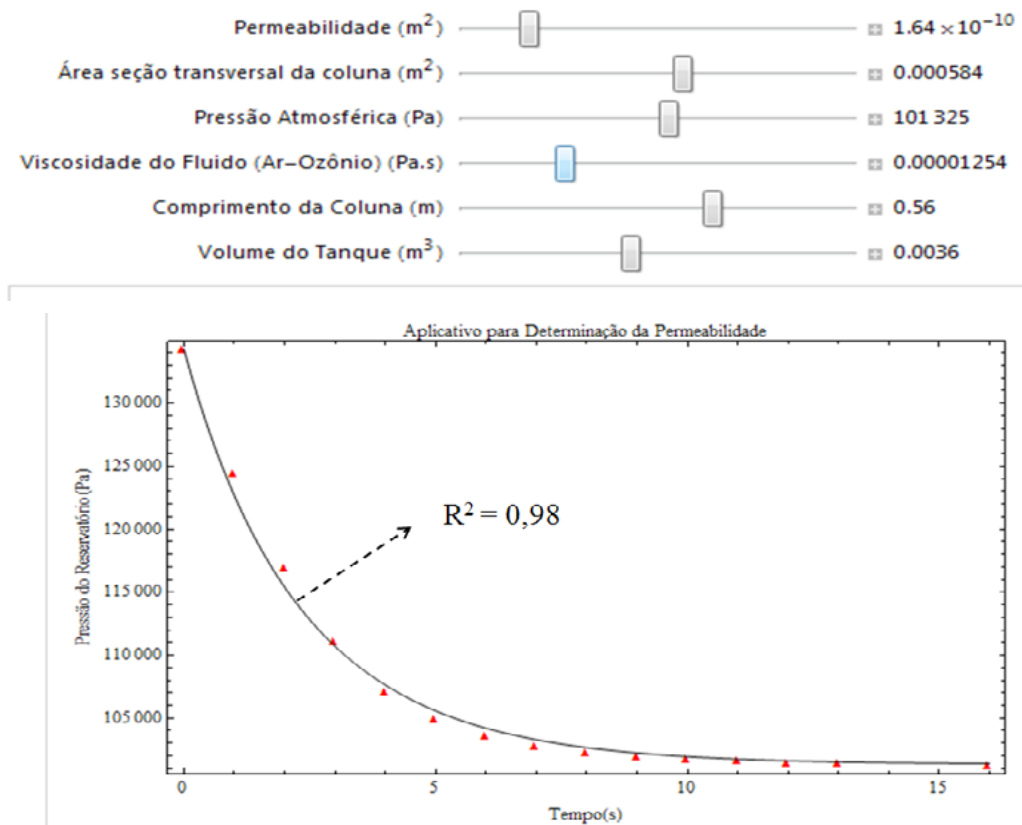
Como a rotina de determinação da permeabilidade é repetitiva, uma vez que consiste na troca do material da coluna apresentada na figura 4 e na reprodução do experimento já detalhado anteriormente, foi desenvolvido um aplicativo no *software Mathematica*®, onde a inserção dos pontos experimentais e demais termos da equação 19 proporciona a manipulação e a determinação da permeabilidade. A figura 14 ilustra a interface desse aplicativo. Os dados inseridos estão ajustados para o caso de a coluna estar preenchida com estéril de mineração de carvão.

A viscosidade do gás utilizada nessa simulação foi obtida com base na teoria de Chapman-Enskog (CREMASCO, 1998), tomando como único componente o Ar à temperatura

ambiente, uma vez que o ozônio foi considerado um soluto. Essa ferramenta computacional foi de grande contribuição, pois a manipulação da equação 19 foi enormemente facilitada, simplificando a obtenção do valor do coeficiente K_{perm} para as colunas testadas.

A tabela 4 indica a permeabilidade das colunas utilizadas.

Figura 14 - Aplicativo desenvolvido no *software Mathematica*®, para facilitação da determinação da permeabilidade em colunas



Fonte: Elaborada pelos autores.

Tabela 4 - Permeabilidade, porosidade e umidade das colunas utilizadas para validação experimental da modelagem matemática.

Material de preenchimento	Umidade (base seca)	Porosidade	Permeabilidade
Estéril Mineração Carvão	17%	0,20	$1,64 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$
Estéril Mineração Urânio	2,8%	0,26	$7,30 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$
Estéril Mineração Urânio	8,7%	0,25	$1,05 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$

Fonte: Elaborada pelos autores.

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

EXPERIMENTO COM COLUNA – ESTÉRIL DE MINERAÇÃO DE CARVÃO

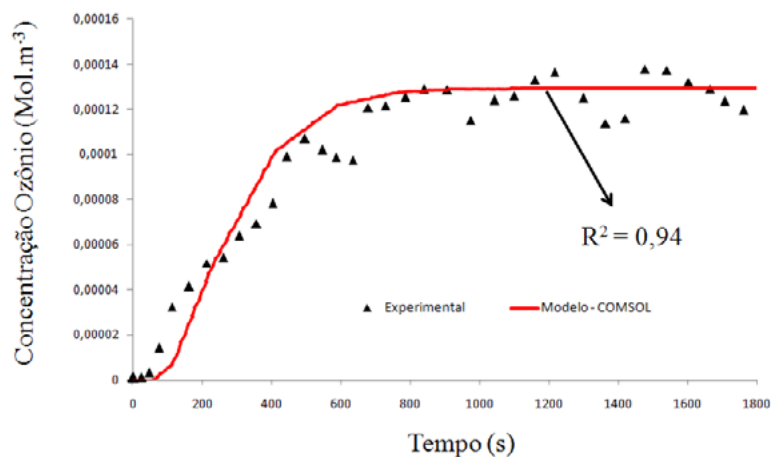
A tabela 5 apresenta os parâmetros de entrada para o modelo com coluna preenchida com estéril mineração de carvão.

O *software* COMSOL *Multiphysics*[®] resolve as equações numericamente pelo método de elementos finitos. Para a solução desse problema, foi gerada uma malha com 1.174 elementos triangulares. A figura 15 ilustra a dependência da concentração de ozônio em função do tempo na saída da coluna. O modelo desenvolvido mostrou 94% de concordância com os dados experimentais para o valor de $k_2 = 1,80 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}_{\text{estéril}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Tabela 5 - Dados gerais de entrada para o modelo da coluna preenchida com estéril de mineração de carvão.

Parâmetro	Valor
k_1 – Coeficiente cinético (equação 7) - Autodecomposição (s^{-1})	$1,07 \cdot 10^{-3}$
k_2 – Coeficiente cinético (equação 9) ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}_{\text{estéril}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$1,80 \cdot 10^{-6}$
m_e – Massa de estéril – (kg)	0,350
V – Volume da coluna – (m^3)	0,00034
D – Coeficiente de difusão ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$1 \cdot 10^{-9}$
ϵ – Porosidade- (adimensional)	0,20
K_{perm} – Permeabilidade – (m^2)	$1,64 \cdot 10^{-10}$
Concentração de ozônio na entrada ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)	0,00021
Pressão na Entrada (Pa)	150

Fonte: Elaborada pelos autores.

Figura 15 - Concentração de ozônio em função do tempo na saída da coluna.

Fonte: Elaborada pelos autores.

Observa-se que o ozônio leva aproximadamente 80 segundos para chegar ao fim da coluna. A diferença entre a concentração aplicada na entrada ($0,00021 \text{ mol.m}^{-3}$) e a verificada na saída indica que o ozônio é consumido à medida que se desloca na coluna. Esse comportamento é esperado, pois o estéril de mineração contém inúmeras substâncias atacáveis pelo ozônio. Para descrever isso, o modelo estabelecido com duas reações de primeira ordem se mostrou satisfatório. O intervalo de tempo simulado foi de 1.800 segundos, já que o ensaio para validar o modelo alcançou regime estacionário com estabilidade nesse período de tempo.

Percebe-se também uma oscilação periódica nos dados experimentais que pode estar relacionada às pequenas variações na vazão de ar comprimido, que afeta diretamente a concentração de ozônio na entrada da coluna. Esse experimento permitiu determinar o valor de K_2 . Esse valor, juntamente com o K_1 , é utilizado no modelo que descreve a pilha de estéril de mineração. A demanda de ozônio exercida pelo estéril não foi avaliada nesse caso, pois foi estabelecida sua ausência devido à

ozonização esporádica da mesma coluna anteriormente à realização do experimento.

EXPERIMENTO COM COLUNA – ESTÉRIL DE MINERAÇÃO DE URÂNIO

O dimensionamento da aplicação do ozônio está intimamente ligado às condições naturais e adversas que se pode encontrar em campo. Por essa razão, elegeu-se a umidade como uma variável que pode afetar drasticamente o consumo do oxidante. Desse modo, o coeficiente cinético inerente à equação 8 pode ser um indicativo da taxa de depleção do ozônio. A investigação se deu por análise do estéril submetido a dois valores de umidade, a saber: 2,8 e 8,7%. A tabela 6 ilustra os dados gerais de entrada para o modelo de coluna preenchida com estéril de mineração de urânio na umidade de 2,8%.

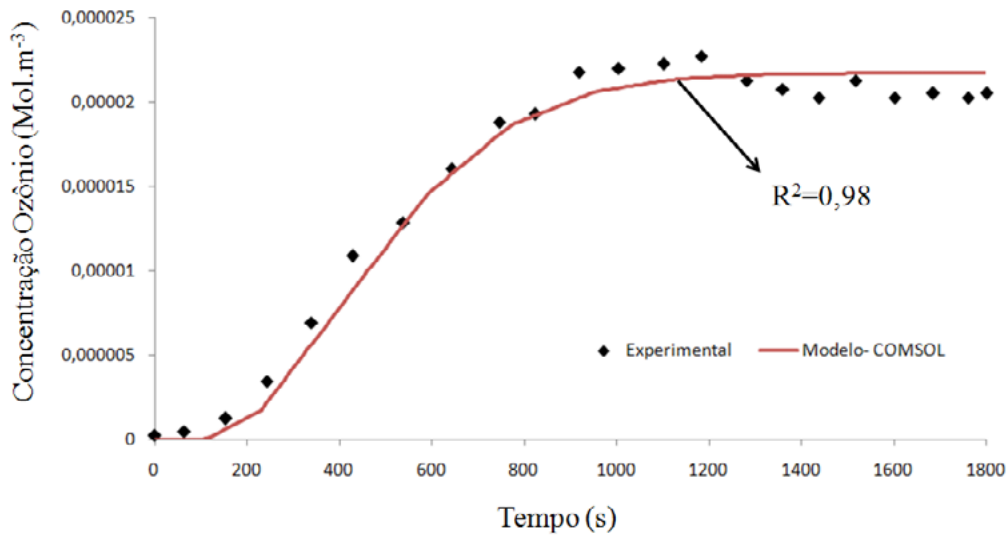
Tabela 6 - Dados gerais de entrada para o modelo de coluna preenchida com estéril de mineração de urânio na umidade de 2,8%.

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

Fonte: Elaborada pelos autores.

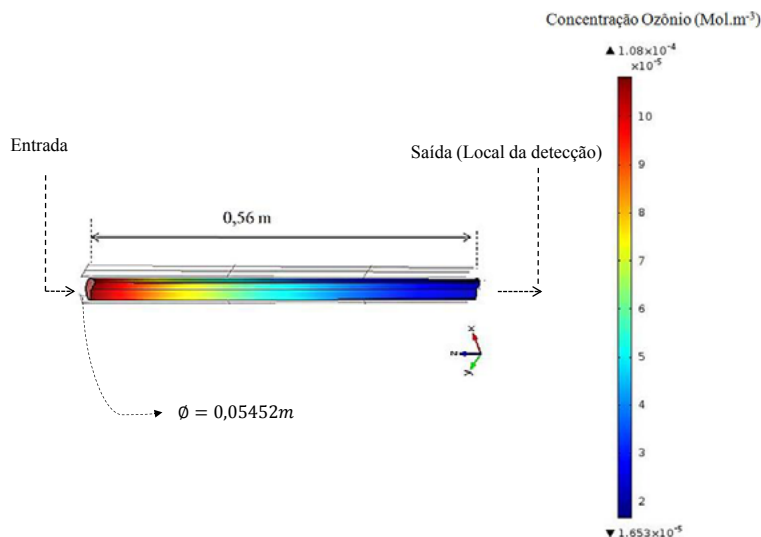
As figuras 16 e 17 ilustram, respectivamente, a concentração de ozônio em função do tempo na saída da coluna e a própria coluna no tempo 1.200 segundos, que foi o instante final da simulação.

Figura 16 - Concentração de ozônio em função do tempo na saída da coluna para umidade de 2,8%.



Fonte: Elaborada pelos autores.

Figura 17 - Perfil de concentração na coluna no instante final da simulação (1.200 segundos).



Fonte: Elaborada pelos autores.

O intervalo de tempo simulado foi menor se comparado ao praticado com estéril de mineração de carvão, pois o estado estacionário foi atingido mais cedo. Isso pode ser explicado pelo coeficiente cinético K_2 , que, nesse caso, foi 4% menor, fazendo com que o ozônio fosse consumido de maneira menos ávida pela coluna se comparado ao estéril proveniente de Criciúma, SC. O coeficiente $K_2 = 1,73 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}_{\text{estéril}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ foi estabelecido para essa coluna, com coeficiente de determinação de 0,98.

A figura 17 ilustra de modo colorido o perfil de concentração ao longo da coluna no instante final da simulação em que o estado estacionário

está estabelecido. Fica evidente a diferença entre a quantidade de ozônio inserida na entrada ($0,000108 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$) e a observada na saída, que é de aproximadamente $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$. Esse comportamento de consumo é esperado, pois inúmeras substâncias são atacáveis pelo ozônio e a coluna se transforma em um leito catalítico de reações de captura do oxidante. Nesse sentido, as duas cinéticas de primeira ordem satisfazem o problema.

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

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

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

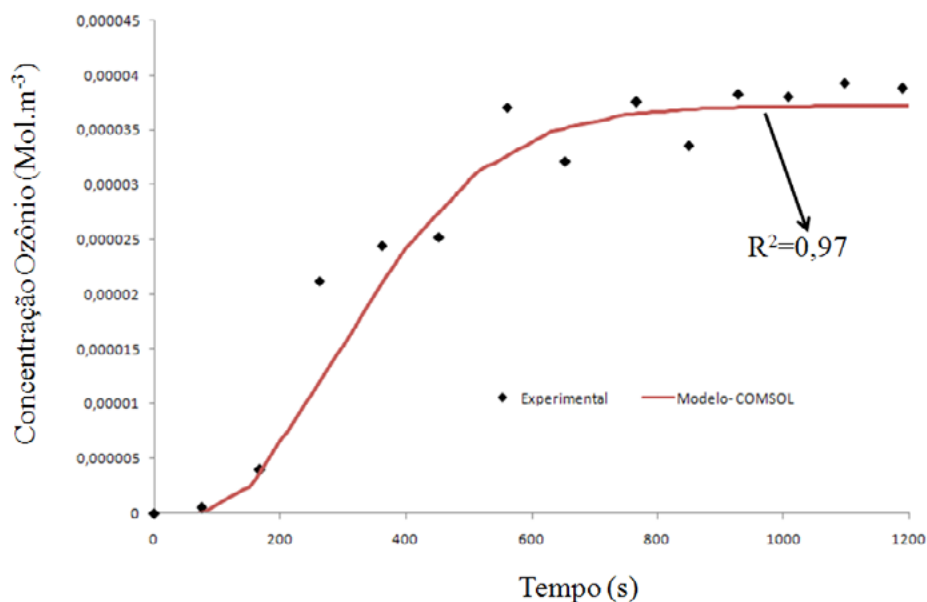
Fonte: Elaborada pelos autores.

Apesar de ser um experimento de pequena escala, a reprodutibilidade exata das condições entre as duas colunas analisadas é difícil. Por se tratar de um material natural, mesmo sendo realizados procedimentos idênticos no preparo da coluna, observam-se diferenças relativas ao escoamento do fluido, como é o caso da permeabilidade. Na coluna que possui maior umidade (8,7%) foi observada uma permeabilidade 1,4 vezes maior. Na realidade, o esperado seria o contrário, uma vez que a água bloqueia a zona vadosa, obstruindo a continuidade dos poros e causando maior dificuldade ao escoamento. No entanto, nesse caso, o preparo da coluna deve ter contribuído para o inverso. Com relação à simulação, isso não é problema, pois a permeabilidade é compilada juntamente com outros fatores apresentados na tabela 7, e o valor de K_2 não deve ser influenciado, uma vez que é contraposto o obtido para a concentração do ozônio via modelo numérico e os dados experimentais. A figura 18 ilustra a concentração de ozônio no fim da coluna para o caso de maior umidade. O perfil de

concentração ao longo da coluna não é ilustrado, pois é semelhante ao da figura 17.

O tempo de simulação foi de 1.200 segundos, que é idêntico ao apresentado na coluna de umidade 2,8%. Esse tempo se mostrou suficiente para representar o problema. Como nos outros casos, após a realização do procedimento de tentativa e erro, obteve-se K_2 , que teve o valor de $3,30 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{k} \cdot \text{g}_{\text{estéril}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ com coeficiente de determinação de 0,97. Esse coeficiente cinético é superior aproximadamente duas vezes ao obtido no caso de umidade menor, o que indica a forte aliança entre os dois fatores (umidade e K_2). A água contida no estéril contribui de fato para o consumo de ozônio, por inserir a fase líquida como potencial local de reação. Além disso, a umidade pode facilitar o mecanismo por radicais livres, cuja demanda de ozônio é nitidamente maior. Por essa razão, o coeficiente cinético escolhido para representar o experimento com pilha-piloto deve ser cuidadosamente determinado de acordo com as características do material no momento da avaliação.

Figura 18 - Concentração de ozônio em função do tempo na saída da coluna para umidade de 8,7%.



Fonte: Elaborada pelos autores.

Outra observação importante a ser destacada é que a ordem do coeficiente cinético K_2 para os experimentos com estéreis de mineração de carvão e urânio foi a mesma ($10^{-6} \text{m}^3 \cdot \text{kg}_{\text{estérel}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Os resultados próximos, independentes do recheio da coluna, indicam que a depleção do ozônio, apesar dos inúmeros mecanismos de consumo possíveis, pode ser representada por duas cinéticas de primeira ordem, como está proposto neste trabalho.

EXPERIMENTO COM PILHA-PILOTO DE ESTÉRIL DE MINERAÇÃO DE CARVÃO

Para avaliar a dispersão do ozônio em uma pilha de estéril de mineração de carvão, foi construída uma pilha-piloto próximo ao laboratório onde os equipamentos estavam disponíveis. A figura 19 mostra uma foto dessa construção experimental.

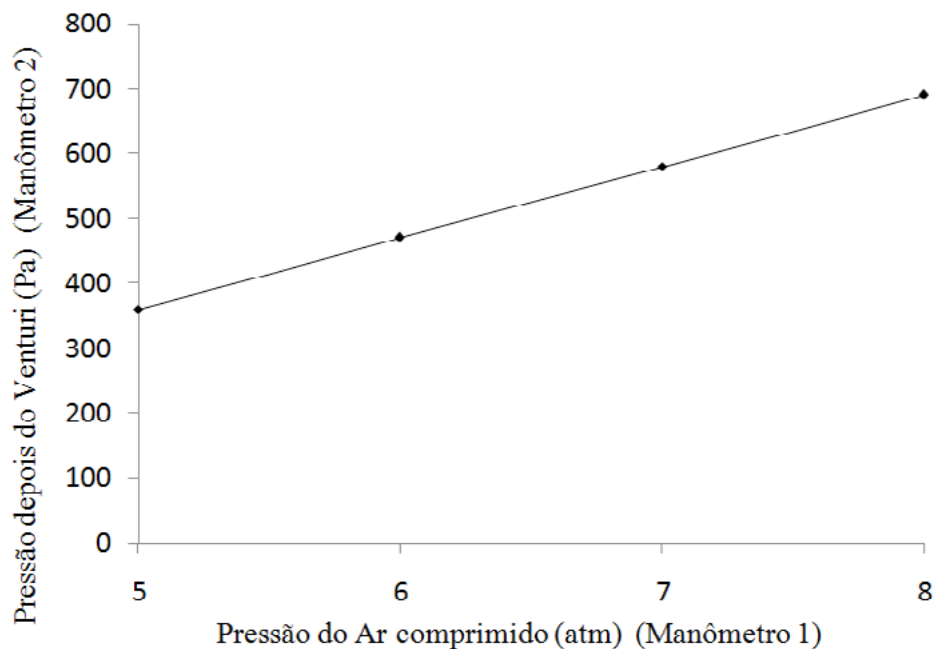
Figura 19 - Foto da pilha-piloto construída para avaliação do avanço do ozônio.



Fonte: Acervo dos autores (adaptação feita pelos autores).

Para realizar a simulação e a validação do modelo referente a essa pilha de estéril, foram utilizados os mesmos valores dos parâmetros do experimento com a coluna, à exceção de m_e e V , que foram determinados utilizando-se a massa específica do estéril ($1.400 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$), dadas as dimensões utilizadas para a construção do modelo. A pressão foi verificada na entrada da sonda e constatada a compatibilidade na figura 20.

Figura 20 - Comparação entre as pressões verificadas antes e após a passagem do ar comprimido pelo Venturi.



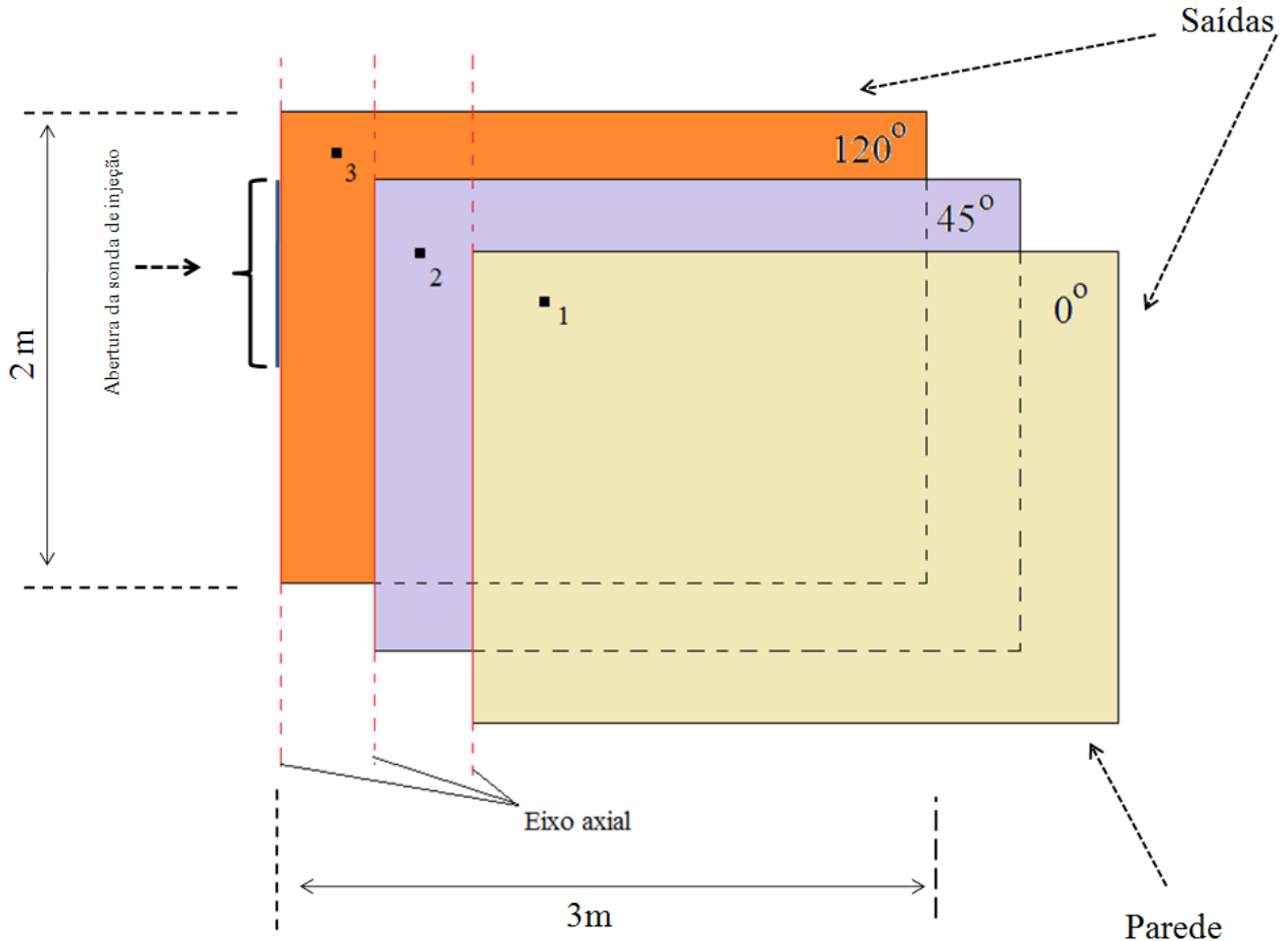
Fonte: Elaborada pelos autores.

Como era de se esperar, a diferença entre as pressões verificadas antes e depois do Venturi é grande. A figura 20 é importante porque mostra que a relação entre as pressões, na faixa utilizada, é linear. A diminuição da pressão do ar comprimido após a passagem pelo estreitamento do Venturi é da ordem de mil vezes. Isso contribui para que o alastramento do ozônio seja delimitado a pequenas faixas radiais em relação ao local de aplicação, como

será mostrado. O procedimento de leitura da concentração nos pontos indicados foi realizado com a pressão de ar comprimido em cinco atmosferas, o que corresponde a 360 Pascals na sonda.

A solução computacional desse problema envolveu a geração de uma malha com 23.175 elementos triangulares. O modelo foi construído utilizando-se simetria axial. A identificação dos contornos e o domínio serão apresentados na figura 21.

Figura 21 - Geometria criada para o modelo com identificação dos contornos e local de verificação de dados (pontos de detecção).



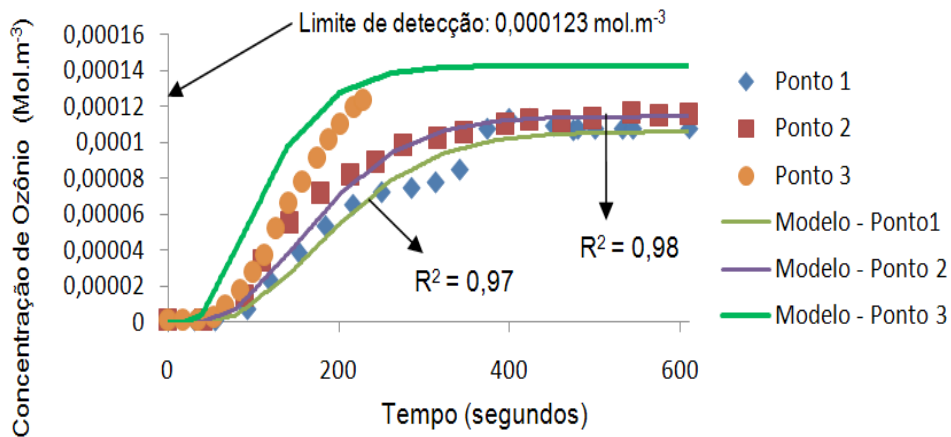
Fonte: Elaborada pelos autores.

A figura 22, a seguir, apresenta a evolução da concentração de ozônio em função do tempo para os três pontos onde o ozônio foi monitorado.

A concordância entre o modelo e os pontos experimentais nas curvas dos pontos localizados a 0,5 metros de distância da sonda de injeção foi satisfatória se comparada à dimensão do experimento. O ponto 3, localizado mais próximo da entrada, extrapolou o limite de detecção do sensor. Por essa

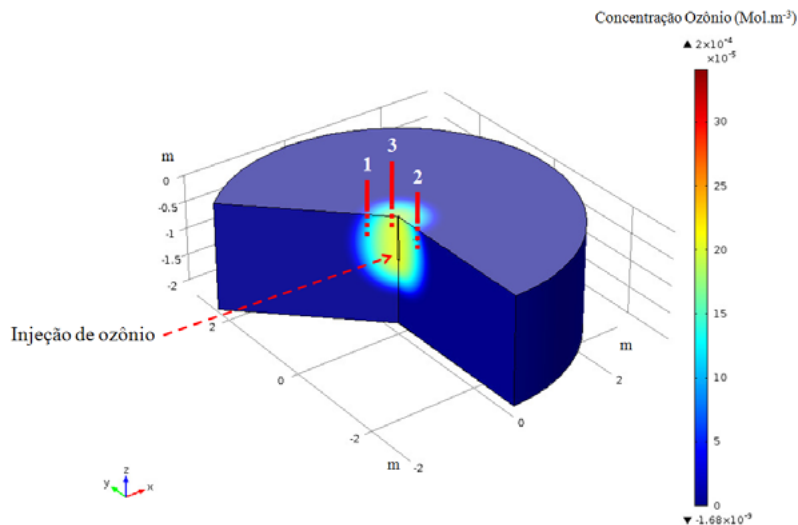
razão, não foram realizadas medidas mais próximas à sonda, já que a concentração tende a ser o valor da concentração de entrada. Dessa forma, a compatibilidade entre o modelo e os pontos 1 e 2 demonstra que a modelagem matemática está adequada à situação real. Nesse sentido, uma simulação numérica com parâmetros reais mostrou que o alcance desse gás fica limitado a uma pequena faixa radial, como ilustrado na figura 23.

Figura 22 - Concentração de ozônio em função do tempo nos pontos de detecção: Comparativo entre as medidas experimentais e o modelo.



Fonte: Elaborada pelos autores.

Figura 23 - Representação tridimensional do modelo de injeção de ozônio em uma pilha de estéril de mineração de carvão, decorridos 610 segundos.



Fonte: Elaborada pelos autores.

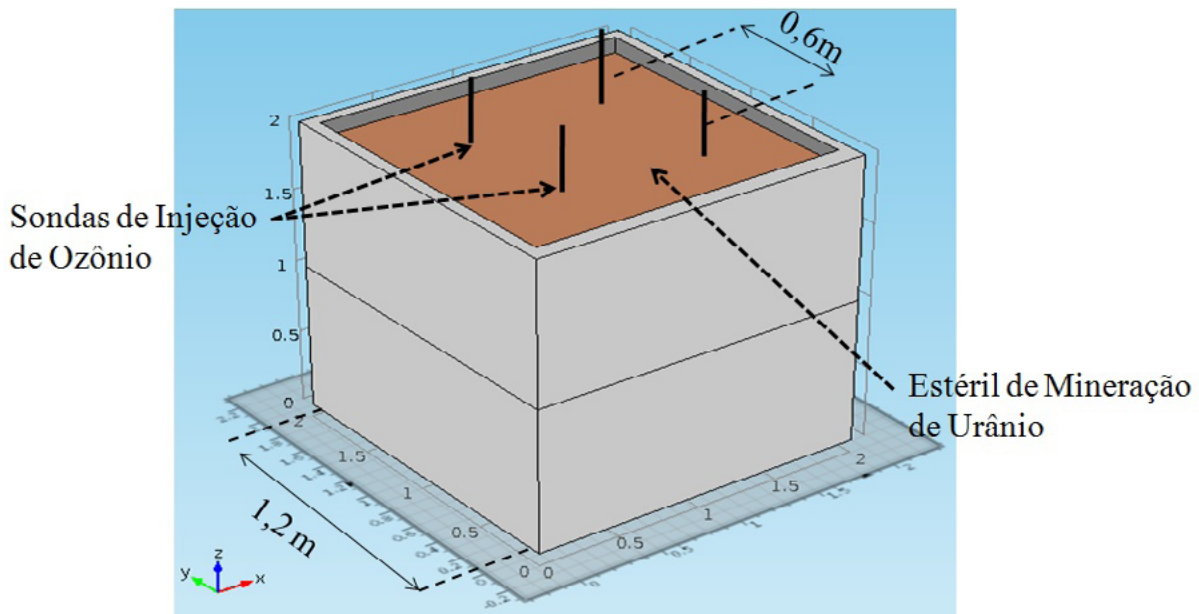
O espalhamento é uniforme em torno da sonda; desse modo, o ozônio tende a ascender pela região superior, próximo ao local de injeção. Isso sugere que se deve buscar uma ação impermeabilizante no topo, a fim de limitar a saída do gás por essa fronteira, tentando forçar seu avanço para as laterais, aumentando-se, assim, a região tratada. Essa simulação sugere que as sondas de injeção devam ser distribuídas de forma equidistante, com afastamento máximo de 0,5 metros. Esse modelo auxilia no planejamento da disposição de sondas, que será detalhado nas próximas seções.

PLANEJAMENTO DA PILHA-PILOTO DE ESTÉRIL DE MINERAÇÃO DE URÂNIO

Este estudo apresenta um contexto cujo foco principal é a degradação ambiental gerada pela

mineração de urânio em Caldas, MG. No entanto, alguns entraves referentes à segurança imposta, resultante da radiação do local, estabeleceram que o experimento com o material de Criciúma, SC, fosse realizado preliminarmente. Então o domínio da técnica de inserção de ozônio *in situ* foi um pré-requisito para o início do trabalho com o estéril radioativo. Por essa razão, os resultados da dispersão do ozônio no estéril de mineração de carvão balizaram a construção de uma pilha-piloto de outro material com propriedades diferentes, o estéril de mineração de urânio. Visivelmente, esse material tem características distintas em relação à permeação gasosa. Assim, devido a essa ordem cronológica e aos critérios observados anteriormente em relação ao material de Criciúma, SC, foi estabelecido um sistema de entrega de ozônio que será ilustrado nas figuras 24 e 25.

Figura 24 - Projeto da pilha-piloto de estéril de mineração de urânio para inserção de ozônio.



Fonte: Elaborada pelos autores.

Figura 25 - Foto da pilha-piloto de estéril de mineração de urânio, construída a partir do trabalho realizado com o estéril de mineração de carvão.



Fonte: Elaborada pelos autores.

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

EXPERIMENTO COM PILHA-PILOTO DE ESTÉRIL DE MINERAÇÃO DE URÂNIO

Para o experimento com a pilha-piloto de estéril de mineração de urânio, uma modificação no modelo se fez necessária, uma vez que as dimensões e condições de fronteira do experimento foram alteradas, como, por exemplo, a colocação de

paredes no entorno da pilha. A figura 26 apresenta a geometria/domínio desse sistema construído no *software COMSOL Multiphysics*[®].

Observa-se que nas paredes foi atribuída a condição de não deslizamento. Para reduzir o esforço computacional, foi considerada a simetria axial em “ $r=0$ ”, ou seja, a geometria do retângulo ilustrada na figura 26 corresponde a um cilindro (sólido de revolução). Essa atribuição pode ser realizada, pois o efeito alvo de observação ocorre longe da fronteira; desse modo, o cilindro não seria compatível com o paralelepípedo real da figura 26.

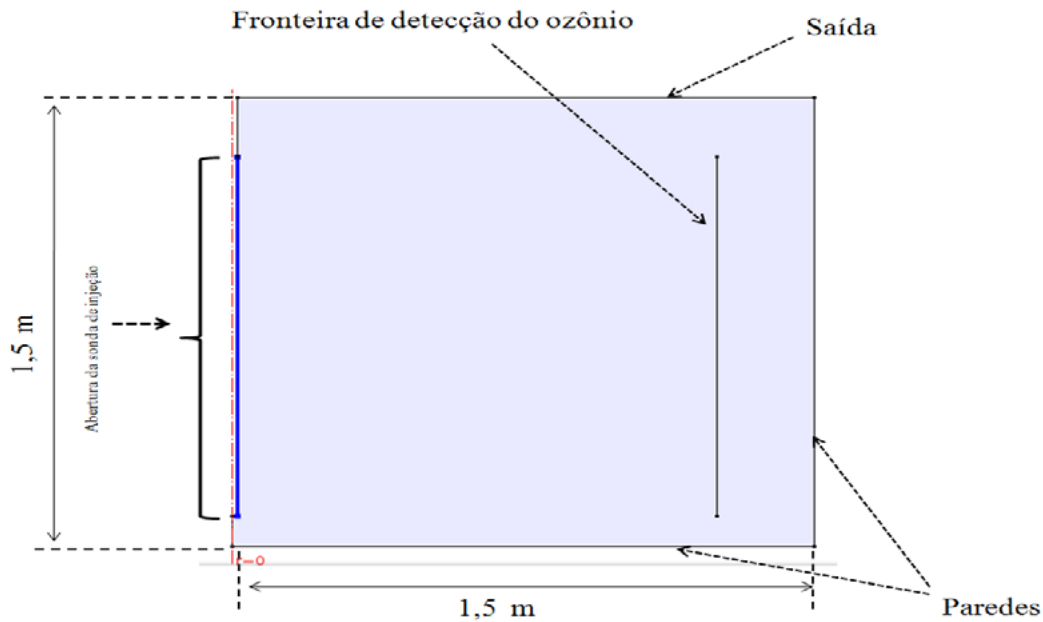
Como na prática a pressão de ar comprimido é variável, a pressão na zona de injeção também é modificável. Por essa razão, foi investigada a concentração de ozônio em função do tempo para quatro

pressões diferentes na linha de ar comprimido. À vista disso, uma nova conversão de pressões foi efetuada para determinar a pressão praticável na sonda e depois realizar a simulação numérica (tabela 8).

Essa relação de pressões se mostrou idêntica à ilustrada na figura 20. Na verdade, a pressão na sonda deveria depender do meio poroso, pois a

obstrução que causaria dificuldade ao escoamento gasoso é dependente da característica do estéril. No entanto, a diferença entre os materiais testados (estéreis de mineração de carvão e urânio) pouco influenciaram na pressão no contorno de entrada. A tabela 9 apresenta os demais parâmetros utilizados para a simulação computacional.

Figura 26 - Geometria criada para o modelo com identificação dos contornos e local de verificação de dados (Fronteira de detecção).



Fonte: Elaborada pelos autores.

Tabela 8 - Relação entre a pressão na rede de ar comprimido e a pressão resultante na sonda de injeção.

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

Fonte: Elaborada pelos autores.

Tabela 9 - Dados gerais de entrada para o modelo da pilha de estéril de mineração de urânio.

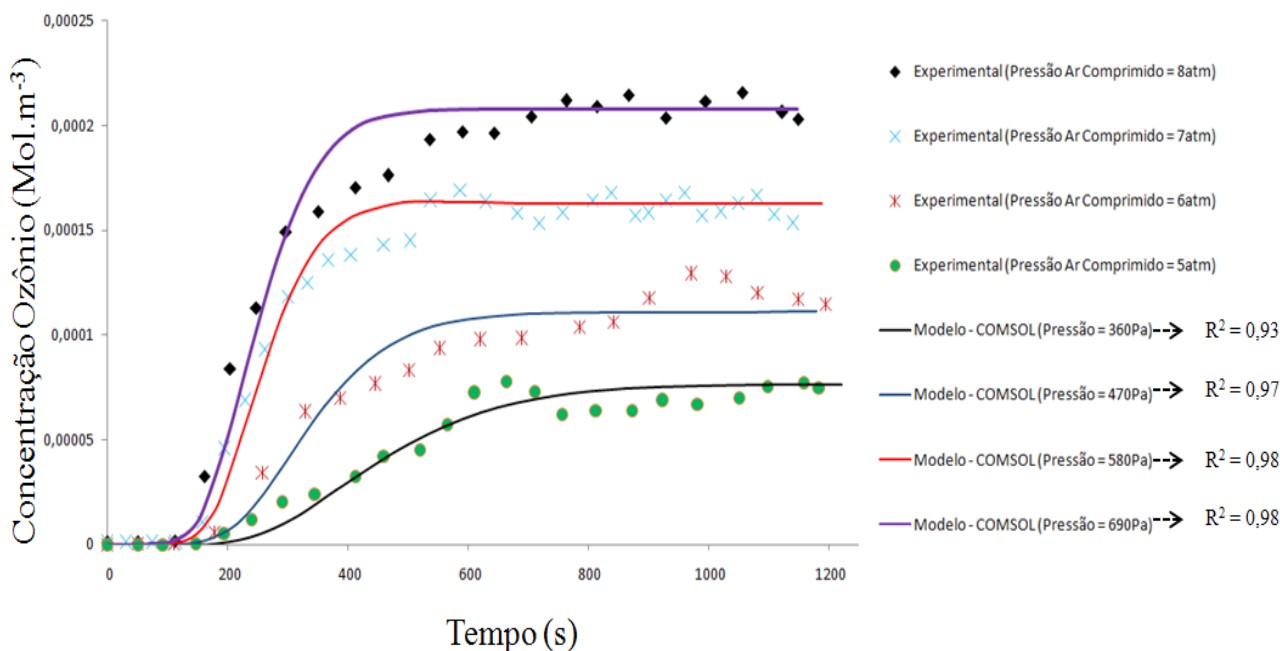
Parâmetro	Valor
k_1 – Coeficiente cinético (equação 7) - Autodecomposição (s^{-1})	$1,07 \cdot 10^{-3}$
k_2 – Coeficiente cinético (equação 9) ($m^3 \cdot kg_{estéril}^{-1} \cdot s^{-1}$)	$1,73 \cdot 10^{-6}$
m_e – Massa de estéril – (kg)	4.328
V – Volume da coluna – (m^3)	2,65
D – Coeficiente de difusão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

Fonte: Elaborada pelos autores.

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

A figura 27 apresenta a concentração de ozônio em função do tempo nos locais de detecção, indicados nas figuras 5 e 26, correspondentes às medidas experimentais e aos resultados de simulação, respectivamente.

Figura 27 - Concentração de ozônio em função do tempo na fronteira de detecção: Comparativo entre as medidas experimentais e o modelo.



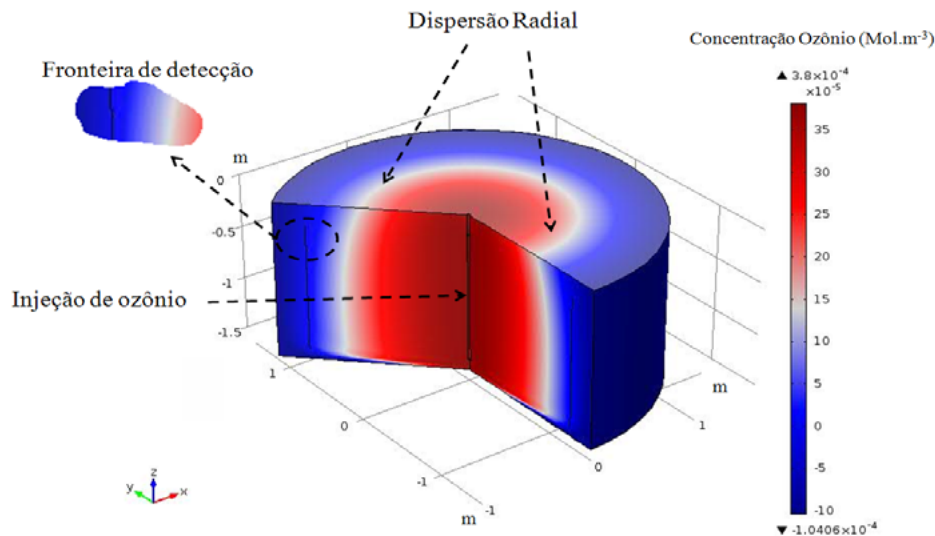
Fonte: Elaborada pelos autores.

A adequação do modelo proposto mediante os resultados experimentais pode ser considerada bastante satisfatória devido às inúmeras condições adversas que surgem na escala estudada, como, por exemplo, a umidade, a permeabilidade e a porosidade. Esses três fatores citados são contemplados no modelo matemático pelo coeficiente cinético (k_2), pela permeabilidade (K_{Perm}) e pela porosidade (ϵ), respectivamente. Como as variações climáticas e físicas afetam os parâmetros avaliados da dispersão do ozônio na subsuperfície, é de se esperar que as curvas ilustradas na figura 27 se modifiquem ao longo do tempo. Por essa razão, a calibração do modelo deve ser realizada rotineiramente. A observação da figura 27 permite mostrar a influência da pressão no avanço do ozônio na pilha de estéril. Claramente, um incremento na pressão do ar comprimido, que carrega o oxidante, faz com que ozônio em maior concentração se alastre em maiores dimensões radiais. É observado, nesse caso, que o incremento de 1,6 vezes na pressão faz com que, na mesma fronteira (1,25m de distância

da sonda), a concentração do gás seja aumentada quatro vezes. Isso é compreensível, pois a pressão está relacionada à velocidade com a qual o fluido escoar no meio poroso. Dessa forma, um aumento nessa força motriz torna o tempo de contato do oxidante com o estéril menor, provocando uma redução no consumo do ozônio e o aumento da sua concentração em maiores distâncias na pilha.

Este trabalho está intimamente ligado à inativação microbiológica de bacilos ferrooxidantes. Sendo assim, o conhecimento da concentração/distribuição do agente antimicrobiano no local de aplicação é de fundamental importância. Dessa forma, a contribuição deste estudo envolve o desenvolvimento de uma ferramenta computacional poderosa para auxiliar no projeto de um sistema de oxidação química *in situ*. Como não foi determinado o tempo de contato e a concentração do ozônio necessária para a eliminação microbiana, fica estabelecida a possibilidade de realizar estudos de simulação, como ilustrado na figura 28.

Figura 28 - Representação tridimensional do modelo de injeção de ozônio em uma pilha de estéril de mineração de urânio no tempo 1.200 segundos.

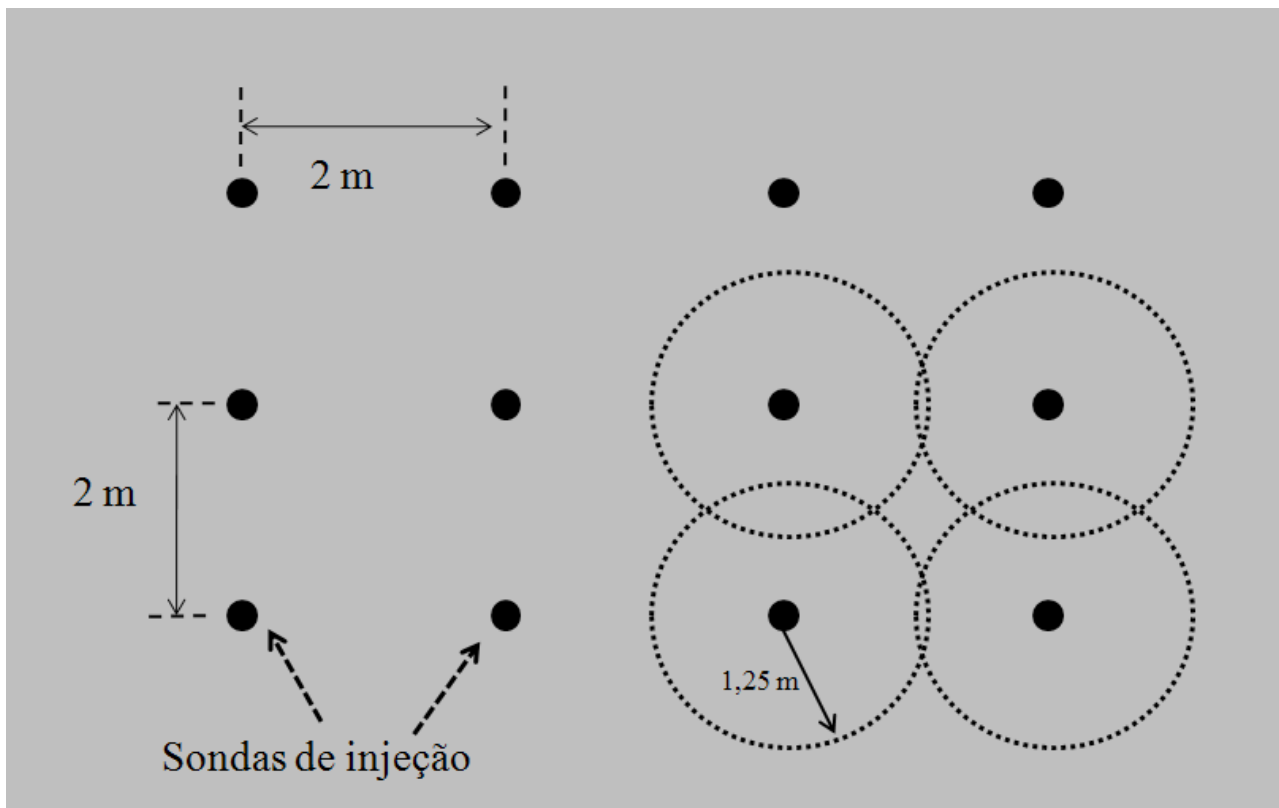


Fonte: Elaborada pelos autores.

Uma situação bastante comum é a variação da pressão do ar comprimido disponível, uma vez que o dispositivo de compressão pode sofrer severas alterações durante seu funcionamento. Outra situação poderia estar relacionada à ligação de sucessivas sondas de aplicação à mesma fonte de ar comprimido, atuando na redução da pressão efetivamente disponibilizada na subsuperfície da pilha. A simulação da figura 28 mostra o caso de a pressão na sonda ser de 360 Pascals, o que imprime a necessidade de o ar ser fornecido anteriormente ao Venturi com pressão da ordem de quatro

atmosferas. Essa é uma pressão relativamente fácil de se impor ao sistema, uma vez que compressores de ar atuam geralmente na faixa de 10 atm. Essa situação simulada oferece, visualmente, a determinação da distância entre sucessivas sondas para cobrir determinada área de interesse. Nesse caso, vê-se que como o processo já alcançou o regime permanente após 1200 segundos, o ozônio é disponibilizado em concentração relativamente elevada numa distância máxima de 1,25 metros. Assim, um esquema compatível com essa simulação pode ser visto na figura 29.

Figura 29 - Planejamento do espaçamento entre sondas supondo a disponibilização mínima de quatro atmosferas na linha de ar comprimido.

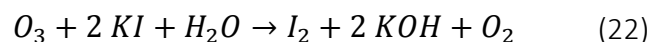


Fonte: Elaborada pelos autores.

Essa figura exemplifica a disposição das sondas numa visão superior planejada. Como nesse caso hipotético cada dispositivo de aplicação é capaz de fornecer ozônio em quantidade significativa a uma distância radial de 1,25 metros, tais sondas devem estar colocadas à máxima distância de dois metros entre si. Dessa maneira, a figura 29 mostra que apenas uma pequena área não estaria sendo contemplada pela presença de ozônio. No entanto, essa é a situação em que é suposta a menor pressão disponível de ar comprimido. Outro comentário importante é que o sistema de entrega com sonda de injeção é versátil, podendo ser alterada facilmente a disposição dos injetores para garantir a uniformidade da distribuição do oxidante na área a ser tratada.

O gráfico tridimensional apresentado na figura 28 mostra, ainda, uma grande quantidade de ozônio saindo pela parte superior da pilha, imediatamente depois do local de aplicação. Isso indica

que um bom artifício para aumentar o raio de ação do ozônio poderia ser a colocação de material impermeável sobre as pilhas de estéril. Dessa forma, ocorreria o aprisionamento do gás na subsuperfície, forçando o avanço lateral por convecção/difusão. A fuga de ozônio pela superfície vizinha à sonda pode ser visualizada qualitativamente, conforme se mostra a seguir. Nesse caso, o ozônio reage instantaneamente com o iodeto de potássio, formando o iodo, segundo a equação 22.



A característica mais marcante dessa reação é a formação da coloração marrom quando do contato entre os dois reagentes. Por essa razão, um tecido foi embebido numa solução de KI e disposto na parte superior da pilha-piloto testada, mas apenas uma sonda de aplicação foi ativada. O resultado desse experimento pode ser observado na figura 30.

Figura 30 - Fotografia do experimento qualitativo para investigar a dispersão do ozônio na pilha-piloto.



Fonte: Elaborada pelos autores.

Percebe-se, de forma clara, a ascensão do ozônio pela parte superior adjacente ao dispositivo de aplicação, sendo compatível com o que é mostrado na simulação numérica registrada na figura 28. Essa demonstração qualitativa serve para constatar a validade experimental do estudo proposto e ainda como ferramenta de análise grosseira da dispersão do ozônio na ausência de detectores.

CONCLUSÃO

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

Nesse sentido, a utilização de duas cinéticas de primeira ordem, aliada às equações de Brinkman, mostrou-se satisfatória para descrever esse fenômeno. A autodecomposição do ozônio e a cinética de interação desse gás com os estéreis puderam ser descritas adequadamente por meio dos modelos propostos. A utilização de colunas ainda facilitou a aquisição da permeabilidade e da porosidade. Nesse aspecto, o método utilizado para determinar a medida de permeação gasosa se mostrou adequado. Já a porosidade obtida por adição de etanol mostrou um valor semelhante entre as colunas produzidas para este estudo, indicando a reprodutibilidade do método de preenchimento das colunas.

O experimento com uma pilha-piloto de estéril de mineração de carvão balizou a construção de um experimento com o estéril de mineração de urânio, utilizado para investigar a questão “microbiologia *versus* ozônio”. A avaliação do avanço

do ozônio na pilha construída com estéril do município de Caldas (MG) mostrou alta correlação com o modelo proposto, sendo que a pressão no contorno de entrada exibiu grande influência na dispersão radial do ozônio.

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

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

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

Este estudo forneceu uma ferramenta de previsão do alastramento do ozônio na subsuperfície. Estudos paralelos mostram em seus resultados grande influência do ozônio nos estéreis de mineração com relação à geração da drenagem ácida. No entanto, os resultados não são conclusivos com relação ao benefício da inserção desse gás nos estéreis. Por exemplo: quanto ao estéril advindo da mineração de carvão, os resultados indicaram um incremento na geração da drenagem ácida se comparado ao processo natural. Por outro lado, observou-se uma significativa eliminação microbiológica no material. O tratamento com ozônio é, portanto, altamente dependente da dose aplicada. Assim sendo, o presente estudo contribui para o desenvolvimento de uma metodologia para a determinação das condições ideais de aplicação do ozônio

que resultem na mais alta inativação microbiológica, sem influenciar no processo de oxidação dos minerais sulfetados.

REFERÊNCIAS

- APELLO, C. A. J.; POSTMA, D. **Geochemistry, Groundwater and Pollution**. Rotterdam: Balkema, 1994.
- BALL, B. C. Pore characteristics of soils from two cultivation experiments as shown by gas diffusivities and air permeabilities and air filled porosities. **Journal of Soil Science**, n. 32, p. 483-498, 1981.
- BLACKWELL, P. S. et al. The use of air filled porosity and intrinsic permeability to characterize structure of macropore space and saturated hydraulic conductivity of clay soils. **Journal of Soil Science**, n. 41, p. 215-228, 1990.
- CLAYTON, W. S. Ozone and contaminant transport during in-situ ozonation. In: WICKRAMANAYAKE, G. B.; HINCHEE, R. E. (Eds.). **Physical, Chemical and Thermal Technologies**. Columbus: Battelle Press, 1998b., p. 389-395.
- COREY, A. T. Air permeability. In: KLUTE, A. **Methods of soil analysis: physical and mineralogical methods**. 2. ed. Madison: American Society of Agronomy, 1986, p. 1121-1136.
- CREMASCO, M. A. **Fundamentos de transferência de massa**. Campinas: UNICAMP, 1998, 741 p.
- 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. 121 f. Dissertação (Mestrado). Escola de Minas - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2005.
- FISH, A. N.; KOPI, A. J. The use of a simple field air permeability as a rapid indicator of functional soil pore space. **Geoderma**, n. 63, p. 255-264, 1994.
- FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 892 p.
- GROENEVELT, P. H.; KAY, B. D.; GRANT, C. D. Physical assessment of soil with respect to rooting potential. **Geoderma**, n. 34, p. 101-114, 1984.
- HEIDERSCHIEDT, J. L. et al. Principles of ISCO related subsurface transport and modeling. In: SIEGRIST, R. L.; CRIMI, M.; SIMPKIN, T. J. **In situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation**. New York: Springer-Verlag, 2011, p. 233-283.
- HSU, I-Y.; MASTEN, S. J. Modeling transport of gaseous ozone in unsaturated soils. **J. Environ Eng.**, v. 127, p. 546-554, jun. 2001.
- HUTCHINSON, I. P. G.; ELLISON, R. D. **Mine Waste Management**. Boca Raton, USA: Lewis Publishers, 1992.
- IVERSEN, B. V. et al. Air and water permeability in differently textured soils at two measurement scales. **Journal of Soil Science**, n. 166, p. 643-659, 2001b.
- KAWAMOTO, K. et al. Gas transport parameters in the vadose zone: gas diffusivity in field and lysimeter soil profiles. **Vadose Zone J.**, n. 5, p. 1194-1204, 2006.
- KIM, J.; CHOI, H. Modeling *in situ* ozonation for the remediation of nonvolatile pah contaminated unsaturated soils. **Journal of Contaminant Hydrology**, n. 5, p. 261-285, 2002.
- KIRKHAM, D. Field method for determination of air permeability of soil in its undisturbed state. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.**, n. 11, p. 93-99, 1946.
- LE BARS, M.; WORSTER, M. G. Interfacial conditions between a pure fluid and a porous medium: implications for binary alloy solidification. **J. of Fluid Mechanics**, n. 550, p. 149-173, 2006.
- LI, H.; JIAO, J. J.; LUK, M. A falling-pressure method for measuring air permeability of asphalt in laboratory. **J. Hydrol.**, n. 286, p. 69-77, 2004.
- MCKENZIE, B. M.; DEXTER, A. R. Methods for studying the permeability of individual soil aggregates. **J. Agric. Eng. Res.**, n. 65, p. 23-28, 1996.

- MENDONÇA, R. M. G.; SOARES, P. S. M.; HUYSSSTEEN, E. V. Algumas considerações sobre os mecanismos de geração de drenagem ácida de rochas e medidas mitigadoras. **Proceedings VI Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology**, Rio de Janeiro, Brasil, vol. 3, p. 382-386, maio. 2001.
- MOLDRUP, P. et al. Modelling diffusion and reaction in soils: VIII. Gas diffusion predicted from single-potential diffusivity or permeability measurements. **Soil Sci.**, n. 164, p. 75-81, 1999.
- MURTA, F. C. **Ensaio de colunas para a avaliação de remediação passiva de drenagem ácida na mina Osamu Utsumi (INB), Caldas/MG**. 2005. 127 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2005.
- NORDSTROM, D. K. Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals in acid sulphate weathering. **Soil Sci. Soc. Amer.**, n. 10, 1982.
- PASTORE, E. L.; MIOTO, J. A. Impactos ambientais em mineração com ênfase à drenagem mineira ácida e transporte de contaminantes. **Revista Solos e Rochas**, São Paulo, n. 23, p. 33-53, 2000.
- POLING, B. E. et al. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 8. ed. New-York: McGraw-Hill, 2008, p. 1-517.
- POULSEN, T. G. et al. Effects of vapor extraction on contaminant flux to atmosphere and ground water. **J. Environ. Eng.**, n. 122, p. 700-706, 1996.
- RITCHIE, A. I. M. Sulfide oxidation mechanisms: controls and rates of oxygen transport. In: JAMBOR, J. L.; BLOWES, D. W. (Eds.). **MAC Short Course Handbook**, v. 22, Waterloo, Ontario, 1994, p. 201-246.
- ROBERTSON, W. D. Sulfide oxidation mechanisms: controls and rates of oxygen transport. In: JAMBOR, J. L.; BLOWES, D. W. (Eds.). **MAC Short Course Handbook on the Environmental Geochemistry of Sulfide Mine Wastes**. Vol. 22. Waterloo, Ontario: [s.n.], 1994, p. 163-184.
- RODRIGUES, J. A. **Drenagem do Bota-Fora 4 (Mina de Urânio de Caldas): Aspectos Hidroquímicos e Hidrogeológicos**. 2001. 270 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2001.
- ROSEBERG, R. J.; McCOY, E. L. Measurement of soil macropore air permeability. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, n. 54, p. 969-974, 1990.
- SENGUPTA, M. Environmental impacts of mining – monitoring, restoration, and control. **Lewis Publishers**, v. 1, p. 167-259, 1993.
- SHIN, W-T. et al. Kinetics of soil ozonation: An experimental and numerical investigation. **J Contam Hydrol**, n. 72, p. 227-243, 2004.
- SHINA, W-T. et al. Kinetics of soil ozonation: an experimental and numerical investigation. **Journal of Contaminant Hydrology**, n. 72, p. 227-243, ago. 2004.
- SILVA, A. P. et al. Determinação da permeabilidade ao ar em amostras indeformadas de solo pelo método da pressão decrescente. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, p. 1535-1545, 2009.
- SINGER, P. C.; STUMM, W. Acid mine drainage: the rate determining step. **Science**, n. 167, p. 1121-1123, 1970.
- SUNG, M.; HUANG, C. P. *In situ* removal of 2-chlorophenol from unsaturated soils by ozonation. **Environ Sci Technol**, n. 36, p. 2911-2918, 2002.
- SWEENEY, D. W. et al. Crop and soil response to wheel-track compaction of a claypan soil. **Agron. J.**, n. 98, p. 637-643, 2006.
- TEIXEIRA, C. M. et al. Aplicação de técnicas eletroquímicas no estudo da dissolução oxidativa da Covelita (Cus) por *thiobacillus ferrooxidans*. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 20-26, 2002.
- TULI, A. et al. Comparison of air and water permeability between disturbed and undisturbed soils. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, n. 69, p. 1361-1371, 2005.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY -

USEPA. **Chemical oxidation in:** how to evaluate alternative cleanup technologies for underground storage tank sites: a guide for corrective action plan reviewers. Washington D.C.: USEPA, 2004.

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

VOGELER, I. et al. Soil assessment of apple orchards under conventional and organic management. **Aust. J. Soil. Res.**, n. 44, p. 745-752, 2006.

WELLS, T. et al. The indirect estimation of saturated hydraulic conductivity of soils, using measurements of gas permeability. I. Laboratory testing with dry granular soils. **Aust. J. Soil Res.**, n. 44, p. 719- 725, 2006.

WHELAN, B. M. et al. An instrument for the in situ characterization of soil structural stability based on the relative intrinsic permeabilities to air and water. **Geoderma**, n. 65, p. 209-222, 1995.

PAPEL DOS MICRORGANISMOS NA FORMAÇÃO E TRATAMENTO DE DRENAGEM ÁCIDA

Elidio Angioletto, Thauan Gomes, Everton Angioletto, Willian Acordi Cardoso, Ana Carolina Feltrin, Frederico A. Lage Filho e Maria Eugenia Guimenez Boscov

INTRODUÇÃO

Na indústria de mineração, a produção de Drenagem Ácida de Mina (DAM), que é o resultado do contato do oxigênio do ar e da água com os rejeitos e estéreis ou do contato da água presente nas galerias com os minerais que as constituem, pode ser considerada um dos maiores problemas da mineração e um dos maiores impactos no meio ambiente (GARCÍA-LORENZO et al., 2015; CRUNDWELL, 2003). Há bastante tempo que se observou que a DAM é altamente prejudicial ao meio ambiente e a toda a sociedade. Os processos químicos e biológicos que ocorrem podem ser os indutores de uma série de reações de oxidação dos compostos sulfurosos, iniciadas com minerais sulfetados, tais como a pirita (FeS_2). Normalmente, o produto final dessa série de reações químicas e biológicas é o ácido sulfúrico.

Ao longo do tempo, diversos estudos foram realizados com o objetivo de mitigar ou tentar evitar a formação de DAM. Nesse contexto, foram estudados os mecanismos de oxidação e a forma de evitá-los ou minimizá-los (YOUNGER; COULTON; FROGGATT, 2005; POZO-ANTONIO et al., 2014).

Apesar de amplamente estudada, a oxidação de sulfetos é bastante complexa e seus efeitos variam muito conforme as condições ambientais. Assim, para que se possa minimizar a geração de

DAM e realizar o seu gerenciamento adequado, é necessária a compreensão de vários processos e das variações cinéticas que controlam a oxidação dos sulfetos.

É sabido que a maioria dos processos de oxidação que ocorrem em ambientes naturais produzem alterações nas propriedades ácido-base e, em geral, tendem a aumentar a acidez (SAARINEN et al., 2013); por isso, entender o papel de cada variável nesse contexto todo também ajuda a pensar em possíveis saídas para que se minimize o problema da DAM.

Para se ter uma ideia geral das diversas etapas que resultam na formação da DAM, serão enumeradas, a seguir, as diferentes fases que dão origem à degradação da qualidade da água pela introdução de metais pesados solubilizados (POZO-ANTONIO et al., 2014). A figura 1 também mostrará, esquematicamente, os diversos minerais que podem fazer parte da formação da DAM.

A DAM é formada quando minerais contendo sulfetos de metais, como os sulfetos de ferro – pirita (FeS_2), calcopirita (CuFeS_2), pirotita (FeS), arsenopirita (FeAsS) e entlandita (FeNiS) – são expostos à água e ao oxigênio. A oxidação espontânea desses e de outros sulfetos presentes nas rochas, que são mineradas, resulta na geração de soluções ácidas, com a presença de diversos metais em larga faixa de concentração.

Apesar de uma vasta gama de diferentes propriedades físico-químicas contribuir para a formação de DAM (temperatura e composição química

ca da solução, dentre outras), taxas de dissolução dos sulfetos que compõem os minerais e a acidez do efluente líquido resultante são determinadas pela composição do material da rocha-mãe e pela sua granulometria (BAKER; BANFIELD, 2003). Na maior parte dos locais onde ocorre a DAM, a pirita é o mineral predominante (SKOUSEN; SEXSTONE; ZIEMKIEWICZ, 2000).

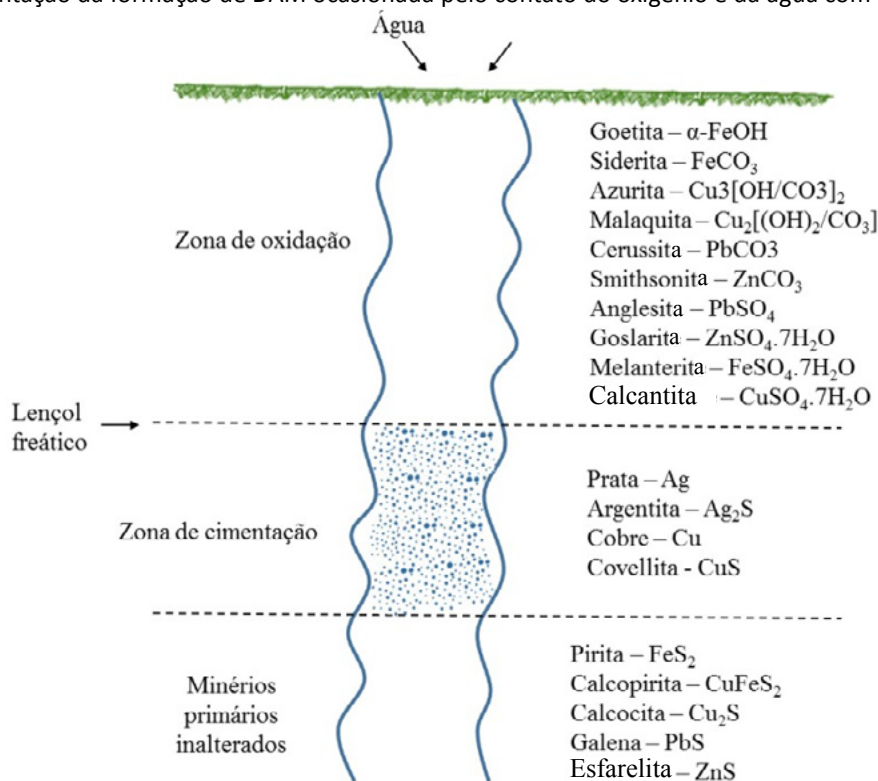
A formação da DAM segue várias etapas. Nesse sentido, vários aspectos podem ser apontados:

- a) A pirita oxidará quando entrar em contato com o oxigênio presente na atmosfera, ou com aquele dissolvido na água quando a mineração estiver ativa, ou, posteriormente, quando a água preencher as galerias em caso de minas já descomissionadas. Essa

oxidação poderá acontecer em pilhas de rejeitos ou em depósitos de estéreis em botaforas;

- b) Posteriormente a essa oxidação inicial, desencadeia-se a oxidação dos compostos sulfurosos restantes, que apresentam cinética de oxidação mais lenta do que a pirita.
- c) Nesse balanço geral, entra a lixiviação de minerais, como as argilas, os carbonatos e os feldspatos das rochas hospedeiras, devido à ação das águas ácidas formadas. Deve ser incluída também a adição de compostos neutralizantes no processamento dos minerais. Na figura 1, está representada a formação de DAM a partir da oxidação com o oxigênio e com a água.

Figura 1 – Representação da formação de DAM ocasionada pelo contato do oxigênio e da água com diferentes minerais.



Fonte: Adaptada de NÄVEKE (1986).

d) Como resultado e quando a termodinâmica for favorável, ocorrerá a deposição dos íons dissolvidos, como os sulfatos de magnésio, o cálcio, a melanterita (ferro), a jarosita (ferro e potássio), a alunita (de sódio), entre outros. Quando a água pura entra em contato com esses sulfatos, eles podem ser redissolvidos, pois são modificadas drasticamente as condições de pH e os sais que eram insolúveis passam a ser solúveis. Dessa forma, a água, que era pura e que podia ser utilizada para diversas finalidades, rapidamente se torna contaminada, ficando impossibilitado o seu uso. No final do processo, a drenagem ácida de mineração normalmente apresenta uma elevada concentração de sulfatos, cátions alcalinos e metais pesados e de transição, os quais dificultam enormemente o seu tratamento. A figura 2 apresentará a DAM formada pela

lixiviação de uma pilha de rejeito de carvão mineral.

Quando o assunto é a oxidação de sulfetos metálicos, observa-se que o processo é bastante complexo e que várias etapas e várias reações ocorrem de forma concomitante. Assim, a oxirredução, a hidrólise, a formação de complexos iônicos, a solução, a precipitação etc. ocorrem simultaneamente em busca de equilíbrio termodinâmico e buscam minimizar a energia potencial. Essas reações estão na formação de complexos hidratados de metais, na formação de alguns óxidos, bem como na formação de diversos íons, ânions e sulfatos de elevada acidez. Além disso, algumas condições favorecem a produção de ácidos, como quando a pirita se apresenta com uma fina granulometria – ela é influenciada pela temperatura, pela porosidade, pela difusão do oxigênio, pela umidade e também pelos aspectos hidrogeológicos do local.

Figura 2 - Drenagem ácida formada pelo contato do ar e da água com o rejeito de carvão mineral.



Fonte: Acervo dos autores.

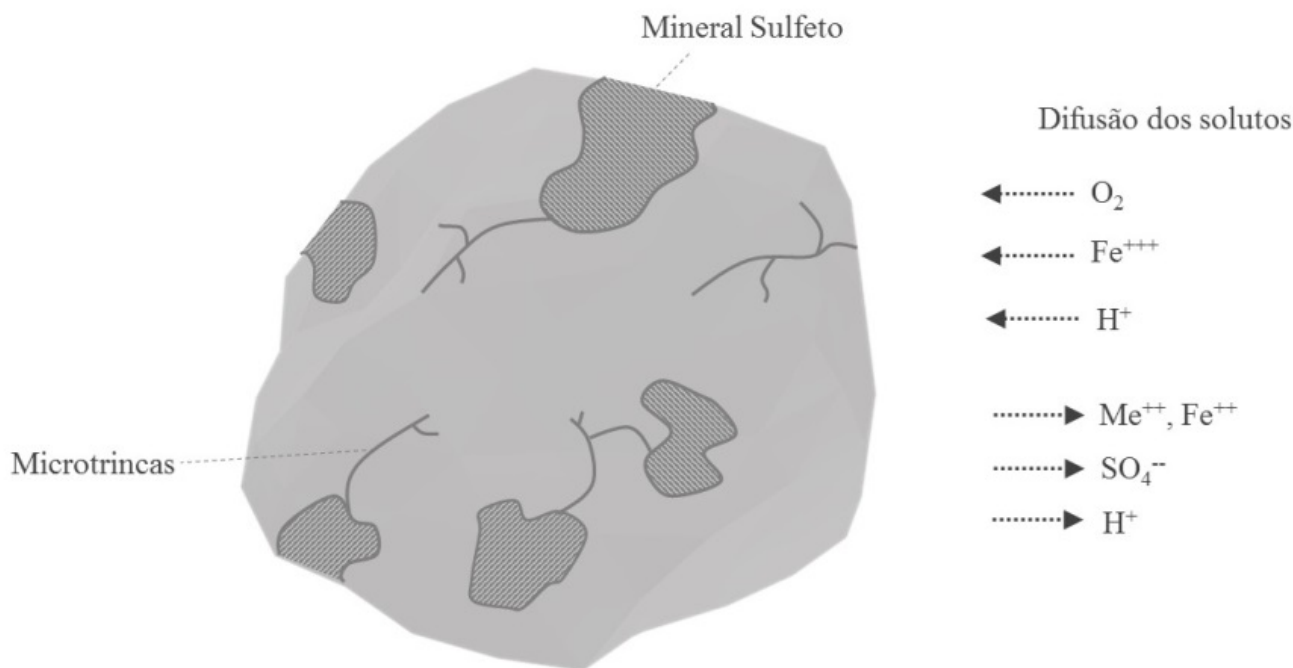
Na figura 3 será apresentado, esquematicamente, o aspecto geral do ataque do O_2 , do Fe^{3+} e do H^+ a um mineral sulfetado. Desse ataque saem as espécies Me^{2+} , Fe^{3+} , SO_4^{2-} e H^+ . A granulometria mais fina e a presença de microtrincas tendem a aumentar a velocidade de formação de DAM a partir de espécies minerais sulfetadas.

Entre os processos envolvidos na oxidação de sulfetos minerais foi reconhecida, já nos anos 40, a existência de reações biológicas desencadeadas pelas atividades de microrganismos. Em particular, evidenciou-se que as bactérias da espécie *Thiobacillus ferrooxidans* tinham a capacidade de acelerar a dissolução por oxidação de minerais sulfurosos presentes em resíduos do processo de mineração, aumentando a geração de acidez (COLMER; HINKLE, 1947; COLMER; TEMPLE; HINKLE, 1950).

Essa constatação possui importância tanto para a economia industrial (podendo ser aplicada aos processos de biolixiviação) quanto para minimizar os efeitos dos impactos ambientais, controlando a atividade desses microrganismos. Assim, a biotecnologia deve ser considerada hoje uma alternativa para a solução de problemas ambientais (AKCIL; KOLDAS, 2006; HALL, 1988; HIGUERAS; SÁEZ-MARTÍNEZ; REYES-BOZO, 2016; GARCÍA-LORENZO et al., 2015).

Ambientes naturais sem atividades antropogênicas podem ser muito ácidos e envolver a dissolução de rochas nas reações de oxidação-redução, nas reações ácido-base e na precipitação. A diferenciação nesse ambiente fica evidenciada na lenta cinética que governa as reações geoquímicas, as quais dependem, dentre outras coisas, da composição dos minerais, do efeito de micror-

Figura 3 – Lixiviação bacteriana de minério sulfetado.



Fonte: Adaptada de NÄVEKE (1986).

ganismos e das condições hidrológicas do ambiente (KRAUSKOPF, 1972; MCBRIDE, 1994).

Entretanto, interferências humanas também influenciam no aumento da acidez em diferentes locais. Nesse contexto, observa-se que as atividades de mineração normalmente implicam no desencadeamento do intemperismo mecânico, o qual resulta na formação de fissuras e de fraturas que expõem as rochas à água e ao oxigênio, conduzindo a degradação do minério de forma mais acelerada. Desse modo, é fácil constatar que as atividades de mineração podem contribuir para acelerar o intemperismo, conduzindo a picos de concentrações de espécies químicas que naturalmente não ocorreriam, intensificando as reações de oxirredução e de dissolução de minerais, dentre outras reações. Como resultado, apresentam concentrações de metais e de espécies iônicas muitas ordens acima daquelas apresentadas pelo intemperismo normal, sem a interferência humana (ALCARAZ, 2004).

Uma consequência da forte influência na formação de drenagem ácida é o fato de que, em condições adequadas, esse material da mineração pode ser colonizado por microrganismos capazes de intensificar o ataque em muitas ordens de grandeza (SOUZA, 2010).

Esse aumento é causado, em parte, por rejeitos de mineração depositados ou, de alguma forma, conduzidos para outras áreas. A maioria dos locais com acidez extremamente elevada tem suas causas principais nas atividades humanas, como a mineração de carvão e a mineração de metais.

Diversas atividades microbianas geram acidez e isso inclui a nitrificação, a formação e o acúmulo de ácidos orgânicos, os quais são decorrentes de processos aeróbios. Observa-se, no entanto,

que a origem de ambientes extremamente ácidos e aeróbios está frequentemente associada à oxidação microbiana desigual das espécies reduzidas de enxofre, como o enxofre elementar (S^0), os íons sulfetos (S^{2-}), o tiosulfato (S_2O_3)²⁻ etc., bem como dos compostos que apresentam ferro, como o ferro (Fe^{2+}) (JOHNSON, 1998; JOHNSON; HALBERG, 2003; ALCARAZ, 2004).

Assim, ao longo do tempo, diversos pesquisadores observaram que os microrganismos têm papel essencial na facilitação de muitas reações químicas que ocorrem no meio ambiente natural (SINGER; STUMM, 1970; COLMER; HINKLE, 1947; COLMER; TEMPLE; HINKLE, 1950; SOUZA, 2010). Alguns microrganismos estão intimamente relacionados à formação da drenagem ácida. Eles retiram da atmosfera N_2 , O_2 , CO_2 e H_2O e de alguns minerais o enxofre e o ferro para satisfazerem suas necessidades nutricionais (VAN LOON; DUFFY, 2000). Quando isso ocorre, há síntese de diversos subprodutos que simplesmente são disponibilizados para o meio ambiente. Esses produtos são, muitas vezes, essenciais para diversos tipos de organismos mais complexos, cuja falta pode levar ao desaparecimento de determinada espécie. Essa constatação nos traz uma ideia da importância desses compostos em determinados locais.

FORMAÇÃO DE DAM A PARTIR DO INTEMPERISMO

Quimicamente, a geração de DAM, quando realizada pelo processo de oxidação natural (intemperismo), pode ser descrita utilizando-se uma série de reações que serão apresentadas na tabela 1.

De início, tem-se o ataque da pirita quando ela entra em contato com o oxigênio e é oxidada

(equação 1). A elevadíssima constante de reação sugere que esta ocorre de forma espontânea. Esse é um mecanismo inorgânico no qual o oxigênio atua como o agente oxidante e a reação é limitada pela disponibilidade de oxigênio. A quantidade de oxigênio geralmente é baixa, pois esse elemento encontra dificuldades para difundir-se no meio. Sua cinética é dependente da velocidade na qual o oxigênio molecular se reduz. Assim, nenhuma reação ocorre quando a concentração de O_2 no meio é baixa ($Eh < 300$ mV). A taxa de difusão depende das relações físicas entre as fases sólidas e os fluidos, principalmente com relação à porosidade do sólido e ao teor da água. A taxa de difusão no solo, no subsolo e na areia atinge um máximo com o teor de água entre 10 e 20% em relação ao peso seco e percentagens de ar nos poros entre 30 e 70%. Além disso, as concentrações de H^+ , Fe^{2+} e SO_4^{2-} também afetam a velocidade da reação, que diminui à medida que essas concentrações aumentam. Ademais, a temperatura tem uma grande influência sobre a taxa de oxidação, a qual tem um aumento exponencial com o incremento da temperatura.

A seguir, verifica-se que a oxidação tem continuidade com o oxigênio atacando os íons Fe^{+2} , conforme a equação 2, e gerando íons Fe^{3+} . Este pode precipitar como hidróxido de ferro (equação 3) ou agir como um receptor de elétrons para posterior oxidação da pirita (equação 7).

Na sequência, verifica-se que quando há condições de $pH > 3$ e $Eh > 600$ mV (SATO; ROBBINS, 2002, US 6,485,696 B1) os íons Fe^{+3} podem se precipitar como hidróxido (equação 3). Essas reações foram representadas na equação global reproduzida na equação 4.

A grande variação do pH, observada nas DAMs, pode englobar faixas nas quais esse potencial se apresenta abaixo de três. Quando isso ocorre, possibilita a reação da pirita com os íons Fe^{+3} , seguindo a equação 5. Os íons Fe^{+3} podem reagir também com o enxofre, conforme representado na equação 6.

Em meio mais ácido, normalmente com pH abaixo de quatro, ou quando se tem uma pequena concentração de O_2 , ou até mesmo quando este está ausente, o principal oxidante dos sulfetos serão os íons Fe^{+3} , seguindo o representado na equação global dada pela equação 7. Deve ser observada a elevada constante de equilíbrio da reação, o que significa uma enorme rapidez na oxidação da pirita pelos íons Fe^{+3} , que pode atingir a ordem de centenas de vezes mais rápida quando comparada com o oxigênio. Nesse mecanismo inorgânico, o Fe^{3+} atua como agente oxidante. A concentração de Fe^{3+} depende do potencial de redução Eh, do pH e da natureza da fase mais solúvel do sistema que, abaixo de $pH = 4,5$, é o $Fe(OH)_3$ amorfo.

Embora essa não seja a fase mais estável, parece que esse produto controla a concentração de Fe^{3+} , porque já se demonstrou, experimentalmente, que ele é formado nas fases iniciais de oxidação.

O pH tem um efeito duplo: por um lado, a solubilidade do ferro na fase sólida depende fortemente desse parâmetro, aumentando cerca de mil vezes em cada unidade que o pH diminui. Por outro lado, quando o pH é maior que quatro, a concentração de Fe^{3+} em solução torna-se muito baixa (inferior a 10^{-8} M quando se considera o equilíbrio com o $Fe(OH)_3$ amorfo).

Outra característica importante é a grande quantidade de íons H^+ gerados nessas reações, as quais podem ocorrer de forma concomitante quando minerais que contêm pirita são expostos ao oxigênio, que está presente no ar ou dissolvido na água, ou, ainda, em algum composto que seja classificado como oxidante, como o ozônio ou a água oxigenada, por exemplo. Contudo, a oxidação do ferro e a precipitação dos compostos representados nas equações 2 e 3 podem continuar a reduzir os valores de pH por muito tempo depois da remoção das fontes de pirita. Essa constatação foi realizada em muitas drenagens de minas de carvão abandonadas (JONES et al., 2015). Souza (2010) nos traz essas e outras reações obtidas do intemperismo da pirita, as quais serão apresentadas na tabela 1. Salienta esse autor que algumas das reações apresentadas acontecem de forma mais efetiva na presença de microrganismos ferroxidantes.

Normalmente, microrganismos oxidantes de ferro aceleram a oxidação da pirita em várias ordens de magnitude por meio da regeneração de Fe^{3+} por processos metabólicos (LEFF et al., 2015).

As bactérias podem auxiliar catalisando o processo. Elas atuam nas reações representadas nas equações 2 e 8. Tais reações, quando ocorrem com a intervenção do meio biótico, representam a etapa determinante de velocidade da oxidação da pirita, principalmente em meios com pH abaixo de três (EDWARDS et al., 2000). Edwards et al. (2000) sugerem que, aproximadamente, 75% das ocorrências de DAM são impulsionadas pela oxidação biológica da pirita.

O ferro é removido da solução por oxidação dos íons Fe^{3+} e pela precipitação de óxido, mas a oxidação de Fe^{2+} abiótico é muito lenta quando os valores de pH são menores que quatro (SINGER; STUMM, 1970). Microrganismos acidofílicos ferroxidantes podem superar essa barreira cinética e promover a reação descrita na equação 3 mesmo sob condições extremamente ácidas. Assim, eles podem desempenhar um importante papel de catalise no tratamento da DAM que apresenta baixos valores de pH. Embora a oxidação de um mineral sulfetado possa ser abiótica, a taxa de reação na

Tabela 1 – Reações químicas do intemperismo da pirita e suas respectivas constantes de equilíbrio a 25°C.

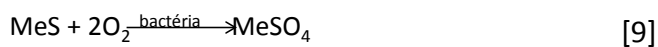
Reação	K	Equação
$FeS_{2(s)} + \frac{7}{2} O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2 SO_4^{2-} + 2 H^+$	$1,18 \times 10^{204}$	(1)
$2 Fe^{2+} + \frac{1}{2} O_2 + 2 H^+ \rightarrow 2 Fe^{3+} + H_2O$	$3,60 \times 10^{15}$	(2)
$Fe^{3+} + 3 H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3 H^+$	$6,09 \times 10^{-4}$	(3)
$2 FeS_2 + 3/2 O_2 + 7 H_2O \rightarrow 2 Fe(OH)_3 + 4 SO_4^{2-} + 8 H^+$	-	(4)
$FeS_{2(s)} + 2 Fe^{3+} \rightarrow 3 Fe^{2+} + 2 S$	$3,89 \times 10^{-4}$	(5)
$6 Fe^{3+} + S + 4 H_2O \rightarrow 6 Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 8 H^+$	$1,95 \times 10^{42}$	(6)
$FeS_{2(s)} + 14 Fe^{3+} + 8 H_2O \rightarrow 15 Fe^{2+} + 2 SO_4^{2-} + 16 H^+$	$1,48 \times 10^{95}$	(7)
$2 S + 3 O_2 + 2 H_2O \rightarrow 2 SO_4^{2-} + 4 H^+$	$1,48 \times 10^{177}$	(8)

Fonte: Adaptada de Souza, 2010.

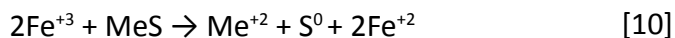
presença de bactérias é aumentada em várias ordens de grandeza.

Baker e Wilshire (1970) investigaram a oxidação do íon ferroso pelas bactérias *Thiobacillus ferrooxidans* e *Leptospirillum ferrooxidans* em condições ácidas e observaram que a presença de microrganismos aumenta a taxa de oxidação em várias ordens de magnitude (10^5 a 10^8 vezes) quando comparada às taxas de oxidação abiótica. Acredita-se, pois, que esses microrganismos possam catalisar a oxidação do íon ferroso para férrico, que, em sequência, oxida compostos sulfurosos, gerando drenagem ácida (SOUZA, 2010).

Na evolução dos estudos e no entendimento do papel dos microrganismos na geração da DAM, pensava-se que a oxidação de sulfetos metálicos pudesse ocorrer de forma direta ou indireta, de acordo com Jensen e Webb (1995), anteriormente reportados por Silverman (1967), para a oxidação de sulfetos de ferro. Na forma direta, os microrganismos ficariam ancorados na superfície do mineral e solubilizariam os metais em concordância com a reação mostrada na equação 9:



Na forma indireta, os microrganismos atuam na oxidação do Fe^{+2} a Fe^{+3} quando em fase líquida e o Fe^{+3} seria o oxidante na lixiviação do metal, como mostra a reação descrita na equação 10:



A atuação de cada mecanismo depende do tipo de mineral, das concentrações dos íons Fe^{+2} e Fe^{+3} e, ainda, das condições de operação. A oxidação do íon ferroso em férrico é uma etapa essencial para iniciar a formação de DAM, que normalmente ocorre a uma baixa velocidade. No entanto, confor-

me salientado anteriormente, algumas bactérias atuam como catalisadoras e aceleram essa reação multiplicando-se dezenas de vezes; desse modo, conseqüentemente, ocorre um aumento da acidez da água. Sendo assim, esse é um mecanismo dependente do pH e do Eh, o qual é realizado por populações de bactérias quimiolitotróficas acidófilas do gênero *Thiobacillus*, embora outros grupos, tais como *Metallogenium sulfobolus*, também possam contribuir para que isso aconteça.

Contudo, outras populações de bactérias, do gênero *Metallogenium* (bactérias filamentosas tolerantes ao ácido) foram encontradas em baixos valores de pH. Salienta-se, porém, que nesses valores de pH as bactérias do gênero *Thiobacillus ferrooxidans* são as que executam o trabalho de catálise das reações. Quando o pH esteve mais elevado, foram observadas e isoladas outras espécies de bactérias, como, por exemplo, *Sphaerotilus natans* e *Gallionella ferrugínea*, encontradas com pH variando entre seis e nove. Embora, nesse caso, a oxidação seja claramente promovida por microrganismos, a contribuição de oxidação inorgânica ainda é alta. Ainda que a oxidação do íon ferroso seja um processo termodinamicamente favorável, a cinética torna-se muito lenta quando o valor do pH aproxima-se de quatro ou é maior.

No entanto, os microrganismos oxidantes *Thiobacillus ferrooxidans* podem aumentar significativamente a velocidade da oxidação, fornecendo um mecanismo que envolve um estado de transição diferente e inferior de energia de ativação para conseguir a oxidação.

Os microrganismos podem atuar ativamente e desempenhar um papel significativo na mitigação e remoção de contaminantes do ambien-

te minerados. Conforme foi salientado anteriormente, o seu desempenho metabólico depende de estarem disponíveis doadores e aceptores de elétrons. Além desse requisito, são necessários nutrientes essenciais e diversos íons para que ocorra o crescimento. O meio ambiente é determinante e no processo evolutivo os microrganismos se adaptaram durante muito tempo para que, mesmo em condições adversas, conseguissem sobreviver. Para isso, desenvolveram diferentes rotas de captação e transformação de íons metálicos e diferentes espécies iônicas, integrando-as nas suas funções metabólicas essenciais, e também diferentes caminhos para a sua imobilização ou mobilização, conforme a necessidade (ANTIZAR-LADISLAO; GALIL, 2004).

Uma vez que foi realizada uma breve revisão dos aspectos essenciais que envolvem a formação da DAM e apontado claramente o papel dos microrganismos naquele conjunto de reações, a seguir serão apresentados os dois microrganismos que foram mais estudados e correlacionados com a formação de DAM: o *Thiobacillus ferrooxidans*, que atua no sentido de favorecer a formação de DAM, e os microrganismos redutores de sulfato, que atuam em sentido contrário.

THIOBACILLUS FERROOXIDANS

Os microrganismos *Thiobacillus ferrooxidans* pertencem à divisão *Gracilicutes*, da classe *Schizomycetes*, de ordem *Pseudomonales*, de subordem *Pseudomonadineae*, da família *Thiobacteriaceae*, segundo a classificação constante no *Bergey's Manual® of Systematic Bacteriology* (KRIEG; HOLT, 1984). Já em 1947, esse microrganismo foi isolado da drenagem ácida de mina e foi considerado idêntico ao *Thiobacillus thiooxidans* no

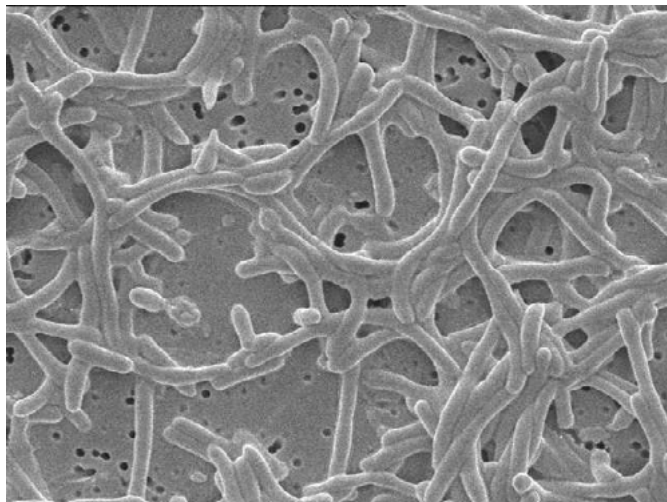
aspecto morfológico. Desse modo, concluiu-se que ele era o responsável pela oxidação do sulfato ferroso a sulfato férrico (COLMER; HINKLE, 1947; JOHNSON; HALBERG, 2003).

Em 1950, Colmer, Temple e Hinkle descreveram as características principais e complementaram a descrição. Sendo assim, o *Thiobacillus ferrooxidans* é descrito como uma espécie não patogênica, que se apresenta como pequenos bastonetes gram-negativos, tendo de 0,5 a 0,8 µm de largura por 0,9 a 1,5 µm de comprimento, cuja reprodução se dá por divisão binária simples (MARTINELLO, 1998). Pode apresentar alguns flagelos polares, que podem resultar na propriedade de motilidade. É gram-negativa, não formadora de esporos; quimiolitotrófica obrigatória, obtendo a energia pela oxidação de Fe⁺² e reduzindo o enxofre; aeróbia obrigatória, tendo o oxigênio como acceptor de elétrons, requerendo sais de amônia ou nitrato de dinitrogênio fixo como fonte de nitrogênio, e tendo pH ótimo de crescimento de 1,3 a 4,5 e a temperatura ótima de crescimento variando de 30 a 35°C. Na figura 4, são apresentados os aspectos morfológicos desse microrganismo, cuja presença é bastante comum na região carbonífera do sul de Santa Catarina, e em locais com presença de minerais sulfetados.

Esse microrganismo, quando submetido a condições anaeróbias, poderá utilizar o enxofre elementar como fonte de energia e ferro-férrico como acceptor de elétrons para o seu crescimento (BROCK; GUSTAFSON, 1976).

As bactérias *Ferrobacillus ferrooxidans* também manteriam essas características, por isso seus nomes foram recomendados como sinônimos dos microrganismos *Thiobacillus ferrooxidans* (KELLY; WOOD, 2000; TUOVINEN; KELLY, 1973).

Figura 4 - Microrganismo *Thiobacillus ferrooxidans* mostrado em microscopia eletrônica de varredura (MEV).



Fonte: Disponível em: <<http://www.personal.psu.edu/mah37/courses.htm>>. Acesso em: 9 jun. 2016.

A principal característica que diferencia o *Thiobacillus ferrooxidans* de outras espécies do mesmo gênero é ser acidófilo, isso é, capaz de crescer em meio com valor de pH inferior a 3,0 e não crescer em meio com pH igual ou superior a 7,0. Eles são aeróbios obrigatórios e possuem a capacidade para crescer utilizando o enxofre elementar. Também são capazes de oxidar ferro como única fonte de energia para crescimento autotrófico (ABRAHÃO, 2002; KELLY; WOOD, 2000).

O microrganismo *Thiobacillus ferrooxidans* pode resistir a uma alta concentração de metais pesados (SHOKRI et al., 2016; RAWLINGS, 2002) e, gradualmente, adaptar-se à concentração de metais tóxicos, como, por exemplo, o urânio ou o manganês (SAVAGE; STEPHEN, 2008; BRIERLEY, 1978).

Dentre os mecanismos anteriormente enumerados para se realizar a oxidação do enxofre reduzido e dos compostos de ferro em pH ácido, o *Thiobacillus ferrooxidans* é o principal responsável pela produção de ácido durante a lixiviação mineral (JOHNSON; HALBERG, 2003; KELLY; WOOD, 2000).

A biohidrometalurgia vem utilizando microrganismos no processo de lixiviação de metais e esse uso se tornou muito atrativo devido ao seu baixo custo e por apresentar uma forte redução de poluentes, comparando-se com o método convencional de hidrometalurgia (JOHNSON, 2006; JOHNSON, 1997; BOSECKER, 1997).

A tecnologia com microrganismos para fins de mineração possibilita o aproveitamento de rejeitos minerais ou até mesmo de minerais com baixos teores, que são classificados como estéreis. As principais vantagens da integração biolixiviação na mineração podem ser apontadas como: minérios com baixas concentrações de metais, que podem ser tratados com viabilidade econômica; materiais que são difíceis de serem processados pelos métodos tradicionais; concentrados com contaminantes, como arsênio, bismuto e magnésio.

A biomineração permite um rápido *startup* no local de mineração, o qual é de fácil desenvolvimento, com resultados confiáveis no que diz respeito à manutenção e aos custos de infraestrutura, não sendo considerado um trabalho intensivo, o que o torna mais rentável.

Na biolixiviação de ouro, utiliza-se *Thiobacillus ferrooxidans* em processo que acontece na operação de plantas em países como África do Sul, Canadá, Brasil e Austrália (BOSECKER, 1997; WEBTECH, 1998). O processo é descrito por Bosecker (1997), que realizou uma breve revisão dos microrganismos e das plantas em operação. O autor cita, entre outros detalhes, que as principais variáveis a serem controladas são os nutrientes, a temperatura, o pH e a taxa de oxigênio dissolvido.

A adaptação bacteriana no processo da biolixiviação foi estudada por diversos autores, entre os quais está Rawlings, Tributsch e Hansford (1999), que concluíram que o principal fator para determinar quais bactérias são susceptíveis a se sobressair no processo de biolixiviação comercial ou no processo de biooxidação é a taxa de íon férrico em relação ao íon ferroso. O potencial redox será afetado se o tratamento de um minério for conduzido em batelada ou de forma contínua.

Quando o crescimento ocorre na cultura em batelada, em um meio com íon ferroso líquido ou em um meio contendo pirita, o *Thiobacillus ferrooxidans*, inicialmente, supera seus concorrentes oxidantes de ferro e domina a população. Desse modo, o *Thiobacillus ferrooxidans* é capaz de apresentar um grande número de células antes que as condições se tornem mais favoráveis para o *Leptospirillum ferrooxidans*. Essa é uma das razões porque o uso desse microrganismo é importante na lixiviação de minérios.

As bactérias oxidantes de ferro podem oxidar, com relativa facilidade, vários minerais sulfetados, como, por exemplo, PbS , $CuFeS_2$, $CuFeS_4$, ZnS . Outros sulfetos, como FeS_2 , são oxidados de forma moderada por esses microrganismos, enquanto

que sulfetos como CuS , Cu_2S e MoS_2 se mostraram mais difíceis de oxidar (MARTINELLO, 1998).

Bang, Deshpande e Han (1995) estudaram a utilização de *Thiobacillus ferrooxidans* na oxidação de galena, determinando a taxa de aproximadamente 92% de oxidação, tendo como resultado final o sulfato de chumbo.

A lixiviação de calcopirita por *Thiobacillus ferrooxidans* e *Thiobacillus thiooxidans* foi estudada por Bevilaqua et al. (2002), os quais concluíram que a oxidação de $CuFeS_2$ por *Thiobacillus thiooxidans* foi insignificante e que esse microrganismo não apresentou capacidade para iniciar a solubilização do $CuFeS_2$. Já o *Thiobacillus ferrooxidans* foi capaz de promover a lixiviação e a precipitação de jarosita e se mostrou capaz de lixiviar também a pirita.

O *Thiobacillus ferrooxidans* também foi utilizado para lixiviar zinco e cobre de rejeitos de mineração (HSU; HARRISON, 1995). Ele também foi utilizado com minérios de ouro, urânio e bauxita, obtendo resultados expressivos (BOSECKER, 1997).

Outro importante aspecto a ser abordado está relacionado à aplicação de microrganismos para diminuir o teor de enxofre do carvão mineral.

O carvão mineral, para que possa ser utilizado em usinas termoelétricas, deve atender a uma série de requisitos, entre eles está o teor de enxofre, que é considerado muito importante, uma vez que a sua presença nos gases de combustão é prejudicial, visto que esses se transformam em óxidos de enxofre, principalmente dióxido de enxofre (SO_2). Em contato com outros gases na atmosfera, o SO_2 se oxida novamente e se transforma em sulfato e em ácido sulfúrico. Este, quando combinado com

a umidade presente na atmosfera, poderá originar as chuvas ácidas. A qualidade do carvão brasileiro é considerada pobre, pois apresenta altos teores de impurezas, como cinzas e enxofre (ANEEL, 2008).

Outro importante aspecto a ser salientado é que, nas regiões de mineração de carvão no Sul do Brasil, o enxofre consorciado nas rochas, presente no minério de carvão, é composto pela pirita e pela marcassita (FeS_2), que são sulfetos de ferro e se diferenciam apenas pela estrutura cristalina. Nesse sentido, também é importante salientar que a marcassita, quando em contato com o oxigênio, apresenta maior velocidade de reação, sendo consumida, portanto, de forma preferencial à pirita (MARTINELLO, 1998).

Diversos estudos foram efetuados antes de se utilizar o microrganismo *Thiobacillus ferrooxidans* na dessulfurização do carvão (OLSEN et al., 1994; TABATABAE et al., 1996; JUSZCZAK et al., 1995), a fim de diminuir os teores de enxofre nesse minério. A eficiência com que o enxofre é retirado depende do tipo de carvão, da temperatura, do meio, de nutrientes, do tamanho da partícula, da concentração de Fe^{2+} e Fe^{3+} e do tipo e número de bactérias usadas, da razão molar entre nitrogênio e fósforo, da pressão parcial de CO_2 , da fonte do carvão, da área total de reação da pirita e do tempo do processo de lixiviação (JUSZCZAK et al., 1995; CWALINA et al., 1994; HOFFMANN et al., 1981).

Tabatabae et al. (1996) utilizaram *Thiobacillus ferrooxidans* para o tratamento de microbiano de carvão. Os resultados indicam que houve redução do enxofre pirítico, enquanto o enxofre orgânico não foi afetado. O enxofre inorgânico, que foi removido, foi na faixa de 59,8% a 65%.

Outros autores que também estudaram dessulfurização com o uso de *Thiobacillus ferrooxidans* obtiveram como resultado uma retirada de enxofre pirítico na faixa de 90 a 98%, com os experimentos durando até 12 dias. Controlou-se a densidade de polpa para que ficasse igual ou maior que 20% e para que o tamanho das partículas fosse menor que 74 μm , sendo que em processos comerciais de dessulfurização pode ser requerido apenas o mínimo de nutrientes (HOFFMANN et al., 1981). Em outros experimentos, a redução foi na faixa de 70,43% a 84,22%, lixiviando-se as amostras por um mês (FECKO et al., 1994).

Olson et al. (1994) compararam a bactéria *Thiobacillus ferrooxidans* com a *Brierleyi archaea acidianus* para a oxidação da pirita e para a remoção de enxofre do carvão. Eles chegaram à conclusão de que ambas foram capazes de oxidar pirita pura e remover a mesma quantidade de enxofre, pelo menos dos carvões utilizados na pesquisa. Um estudo cinético foi realizado e os dois microrganismos estudados removeram o enxofre do carvão a taxas semelhantes. No entanto, a taxa de oxidação da pirita pura se apresentou mais elevada para *Acidianus brierleyi* do que para *Thiobacillus ferrooxidans*.

Em outro estudo em grande escala, Andrews, Dugan e Stevens (1991) demonstraram a possibilidade de dessulfurização de carvão utilizando microrganismos. Estudos similares mostram uma redução de 78% do enxofre total da amostra em lixiviação, que durou 40 dias. Bactérias quimiolitotróficas mesófilas (*Thiobacillus ferrooxidans*) e termófilas foram comparadas na eficácia de remoção de enxofre pirítico (BOSECKER, 1997; GROUDEVA; GROUDEV, 1994). Chegou-se à conclusão de que a

maior eficácia foi obtida com a utilização de *Thiobacillus ferrooxidans*, sendo que o teor de enxofre pirítico retirado foi de 68 a 90%, conforme o carvão utilizado.

Na dessulfurização do carvão, Eligwe (1988) chegou à conclusão de que a relação pH *versus* Eh afeta fortemente a taxa de crescimento microbiano e que esse ocorre em uma faixa específica do diagrama que correlaciona sulfetos de ferro com a água e outros compostos de ferro.

O tratamento de rejeitos piritosos pelo processo de biolixiviação com *Thiobacillus ferrooxidans* é outra aplicação que parece ser viável. Quando ocorre a lixiviação, acontece a minimização da concentração de enxofre, podendo ser obtidas altas taxas de dissolução da pirita. Estudos concluíram ser possível remover 77,7% do enxofre total (MARQUES, 1986). Sabe-se, ainda, que o teor de cinzas influencia negativamente na biolixiviação dos rejeitos (CYBIS, 1987).

Nesta seção, foi apresentada uma breve revisão bibliográfica sobre microrganismos oxidantes de ferro. Como descrito, tais microrganismos contribuem na geração de DAM. No capítulo seguinte será detalhado como esses microrganismos foram aplicados e utilizados para acelerar a reação e como também foram eliminados por meio do uso de ozônio na tentativa de interromper o ciclo de produção da DAM.

MICRORGANISMOS REDUTORES DE SULFATO

Já foram mencionados, anteriormente, diversos mecanismos que dão origem à DAM. Por meio desse conhecimento, diversas formas de tra-

tamento foram desenvolvidas. Apontou-se como um dos principais promotores de seu surgimento a presença de microrganismos. É natural que algumas formas de tratamento de DAM já formada ou que até mesmo tratamentos preventivos com o objetivo de evitar sua formação abranjam a presença de determinados microrganismos. Nesse contexto, estão os Microrganismos Redutores de Sulfato – microrganismos procariontes que possuem a capacidade de utilizar sulfato como terminal receptor de elétrons no ciclo de seu metabolismo energético, isto é, são capazes de também reduzir os compostos de enxofre dissimilatórios. Eles atuam desempenhando funções essenciais no ambiente anaeróbio.

A maior parte dos microrganismos redutores de sulfato descritos é classificada e pertence a uma das quatro seguintes linhagens filogenéticas:

- (i) Proteobacteria. Exemplo: mesófilos com os gêneros *Desulfovibrio*, *Desulfobacterium*, *Desulfobacter* e *Desulfobulbus*;
- (ii) Bactérias termofílicas gram-negativas. Exemplo: gênero *Thermodesulfovibrio*;
- (iii) Bactérias gram-positivas. Exemplo: gênero *Desulfotomaculum*;
- (iv) *Euryarchaeota*, com o gênero *Archaeoglobus*.

Recentemente, uma quinta linhagem, dos *Thermodesulfobiacea*, citados por Mori et al. (2003), foi descoberta.

Essa classificação é realizada levando-se em consideração algumas características desses microrganismos. Pode ser citado entre elas o formato celular e a sua morfologia, que muitas vezes dá origem a outras características, tais como a motilidade.

Observa-se, ainda, o comportamento quanto à temperatura ótima de crescimento, à oxidação completa ou incompleta do acetato. A tolerância, em maior ou em menor grau, ao oxigênio é outra característica que é levada em consideração para a classificação, bem como o comportamento quanto ao metabolismo assimilatório ou dissimilatório do sulfato.

Os microrganismos redutores de sulfato possuem habilidade de utilizar os compostos de enxofre tanto durante o metabolismo assimilatório quanto no dissimilatório. No metabolismo assimilatório, o sulfato é reduzido pelo microrganismo e posteriormente é incorporado aos grupos tióis. Entre esses grupos, são exemplos a cisteína, a cistina e a metionina.

No ciclo do metabolismo dissimilatório, o sulfato é reduzido no processo respiratório dos microrganismos redutores de sulfato. Esse ânion é utilizado como aceptor final de elétrons. Quando o sulfato é reduzido durante a respiração anaeróbia, ele produz gás sulfídrico (MEDÍRCIO, 2004).

Quando a redução de sulfato dissimilatório é inibida nos processos aeróbios, os microrganismos redutores de sulfato podem crescer utilizando a redução de sulfato apenas na completa ausência de oxigênio molecular. Sendo assim, os microrganismos redutores de sulfato são considerados microrganismos estritamente anaeróbios e são encontrados principalmente em sítios anóxicos ricos em sulfatos.

Entre os diversos tratamentos para a DAM, podemos indicar a remediação microbiana por microrganismos redutores de sulfato, uma alternativa promissora quando comparada a outros métodos de se tratar DAM. Esses microrganismos podem reduzir sulfatos para sulfetos de hidrogênio e precipitar os metais pesados em uma forma estável.

REFERÊNCIAS

- ABRAHÃO, W. A. P. **Aspectos químicos e mineralógicos relacionados à geração experimental de drenagem ácida em diferentes geomateriais sulfetados**. 2002. 139 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2002.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA - ANEEL. **Atlas de energia elétrica do Brasil**. Brasília: ANEEL, 2008.
- AKCIL, A.; KOLDAS, S. Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. **Journal of Cleaner Production**, v. 14, p. 1139-1145, 2006.
- ALCARAZ, A. J. **Biolixiviación de minerales sulfuro-ferroso enjales: aislamiento y caracterización de cultivos puros y mixtos de microrganismos involucrados**. 2004. 156 f. Tese (Doutorado) - Universidad de Colima, Facultad de Ciencias Biológicas y Agropecuarias, Colima, 2004. Disponível em: <<https://www.google.com.br/webhp?sourceid=chrome-instant&ion=1&espv=2&ie=UTF-8#q=Colima>>. Acesso em: 23 mar. 2015.
- ANDREWS, G. F.; DUGAN, P. R.; STEVENS, C. J. A large scale demonstration of bacterial coal depyritization. In: PROCEEDINGS OF THE SECOND INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE BIOLOGICAL PROCESSING OF COAL. EPRI publication GS-7482. Palo Alto, Califórnia: Electric Power Research Institute, 1991.
- ANTIZAR-LADISLAO, B.; GALIL, N. I. Biosorption of phenol and chlorophenols by acclimated residential biomass under bioremediation conditions in a sandy aquifer. **Water Research**, v. 38, p. 267-276, 2004.
- BAKER, B. J.; BANFIELD, J. F. Microbial communities in acid mine drainage. **Microbial Ecology**, 44. ed., p. 139-152, 2003.
- BAKER, R. A.; WILSHIRE, A. G. Microbiological factor in acid mine drainage formation: a pilot plant study. **Environ. Sci. Technol.**, n. 4, p. 401-407, 1970.

- BANG, S. S.; DESHPANDE, S. S.; HAN, K. N. The oxidation of galena using *Thiobacillus ferrooxidans*. **Hydrometallurgy**, Amsterdam, v. 37, 1995.
- BEVILAQUA, D. et al. Oxidation of chalcopyrite by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* in shake flasks. **Process Biochemistry**, v. 38, p. 587–592, 2002.
- BOSECKER, K. Bioleaching: metal solubilization by microorganisms. In: FEDERATION OF EUROPEAN MICROBIOLOGICAL SOCIETIES. **Microbiology Reviews**, v. 20, p. 591–604, 1997.
- BRIERLEY, C. L. Bacterial leaching. *Critical Reviews in Microbiology*, Cleveland, v. 206, 1978.
- BROCK, T. D.; GUSTAFSON, J. Ferric iron reduction by sulfur- and iron-oxidizing bacteria. **Applied and environmental microbiology**, v. 32, n. 4, p. 567-571, out. 1976.
- CYBIS, L. F. A. **Lixiviação microbiológica aplicada ao controle da poluição na mineração de carvão**. 1987. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1987.
- COLMER, A. R.; TEMPLE, K. L.; HINKLE, M. E. An iron-oxidizing bacterium from the acid drainage of some bituminous coal mines. **Journal of Bacteriology**, Washington, v. 59, 1950.
- COLMER, A. T.; HINKLE, M. E. The role of microorganisms in acid mine drainage: a preliminary report. **Science**, Cambridge, v. 106, 1947.
- CRUNDWELL, F. K. How do bacteria interact with minerals? **Hydrometallurgy**, Amsterdam, n. 71, p. 75- 81, 2003.
- CWALINA, B. **Metabolizm siarki u *Thiobacillus ferrooxidans* w procesie ługowania metali z minerałów siarczkowych**. Wyd. UŚ, Katowice, 1994.
- EDWARDS, K. J. et al. Geochemical and biological aspects of sulfide mineral dissolution: lessons from iron mountain, California. **Chemical Geology**, n. 169, p. 383-397, 2000.
- ELIGWE, C. Microbial desulfurization of coal. **Fuel**, v. 67, n. 4, p. 451-458, apr. 1988.
- FECKO, P. et al. Bacterial Desulphurisation of coal from open pit mine Michal. In: SOUTHERN HEMISPHERE MEETING ON MINERAL TECHNOLOGY, 5., 1994, Buenos Aires. **Anais...** Buenos Aires: Intemin, 1994, p. 249–252.
- GARCÍA-LORENZO, M. L. et al. Impact of acid mine drainages on surficial waters of an abandoned mining site. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, p. 6014-6023, abr. 2015.
- GROUDEVA V.I.; GROUDEV S, N. Removal of pyritic sulphur from different kinds of coal by means of continuous bacterial leaching. In: INTERNATIONAL COAL PREPARATION CONGRESS, 12., Cracow. **Anais...** Cracow: [S.n.], 1994, p. 71-79.
- HALL, E. A. The nature of biotechnology. **J. Biomed Eng.**, v. 10, n. 1, p. 5-13, jan. 1988.
- HIGUERAS, P. L.; SÁEZ-MARTÍNEZ, F. J.; REYES-BOZO, L. Characterization and remediation of contamination: the influences of mining and other human activities. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 7, p. 5997-6001, 2016.
- HOFFMANN, M. R. et al. Kinetics of the removal of iron pyrite from coal by microbial catalysis **Appl. Environ. Microbiol.**, v. 42, n. 2, p. 259-271, aug. 1981.
- HSU, C. H.; HARRISON, R. G. Bacterial leach of zinc and copper from mining wastes. **Hydrometallurgy**, Amsterdam, n. 37, p. 169-179, 1995.
- JENSEN, A. B.; WEBB, C. Ferrous sulphate oxidation using *thiobacillus ferrooxidans*: a review. **Process Biochemistry**, 184 ed., 1995.
- JONES, D. S. et al. Geochemical niches of iron-oxidizing acidophiles in acidic coal mine drainage. **Applied and environmental microbiology**, [s.l.], v. 81, n. 4, p. 1242-1250, 12 dez. 2015.

- JOHNSON, D. B. Biohydrometallurgy and the environment: Intimate and important interplay. **Hydrometallurgy**, Amsterdam, n. 83, p. 153-166, 2006.
- _____. Biodiversity and ecology of acidophilic microorganisms. In: FEDERATION OF EUROPEAN MICROBIOLOGICAL SOCIETIES. **Microbiology Reviews**, n. 27, p. 307-317, dez. 1998.
- _____.; HALBERG, K. B. The microbiology of acid mine waters. **Res. Microbiology**, v. 154, n. 7, p. 466-473, set. 2003.
- _____.; ROBERTO, F. F. Heterotrophic acidophiles and their roles in the bioleaching of sulfide minerals. In: RAWLINGS, D. E. (Ed.). **Biomining: theory, microbes and industrial process**. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1997, p. 259-279.
- JUSZCZAK, A. et al. Microbial desulfurization of coal with thiobacillus ferrooxidans bacteria. **Fuel**, v. 74, n. 5, p. 125-128, maio/1995.
- KELLY, D. P.; WOOD, A. P. Reclassification of some species of thiobacillus to the newly designated genera Acidithiobacillus gen. nov., Halothiobacillus gen. nov. and Thermithiobacillus gen. nov. **Int. J. Syst. Evol. Microbiol.**, v. 50, n. 2, p. 511-516, mar. 2000.
- KRAUSKOPF, K. B. **Geochemistry of micronutrientes**. Madison: SSCA, 1972, p. 7-40.
- KRIEG, N.R.; HOLT, J.R., ed. **Bergey's Manual of Systematic Bacteriology**. Baltimore: The Williams & Wilkins, 1984.
- LEFF, L. G. et al. Microbial remediation of acid mine drainage. In: ABHILASH, B. D. P.; NATARAJAN, K. A. **Microbiology for minerals, metals, materials and the environment**. Flórida, USA: CRC Press, 2015, p. 453-469.
- MARQUES, D. M. L. **Lixiviação microbiológica de rejeitos da mineração de carvão**. 58 f. 1986. Dissertação (Mestrado em Ecologia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1986.
- MARTINELLO, C. M. **Avaliação microbiológica e físico-química de lagoas ácidas na área de mineração de carvão a céu aberto**. 1998. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998.
- MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY. **Bioleaching: making mining sustainable**. Disponível em: <<http://web.mit.edu/12.000/www/m2015/2015/bioleaching.html>>. Acesso em: 24 mar. 2015.
- MCBRIDE, M. D. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1994. 406 p.
- MEDÍRCIO, S. N. **Redução do teor de sulfato em águas pela utilização de bactérias redutoras de sulfato**. 2004. 79 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2004.
- MORI, F. A. et al. Utilização de eucaliptos e de madeiras nativas no armazenamento da aguardente de cana-de-açúcar. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, p. 396-400, 2003.
- MORI, K. et al. A novel lineage of sulphate-reducing microorganisms: thermodesulfobiaceae fam. nov., Thermodesulfobium narugense, gen. nov., sp nov., a new thermophilic isolate from a hot spring. **Extremophiles**, v. 7, n. 4, p. 283-290, aug. 2003.
- NÄVEKE, R. **Bacterial leaching of ores and other materials**. Braunschweig, Fed. Rep. Germany: Institut für Mikrobiologie, Technische Universität, 1986. Disponível em: <<http://www.spaceship-earth.org/rem/naeveke.htm>>. Acesso em: 05 maio 2016.
- OLSON, C. L. et al. Molecular and biochemical comparison of the 70-kDa heat shock proteins of Trypanosoma cruzi. **J. Biol. Chem.**, v. 269, n. 5, p. 3868-74, feb. 1994
- POZO-ANTONIO, S. et al. Techniques to correct and prevent acid mine drainage: A review. **DYNA**, v. 81, n. 186, p. 73-80, aug. 2014.
- PRONK, J. T. et al. Anaerobic growth of thiobacillus ferrooxidans. **Applied Environmental Microbiology**, Washington, v. 58, n. 7, 1992.

- RAWLINGS, D. E. **Biomining: theory, microbes and industrial processes**. Georgetown, USA: Ed. Landes Bioscience, 1997. 302p.
- RAWLINGS, D. E. Heavy metal mining using microbes. **Annual Review of Microbiology**, v. 56, p. 65-91, oct. 2002.
- RAWLINGS, E.; TRIBUTSCH, H.; HANSFORD, G. Reasons why *Leptospirillum*-like species rather than *Thiobacillus ferrooxidans* are the dominant iron-oxidizing bacteria in many commercial processes for the biooxidation of pyrite and related ores. **Microbiology**, v. 145, p. 5-13, jan. 1999.
- SAARINEN, T. et al. Impact of peatland forestry on runoff water quality in areas with sulphide-bearing sediments: How to prevent acid surges. **Forest Ecology and Management**, v. 293, p. 17-28, 2013.
- SATO, M.; ROBBINS, E. I. **Recovery/removal of metallic elements from waste water using ozone: US 6485696 B1**. 26 nov. 2002. 18 p.
- SAVAGE, K., STEPHEN, L. The effect of As, Co and Ni impurities on pyrite oxidation kinetics: batch and flow through reactor equipments with synthetic pyrite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 72, p. 1788-1800, 2008.
- SKOUSEN, J.; SEXSTONE, A.; ZIEMKIEWICZ, P. Acid mine drainage control and treatment. In: BARNHISEL, R. (Ed.) **Reclamation of drastically disturbed lands**. Madison: American Society of Agronomy, 2000. p.131-168.
- SHOKRI, B. J. et al. Predicting pyrite oxidation and multi-component reactive transport processes from an abandoned coal waste pile by comparing 2D numerical modeling and 3D geo-electrical inversion. **International Journal of Coal Geology**, v. 164, p. 13-24, jul. 2016.
- SINGER, P. C.; STUMM, W. Acid mine drainage: the rate determining step. **Science**, n. 167, p. 1121-1123, 1970.
- SOUZA, C. M. B. **Modelagem e simulação da drenagem ácida de mina em colunas**. 2010. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.
- TABATABAE, M. et al. Technical note desulfurization of tabas coal by *Thiobacillus ferrooxidans*. **Minerals Engineering**, v. 9, n. 9, p. 1001-1005, 1996.
- TUOVINEN, O. H.; KELLY, D. P. Studies on the growth of *Thiobacillus ferrooxidans* – use of membrane filters and ferrous iron agar to determine viable number and comparison with $^{14}\text{CO}_2$ – fixation and iron oxidation as measures of growth. **Archives of Microbiology**, v. 88, p. 285-298, 1973.
- VAN LOON, G. W.; DUFFY, S. J. **Environmental chemistry, a global perspective**. New York: Oxford University Press, 2000.
- WEBTECH, C. **Gold Fields: BIOX® for refractory gold ore treatment**. 1998. Disponível em: <<http://www.goldfields.co.za/ops/biox.htm>>. Acesso em: 15 mar. 2016.
- YOUNGER, P. L.; COULTON, R. H.; FROGGATT, E. C. The contribution of science to risk-based decision-making: lessons from the development of full-scale treatment measures for acid mine waters at Wheal Jane, UK. **Science of the Total Environment**, v. 338, p. 137-154, 2005.

ASPECTOS FÍSICO-QUÍMICOS MICROBIOLÓGICOS E ECOTOXICOLÓGICOS DOS ESTÉREIS DE MINERAÇÃO

Elidio Angioletto, Thauan Gomes, Ana Carolina Feltrin, Willian Acordi Cardoso e Everton Angioletto

Neste capítulo, serão apresentados os aspectos físico-químicos microbiológicos e ecotoxicológicos dos estéreis de mineração, consorciados com bactérias produtoras e consumidoras de acidez quando expostos ao ozônio.

ETAPA LABORATORIAL

Aqui se apresenta o estudo que foi planejado e conduzido em lisímetros de laboratório com estéreis da mineração de carvão e em lisímetros a céu aberto com estéreis da mineração de urânio.

CONSIDERAÇÕES INICIAIS

O ozônio é um gás que pode ser aplicado diretamente nos solos da zona vadosa (insaturada), o que pode representar uma vantagem em relação aos oxidantes em fase líquida, que têm capacidade limitada para fazer contato com contaminantes ou microrganismos em meios porosos não saturados. Ele também pode ser injetado diretamente na zona saturada por meio de poços ou dutos. O sucesso do tratamento de um contaminante ou do extermínio de microrganismos depende do contato efetivo entre o meio oxidante e o meio saturado na subsuperfície, o que pode ser desafiador devido a uma situação complexa para as tecnologias de pulverização e de distribuição desse gás *in situ*. Sendo o ozônio um agente oxidante extremamente forte, oxidará os sulfetos presentes nos rejeitos e estéreis de mineração de uma forma diferenciada do

intemperismo, acelerando essa oxidação em muitas vezes.

No campo de geração de Drenagem Ácida de Mineração (DAM), muitos são os fatores a serem levados em consideração. Um deles, de grande importância, é a presença de microrganismos oxidantes. Nesse contexto, os microrganismos que atuam no sentido de oxidar o ferro acidificam o meio e liberam uma grande quantidade de metais pesados.

A concentração de íons férricos em solução depende do pH e da ação de microrganismos oxidativos, incluindo as espécies dos gêneros *Arthrobacter*, *Bacillus*, *Micrococcus*, *Pseudomonas*, *Thiobacillus*, *Thiospirillopsis*, *Thiovulum*, e também da influência de microrganismos redutores de sulfato, tais como as espécies *Desulfobacter*, *Desulfobacterium*, *Desulfococcus*, *Desulfomonas*, *Desulfonema*, *Desulfosarcina*, *Desulfotomaculum*, *Desulfovibrio*, *Desulfuromonas* e *Thermodesulfobacterium*. Os microrganismos oxidativos aceleram a produção de íon férrico a partir do íon ferroso, que por sua vez acelera o processo de geração de drenagem ácida. Os microrganismos redutores de sulfato têm sido estudados e testados no tratamento de DAM. O entendimento atual sobre isso é que eles atuam no sentido de minimizar a sua formação.

Ao buscar esclarecer qual mecanismo será preponderante quando combinada a aplicação de ozônio com microrganismos oxidantes de ferro e redutores de sulfatos, foram realizados estudos avaliando esses parâmetros.

Assim, este trabalho ocorreu em duas frentes: com estéril da mineração de carvão de Santa Catarina e com estéril da Mineração de urânio de Minas Gerais. Na realização dessa tarefa, impôs-se o seguinte ordenamento temporal e de ações:

- Quantificação das unidades celulares de microrganismos oxidantes de ferro e sulfato-redutores dos estéreis de carvão e de urânio, por meio da determinação do número mais provável (NMP).
- Após a determinação do NMP, foram realizados os procedimentos para o isolamento das espécies de interesse.
- Posteriormente, foram realizadas ações para o aumento da quantidade de biomassa celular.
- Concomitantemente com essas ações, fez-se a análise das características geológicas dos estéreis de mineração de carvão e de urânio.
- Em seguida, foram montados, simultaneamente, os estudos com os estéreis de mineração de carvão e urânio.
- Execução de um planejamento experimental utilizando lisímetros em laboratório e em campo.
- Os parâmetros mensurados foram a presença de metais lixiviados, a acidez, o pH, a presença de microrganismos redutores de sulfato, bem como a presença de oxidantes de ferro, entre outros.

Esses resultados permitiram avaliar qual a estratégia mais adequada para uma futura utilização e aplicação das bactérias catalisadoras, juntamente com a aplicação do tratamento com o gás ozônio nas pilhas de estéreis e de rejeitos de mineração de carvão e de urânio, no sentido de se minimizar a formação de DAM.

DESENVOLVIMENTO DO EXPERIMENTO

OBTENÇÃO DOS MICRORGANISMOS UTILIZADOS NOS EXPERIMENTOS

Coleta de rejeitos de carvão para contagem e isolamento de microrganismos oxidantes de ferro e redutores de sulfato

Dentro das atividades da etapa laboratorial executadas em Criciúma, Santa Catarina, e em Caldas, Minas Gerais, estava o isolamento de microrganismos ferroxidantes e sulfato-redutores. A ideia de trabalhar com microrganismos isolados nas áreas de estudo se deu devido ao fato de esses microrganismos já estarem adaptados às condições ambientais e, portanto, terem mais chances de sucesso quando aplicados. Para essa finalidade, procedeu-se a coleta de rejeitos de carvão, que estavam acondicionados em uma pilha e depositados no local há mais de 12 anos. Em adição, coletou-se lama de uma lagoa formada por drenagem ácida, a qual escoava de um poço de ventilação situado em uma mina abandonada. O objetivo dessas coletas foi quantificar e, posteriormente, isolar os microrganismos oxidantes de ferro e redutores de sulfatos presentes nesses locais.

METODOLOGIA UTILIZADA NA COLETA

Aspectos da coleta serão apresentados nas figuras 1a, 1b, 1c e 1d.

Figuras 1a, 1b, 1c e 1d: Locais de coleta das amostras de solo (a: Área de Lodo; b: Área de bota-fora; c: pilha de rejeito; d) amostras de rejeito).



A



B



C



D

Fontes: Acervo dos Autores.

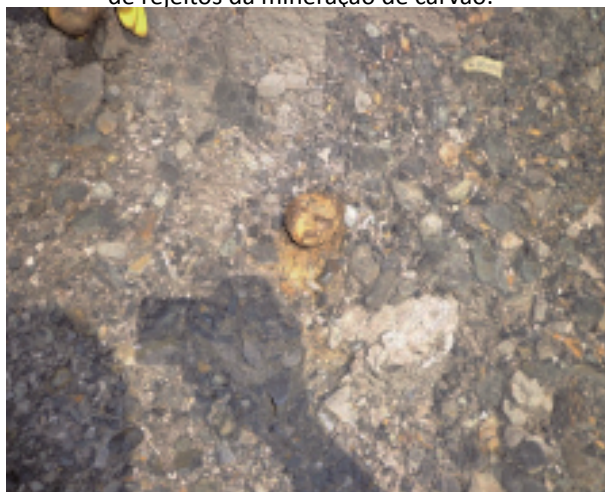
Realizou-se a coleta de amostra do solo proveniente de área de deposição de rejeito de carvão (Pilhas de Rejeito de Carvão) para iniciar o ensaio de NMP (Número Mais Provável). Nessa coleta, foram retiradas quatro amostras de solo da área de deposição de rejeito de carvão, bem como de lodo proveniente da lagoa formada por drenagem ácida, que sai de um poço de ventilação, e do solo de um bota-fora. Elas se dispõem nas coordenadas geográficas: UTM 346 (0696552:6820977) e UTM 347 (0656627:6820699).

As amostras com características de lodo e de sedimento foram coletadas no local que apare-

ce na figura 1a, após a remoção de uma camada de solo superficial de aproximadamente 20 cm. Em seguida, obteve-se cerca de 4 Kg de amostras de cada ponto amostrado, que depois foram separadas e identificadas.

Um aspecto que chamou a atenção durante a coleta foi a presença de fungos do gênero *Pisolithus*, observados nas pilhas de rejeitos enquanto se realizava a coleta, indicando que eles se desenvolvem nas condições inóspitas observadas. Nas figuras 2a e 2b, serão apresentados os fungos observados.

Figura 2a e 2b - Fungo do tipo *Pisolithus* observado em pilhas de rejeitos da mineração de carvão.



A



B

Fonte: Acervo dos Autores.

COLETA DE AMOSTRAS DE ESTÉREIS DA MINERAÇÃO DE URÂNIO EM CALDAS, MG

Novas amostras de sedimento de lodo e de solo foram coletadas nos efluentes da Unidade de Tratamento de Minérios em Caldas, as quais estão localizadas nos pontos da BIA – Bacia Ivan Antunes (2157.479 S; 4630.568 W) e na pilha BF4 - Bota-fora 4 (2156.545 S; 4629.453 W). Essas amostras foram coletadas em uma profundidade mediana de 40 cm, em que se descartou a camada superficial para a realização do isolamento das bactérias e para a obtenção de dados do NMP (CLESCERI et al., 2012).

PADRONIZAÇÃO DO NMP

Para a padronização e a avaliação da técnica de NMP para o grupo de bactérias sulfato-redutoras e ferroxidativas foram preparados antes da coleta os meios de cultura para o crescimento dos microrganismos em tubo de ensaio seguindo a normativa vigente (CLESCERI et al., 2012).

Para a avaliação microbiológica da amostra por meio da determinação do NMP, o teste foi conduzido e realizado no Instituto de Alimentos (I-Ali), localizado no I-Parque (Parque Científico e Tecnológico da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC), situado em Criciúma, SC. Para a diluição dos sedimentos foram utilizados 25 g de cada amostra, que foram diluídas em 225 mL de solução salina 8,5%. Foram preparados cinco tubos para cada diluição. Após a inoculação dos tubos, esses foram incubados em uma estufa a 30°C, sob agitação, pelo período de 20 dias consecutivos. Utilizou-se para as amostras coletadas em Caldas o mesmo procedimento, porém com diluição de até um milhão de vezes.

RESULTADOS DO NMP

PADRONIZAÇÃO DO NMP

Após o período de 21 dias de incubação, verificou-se a presença das unidades celulares das bactérias ferroxidativas e sulfato-redutoras, as quais também foram quantificadas, considerando-

-se as diluições, se houve crescimento, e foram determinadas conforme a tabela 1.

Os tubos com reação de crescimento positiva foram descritos com valores representados pelo símbolo (+) enquanto os tubos sem crescimento foram dispostos com o símbolo (-). Em seguida, os resultados foram comparados com a tabela 2, para determinação final do NMP.

Tabela 1 - Resultados positivos das diluições da amostra de solo para determinação do NMP.

Amostra	Bactérias Ferroxidativas				Bactérias Sulfato-Redutoras			
	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵
79730 Lodo	+++++	+++++	+----	-----	+++++	+++++	+++++	++---
79732 BF baixo	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
79728 BF meio	++++-	+----	-----	-----	+ +---	-----	-----	-----
79731 BF cima	+++--	+----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Controle	-				-			

BF = Bota-Fora.

Fonte: Elaborada pelos autores.

Tabela 2 - Índice de NMP/100 mL de amostra com limite de confiança de 95% para várias combinações possíveis de resultados positivos quando usados cinco tubos por diluição, sendo a primeira diluição de 10 mL, a segunda de 1 mL e a terceira de 0,1 mL.

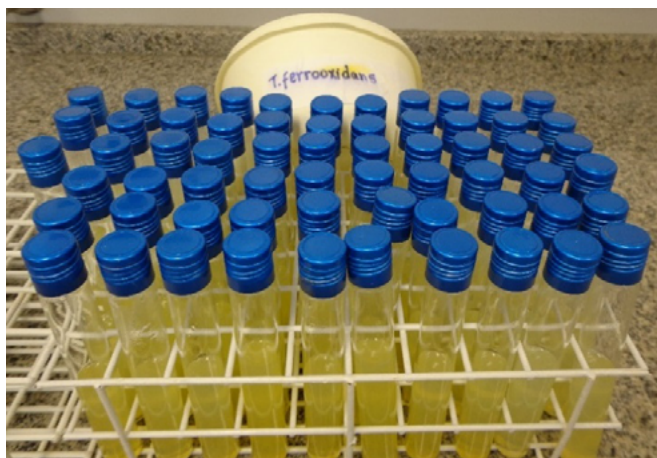
Tubos positivos 10 1 0,1	NMP/ 100 mL	Limites de confiança de 95%		Tubos positivos 10 1 0,1	NMP/ 100 mL	Limites de confiança de 95%	
		Superior	Inferior			Superior	Inferior
0 0 0	< 2,0		6,8	4 0 3	25	9,8	70
0 0 1	1,8	0,09	6,8	4 1 0	17	6,0	40
0 1 0	1,8	0,09	6,9	4 1 1	21	6,8	42
0 1 1	3,6	0,7	10	4 1 2	26	9,8	70
0 2 0	3,7	0,7	10	4 1 3	31	10	70
0 2 1	5,5	1,8	15	4 2 0	22	6,8	50
0 3 0	5,6	1,8	15	4 2 1	26	9,8	70
1 0 0	2,0	0,1	10	4 2 2	32	10	70
1 0 1	4,0	0,7	10	4 2 3	38	14	100
1 0 2	6,0	1,8	15	4 3 0	27	9,9	70
1 1 0	4,0	0,7	12	4 3 1	33	10	70
1 1 1	6,1	1,8	15	4 3 2	39	14	100
1 1 2	8,1	3,4	22	4 4 0	34	14	100

Tubos positivos			NMP/ 100 mL	Limites de confiança de 95%		Tubos positivos			NMP/ 100 mL	Limites de confiança de 95%	
10	1	0,1		Superior	Inferior	10	1	0,1		Superior	Inferior
1	2	0	6,1	1,8	15	4	4	1	40	14	100
1	2	1	8,2	3,4	22	4	4	2	47	15	120
1	3	0	8,3	3,4	22	4	5	0	41	14	100
1	3	1	10	3,5	22	4	5	1	48	15	120
1	4	0	11	3,5	22	5	0	0	23	6,8	70
2	0	0	4,5	0,79	15	5	0	1	31	10	70
2	0	1	6,8	1,8	15	5	0	2	43	14	100
2	0	2	9,1	3,4	22	5	0	3	58	22	150
2	1	0	6,8	1,8	17	5	1	0	33	10	100
2	1	1	9,2	3,4	22	5	1	1	46	14	120
2	1	2	12	4,1	26	5	1	2	63	22	150
2	2	0	9,3	3,4	22	5	1	3	84	34	220
2	2	1	12	4,1	26	5	2	0	49	15	150
2	2	2	14	5,9	36	5	2	1	70	22	170
2	3	0	12	4,1	26	5	2	2	94	34	230
2	3	1	14	5,9	36	5	2	3	120	36	250
2	4	0	15	5,9	36	5	2	4	150	58	400
3	0	0	7,8	2,1	22	5	3	0	79	22	220
3	0	1	11	3,5	23	5	3	1	110	34	250
3	0	2	13	5,6	35	5	3	2	140	52	400
3	1	0	11	3,5	26	5	3	3	180	70	400
3	1	1	14	5,6	36	5	3	4	210	70	400
3	1	2	17	6,0	36	5	4	0	130	36	400
3	2	0	14	5,7	36	5	4	1	170	58	400
3	2	1	17	6,8	40	5	4	2	220	70	400
3	2	2	20	6,8	40	5	4	3	280	100	710
3	3	0	17	6,8	40	5	4	4	350	100	710
3	3	1	21	6,8	40	5	4	5	430	150	1.100
3	3	2	24	9,8	70	5	5	0	240	70	710
3	4	0	21	6,8	40	5	5	1	350	100	1100
3	4	1	24	9,8	70	5	5	2	540	150	1700
3	5	0	25	9,8	70	5	5	3	920	220	2600
4	0	0	13	4,1	35	5	5	4	1600	400	4600
4	0	1	17	5,9	36	5	5	5	> 1600	700	-
4	0	2	21	6,8	40						

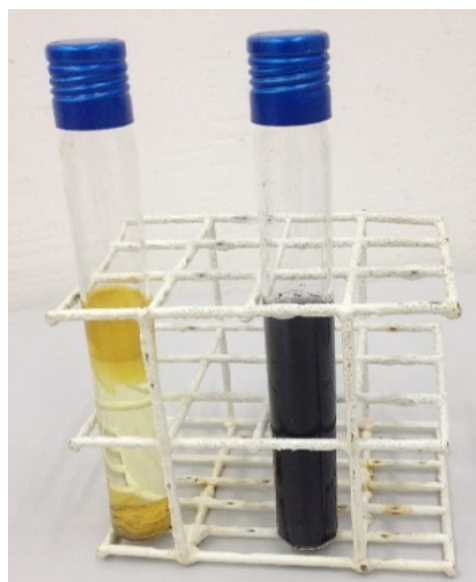
Fonte: CLESCERI et al., 2012.

Após a análise e a comparação dos resultados obtidos na tabela 2, constatou-se que a primeira amostra, 730, retirada do lodo, é a que contém um maior número de unidades celulares viáveis para o processo de isolamento, apresentando $3,5 \times 10^3$ cel.mL⁻¹ para bactérias ferroxidativas e um número aproximado ou maior que $1,6 \times 10^4$ cel.mL⁻¹ para as bactérias sulfato-redutoras; a segunda amostra, 728, retirada da camada mediana do bota-fora, apresentou 170 cel.mL⁻¹ para bactérias ferroxidativas e 45 cel.mL⁻¹ para bactérias sulfato-redutoras. A terceira amostra, 731, retirada da camada superior do bota-fora, apresentou apenas 110 cel.mL⁻¹ para bactérias ferroxidativas, pois nenhuma unidade celular foi encontrada nos tubos para crescimento das bactérias sulfato-redutoras. Por fim, na quarta e última amostra, 732, retirada da camada inferior do bota-fora, também nenhuma unidade celular foi encontrada com a utilização dos meios testados. Nas figuras 3a e 3b serão apresentados os microrganismos logo após serem inoculados e após o período de incubação, respectivamente.

Figuras 3a e 3b - Microrganismos recém-incubados (a) e depois de incubados (b). No frasco amarelo estão as oxidantes de ferro; no escuro, as redutoras de sulfato.



A



B

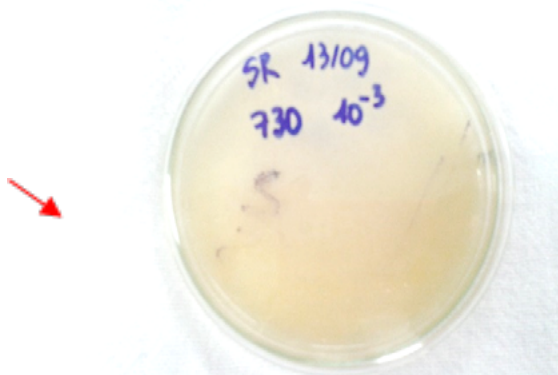
Fontes: Acervo dos autores.

ISOLAMENTO DAS BACTÉRIAS

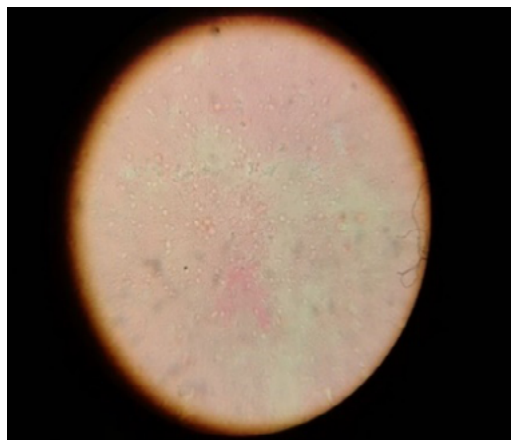
Para o isolamento do grupo de bactérias ferroxidativas e sulfato-redutoras foram utilizados os tubos positivos do NMP. Essas bactérias foram repicadas com o auxílio de uma alça de platina em placas de Petri contendo os meios acrescidos de 20 g de Agar-Agar. E por meio da técnica de esgotamento procedeu-se o isolamento das unidades celulares formadoras de colônias.

As placas foram incubadas em estufa a 30°C pelo período de 20 dias. A presença das bactérias sulfato-redutoras foi diferenciada na análise de coloração, sendo possível observar a presença de colônias macroscópicas escuras e também a sua micromorfologia por meio da coloração de Gram em lâminas de microscopia para a observação em microscópio óptico com aumento de 1000 vezes. Essas bactérias com cor avermelhada são gram-negativas, em forma de bastonetes, variando de 0,6 a 0,8 µm de tamanho, conforme figuras 4a e 4b.

Figuras 4a e 4b - Grupo de bactérias sulfato-redutoras (a). Colônias macroscópicas (b). Micromorfologia das bactérias sulfato-redutoras.



A



B

Fontes: Acervo dos autores.

REPIQUE DOS ISOLADOS

Nas colônias escuras isoladas das bactérias sulfato-redutoras, procedeu-se o segundo repique em novos meios de cultura, sendo inoculadas 20 placas e cinco *slants* (tubos com meio inclinado), para o crescimento e início da manutenção celular em refrigerador a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Nos isolados das bactérias ferroxidativas, novas placas foram reinoculadas, já que nenhuma placa evidenciou um crescimento expressivo de

colônias durante a primeira passagem para o meio sólido. Esse problema é recorrente em muitas pesquisas e geralmente está associado à formulação do meio de cultura. Segundo Garcia Júnior (1989), a técnica da inoculação de amostras em meios seletivos, seguida de transferência pelo repique, nem sempre conduz a um rápido enriquecimento e aumento da espécie. Normalmente, há substanciais diferenças entre os meios seletivos e aqueles onde as células se desenvolveram. Entre os meios mais utilizados nos estudos desse grupo de bactérias está o meio chamado "9K", desenvolvido por Silverman e Lundgren (1959), e o meio "T&K", desenvolvido por Tuovinen e Kelly (1973).

Assim como foi descrito por Clesceri et al. (2012), o cultivo nesses meios de cultura, na forma líquida, é de simples execução; entretanto, a obtenção de colônias em meio sólido requer cuidados especiais. A obtenção de um meio solidificado com a adição de agar comum no meio de cultura deve ser descartada, pois a presença no agar de açúcares solúveis, normalmente a galactose, inibe o crescimento da espécie. Somente em agar ultrapuro ou em meios contendo a adição de agarose de alta qualidade é que se pode obter um crescimento colonial significativo.

AUMENTO DE ESCALA PARA PRODUÇÃO DE BIOMASSA CELULAR

Continuando os trabalhos desenvolvidos, a partir dos resultados obtidos pelo isolamento e padronização do número mais provável de unidades celulares das bactérias ferroxidativas e sulfato-redutoras, elaborou-se uma análise das condições para o aumento de escala (*Upstream*) das bactérias envolvidas. O objetivo dessa etapa foi a obtenção de

biomassa celular com viabilidade e em quantidade, para que em etapas futuras possam ser inoculadas no estéril em escala maior, conforme o planejamento elaborado.

PADRONIZAÇÃO DO INÓCULO INICIAL

Dando sequência ao aumento de escala na produção das unidades celulares das bactérias ferroxidativas e sulfato-redutoras, utilizou-se um inóculo previamente preparado em frascos Erlenmeyer com 200 mL de meio de cultura 9K e SR (CLESCERI et al., 2012). Foi inoculada uma alçada da linhagem de bactérias ferroxidativas isoladas em placas de Petri, tomando como base suas características macromorfológicas de coloração e forma. Para a inoculação das bactérias sulfato-redutoras, utilizou-se uma alçada

das colônias de bactérias obtidas diretamente do tubo inclinado com agar-agar. Os frascos inoculados foram incubados a 30 °C por 21 dias. Para verificação da pureza do inóculo inicial, foram preparadas lâminas de microscopia a fresco e analisados os inóculos em microscópio binocular na lente de aumento de 1000 vezes.

PREPARO DE FRASCOS DE CULTIVO

Para o processo de bioaugmentação celular, foram preparados 3 litros dos meios de cultura 9K e SR em frascos Mariotte de 5 litros, com adaptação para a injeção de oxigênio por meio de um borbulhador de pedra porosa, conforme demonstrado nas figuras 5a, 5b, 5c, 5d, 5e, 5f, 5g e 5h.

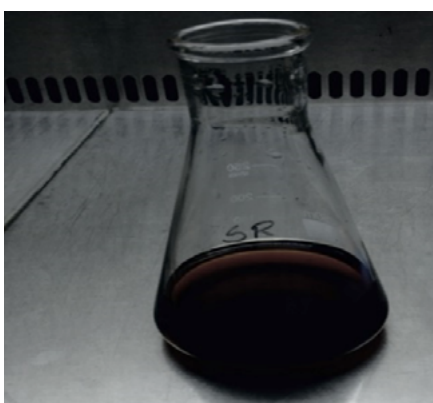
Figuras 5a, 5b, 5c, 5d, 5e, 5f, 5g e 5h - Sequência de imagens ao longo do aumento de escala dos microrganismos oxidantes de ferro (alaranjado) e redutores de sulfato (escuros).



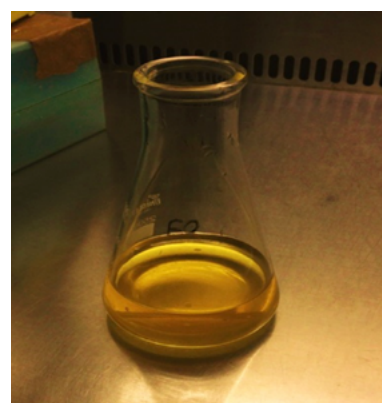
A



B



C



D



E



F



G



H

Fontes: Acervo dos autores.

Após o preparo e a esterilização em autoclave a 121 °C por 20 minutos, os meios foram inoculados com suas respectivas linhagens de bactérias e as oxidantes de ferro foram suplementadas com injeção de oxigênio por meio de uma bomba de ar. O frasco contendo o meio SR foi protegido da luz e nenhuma fonte de oxigênio foi utilizada. A incubação foi realizada em temperatura ambiente e perdurou por 21 dias.

RESULTADOS DO AUMENTO DE ESCALA

Ao realizar a análise microscópica dos inóculos utilizados, percebeu-se que tanto as bactérias ferrooxidativas cultivadas no meio 9K quanto as sulfato-redutoras obtiveram crescimento significativo e aumento considerável de biomassa celular.

COMPOSIÇÃO E SIMULAÇÃO DOS EXPERIMENTOS LABORATORIAIS

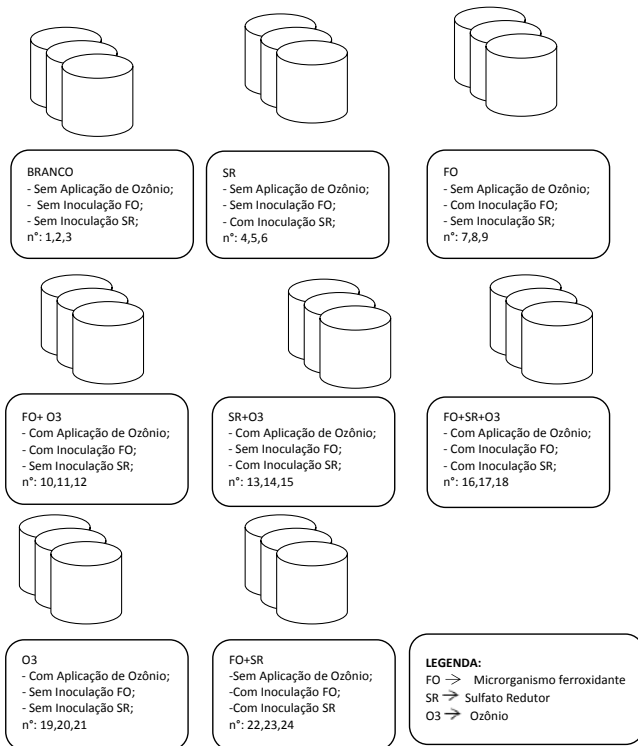
Os experimentos desenvolvidos neste estudo buscam soluções de longa duração para o problema enfrentado com a geração de drenagem ácida pelos depósitos de estéréis de mineração que ocupam a grande área superficial de onze municípios da região carbonífera, com volume incerto devido à forma como ocorreu a deposição quando se efetuou a mineração a céu aberto.

Assim, com base nos projetos desenvolvidos pelo IPAT/UNESC (2002-2013) e de alguns trabalhos apresentados na literatura, em especial os que referenciam o tratamento químico *in situ*, foi estabelecida

a metodologia para avaliar os efeitos da aplicação de ozônio e de microrganismos oxidantes de ferro e os redutores de sulfato. Visou-se, por um lado, à mitigação e à prevenção da geração de acidez liberada dos estéreis da mineração de carvão e, por outro, a possível aceleração na cinética da formação de DAM com o consequente esgotamento dos materiais que dão origem à DAM.

Nesse sentido, em reunião geral na sede da Brasil Ozônio, em São Paulo, foi decidido que este estudo seria realizado combinando-se três variáveis, a saber: a presença de ozônio, de microrganismos ferrooxidantes e de microrganismos sulfato-redutores. O planejamento experimental resultante é representado na figura 6. Decidiu-se, ainda, que o experimento laboratorial seria realizado utilizando-se o estéril de mineração de carvão da região carbonífera do sul do estado de Santa Catarina.

Figura 6 - Desenho esquemático do delineamento experimental do subprojeto Pilhas.



Fonte: Elaborada pelos autores.

CARACTERIZAÇÃO DO ESTÉRIL DE MINERAÇÃO

CARACTERIZAÇÃO GEOTÉCNICA DOS ESTÉREIS

A coleta e a análise do estéril de mineração foram acompanhadas pela equipe de solos do IDT da UNESC e a densidade em campo foi realizada no rio Pio, que fica situado no município de Treviso, SC, onde foi coletada a amostra. Nas figuras 7a, 7b, 7c, 7d, 7e e 7f serão apresentados detalhes da área de estéreis onde foi coletada a amostra e onde foram realizadas as análises.

Figuras 7a, 7b, 7c, 7d, 7e e 7f - Aspecto do solo (estéril) de onde foi retirada a amostra para o preenchimento dos lisímetros – medidas de densidade em campo.



A



B



C



D



E



F

Fontes: Acervo dos autores.

Os resultados das análises realizadas apontaram uma densidade seca máxima de $1,719 \text{ g.cm}^{-3}$ e uma umidade ótima de 16,1%. Outros parâmetros mensurados foram o ISC (Índice de Suporte Califórnia ou CBR Califórnia), que apresentou valores percentuais de 7,6%, e o índice de expansão, que foi de 0,80%. Esses resultados serviram para balizar o grau de compactação do estéril nos lisímetros.

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS ESTÉREIS

Na tabela 3 é apresentado o resultado da análise química realizada por FRX (Fluorescência de Raios X). Ao se observar os resultados, verificou-se que não há presença de enxofre e há baixo teor de ferro, o que indicou uma pequena concentração de pirita. Entretanto, o teor de alumínio estava alto e poderia desencadear acidez.

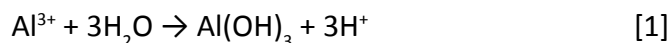
Tabela 3 - Análise do Estéril da Mineração de Carvão realizada por FRX.

Elementos	Teor (%)	Elementos	Teor (%)
Al_2O_3	14,16	B_2O_3	-
CaO	< 0,05	Li_2O	-
Fe_2O_3	2,88	BaO	-
K_2O	1,72	Co_2O_3	-
MgO	0,40	Cr_2O_3	-
MnO	< 0,05	PbO	-
Na_2O	0,14	SrO	-
P_2O_5	< 0,05	ZnO	-
SiO_2	72,55	$\text{ZrO}_2+\text{HfO}_2$	-
TiO_2	0,73	Perda Fogo	7,37

Fonte: Elaborada pelos autores.

Na tabela 4, apresentam-se outros parâmetros da análise físico-química. Observa-se o baixo valor para o pH, indicando um potencial de acidez que está além do esperado quando se obser-

va o teor de enxofre. Uma possível explicação para a geração de acidez é que esse alumínio que está presente na fase caulinita é liberado em íons Al^{3+} e, posteriormente, hidrolisado, produzindo íons H^+ segundo a reação descrita na equação 1.



CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DOS ESTÉREIS

Na figura 8, é apresentado o difratograma de raios X da amostra de estéril de mineração. Foram identificados os picos correspondentes ao quartzo e à fase caulinita e uma pequena presença de ilita. A caulinita é um silicato de alumínio hidratado. Sendo assim, justifica-se a presença de alumínio observada em grande quantidade na análise química.

Tabela 4 - Caracterização físico-química do estéril de mineração realizada por diversas técnicas.

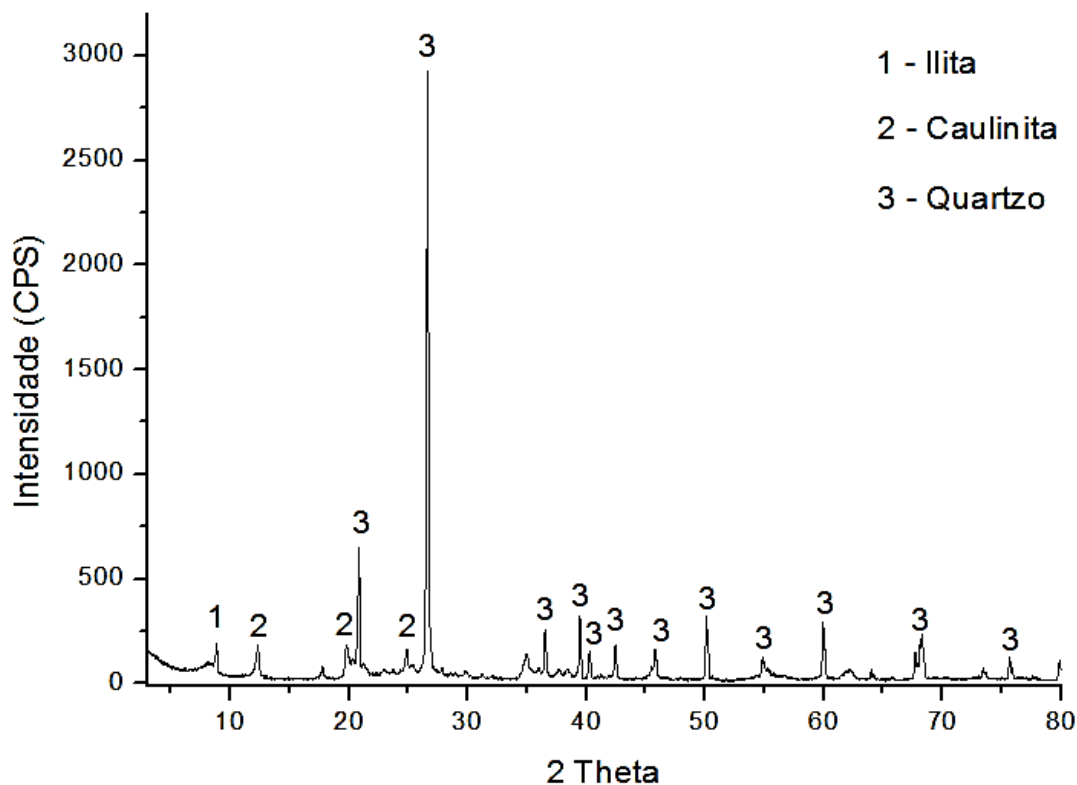
ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS		
Parâmetros	Resultados	Métodos analíticos
Acidez (mg $CaCO_3/L$) ⁽¹⁾	75,9	Titulométrico ⁽²⁾
Acidez Potencial (H + Al^{3+}) (cmol/dm ³)	171,9	Cálculo – SMP
Cloretos solúveis em água (mg/L) ⁽¹⁾	1,7	Cromatografia de íons
Enxofre Pirítico (% m/m) ⁽⁴⁾	0,07	Titulométrico – NaOH
Enxofre Sulfático (% m/m) ⁽⁵⁾	0,02	Cromatografia de íons
Enxofre Total (% m/m) ⁽⁴⁾	0,11	Titulométrico – NaOH
Fluoretos (mg/L)	ND	Cromatografia de íons
Índice de SMP	2,80	Potenciométrico
pH em água (1:1)	2,40	
pH 1:5 ($CaCl_2$)	2,43	
Sulfato solúvel em água (mg/L) ⁽¹⁾	85,5	Cromatografia de íons
Sulfeto solúvel em água (mg/L) ⁽¹⁾	ND	Iodométrico
Nitrato solúvel em água (mg/L) ⁽¹⁾	0,1	Cromatografia de íons ⁽³⁾

Fontes: Acervo dos autores.

Observações: - Ensaios realizados na amostra seca a 42°C. ND = não detectado. (%) = porcentagem mássica (massa/massa). ⁽¹⁾ = Parâmetros analisados no extrato aquoso baseado na NBR 10006:2004, com agitação por 18 horas. ⁽²⁾ SME WW-2310B(2). ⁽³⁾ SME WW-4500-S2-F. ⁽⁴⁾ ABNT – NBR 8295 – Dezembro/1983. ⁽⁵⁾ ABNT – NBR 8297 – Dezembro/1983.

Fonte: Elaborada pelos autores.

Figura 8 - Difratoograma de raios X do estéril de mineração.



Fonte: Elaborada pelos autores.

CARACTERIZAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA DOS ESTÉREIS

A conclusão das análises ecotoxicológicas realizadas aponta que a amostra possui característica toxicológica segundo os critérios adotados pela legislação estadual.

CARACTERIZAÇÃO QUANTO À PRESENÇA DE HPAs NOS ESTÉREIS

Na tabela 5, são apresentados os resultados relativos à presença de HPAs (Hidrocarbonetos Poliaromáticos). Pôde-se perceber que alguns estão muito acima do quanto permite a legislação.

Tabela 5 - Análise da presença de HPAs realizada por cromatografia.

Compostos	Resultados (µg/kg base seca)
Naftaleno	14
Acenaftileno	<5
Acenafteno	<5
Fluoreno	26
Fenantreno	303
Antraceno	<5
Fluoranteno	26
Pireno	31
Benzo (a) Antraceno	<5
Criseno	118
Benzo (b) Fluoranteno	57
Benzo (k) Fluoranteno	<5
Benzo (a) Pireno	<5
Indeno {1,2,3,CD} Pireno	7
Dibenzo {a,b} Antraceno	9
Benzo {g,h,i} Perileno	18

Fonte: Elaborada pelos autores.

MONTAGEM E ENCHIMENTO DOS LISÍMETROS

De acordo com o planejamento experimental e conforme as características mensuradas em campo, os lisímetros foram montados e se compactou o solo. Nas figuras 9a, 9b, 10a, 10b, 10c e 10d podem ser observados os detalhes da montagem e do enchimento desses lisímetros, os quais foram montados em laboratório em Criciúma e preenchidos com estéreis de mineração de carvão. Em Minas Gerais, eles foram montados em campo aberto e preenchidos com estéreis de mineração de urânio.

Os lisímetros do experimento com estéreis de carvão tinham volume útil de 80 litros. Foram colocados 10 cm de brita no fundo para evitar o entupimento das torneiras. Em seguida, peneirou-se o estéril com o auxílio de uma peneira de 32mm, preenchendo-o e compactando-o de forma a simular as condições reais em campo. Na sequência, foi determinada a quantidade de água inserida nos lisímetros. Determinou-se que seria seguido o índice pluviométrico médio anual da cidade de Criciúma, que é de 1637,48 mm.ano⁻¹. A proposta era de aceleração no tempo, por isso foi estipulado que o conteúdo de água de um ano seria inserido em 120 dias. Essa aceleração resultou em um valor efetivo de água em cada tubo de 28,3L.mês⁻¹. Essa precipitação foi realizada em dias espaçados, por inserção direta de água. Depois foram inoculados os microrganismos e aplicado ozônio, seguindo o planejamento experimental.

Figuras 9a e 9b: Os lisímetros com estéreis da mineração de carvão depois de preenchidos e compactados.



A



B

Fontes: Acervo dos autores.

Figuras 10a, 10b, 10c e 10d - Os lisímetros com estéreis da mineração de urânio depois de preenchidos e compactados.



A



B



C



D

Fontes: Acervo dos autores.

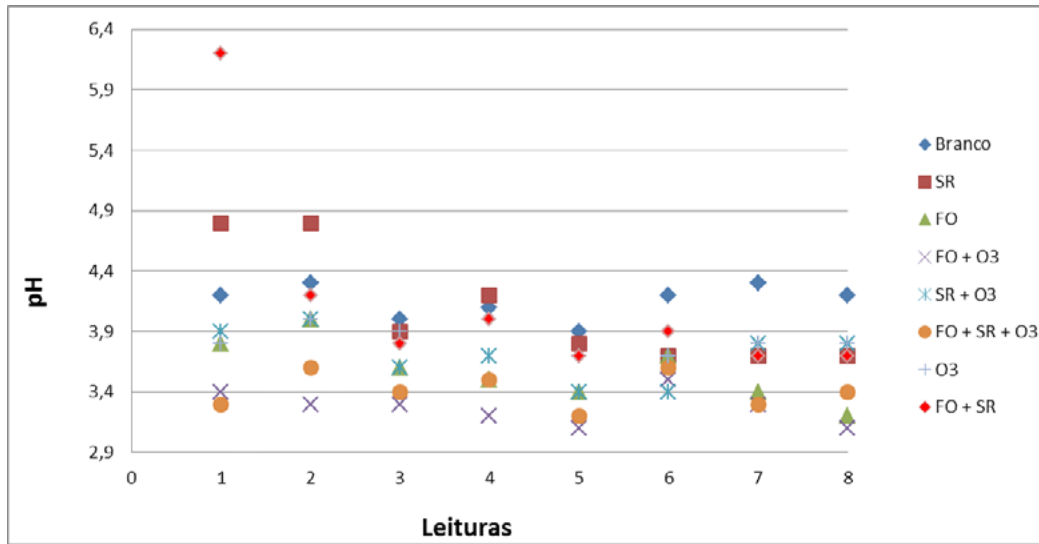
Para o início do experimento, optou-se por inocular 5% do volume total do lisímetro construído. O volume de terra colocado foi de aproximadamente 80L. Assim, utilizou-se aproximadamente 4L de inóculo em cada lisímetro, conforme o planejamento experimental. Foi determinado, ainda, que não se faria o encapsulamento dos MOs (microrganismos), pois, apesar das vantagens, de eles permanecerem por mais tempo protegidos e com nutrientes, o fato de estarem encapsulados traria dificuldades na aplicação em campo. Pensando nessa aplicação dos MOs oxidantes de ferro em campo, percebeu-se que a melhor maneira seria aplicá-los em solução líquida consorciada com o ar, succionada em um tubo Venturi. O ar e as gotículas do líquido atingiriam as camadas mais profundas do lisímetro e permeariam por meio das partículas, alcançando o raio de ação. Tal procedimento foi realizado visando-se aplicar, no futuro, a mesma metodologia nas pilhas de rejeito.

RESULTADOS

ESTÉRIL DA MINERAÇÃO DE CARVÃO

Os resultados foram avaliados e serão apresentados nas representações gráficas que aparecem nas figuras 11 a 19. De forma geral, observou-se que os resultados dos experimentos não apresentaram mudanças bruscas ao longo do tempo dos testes. Destaca-se que a amostra “branco”, com valores que podem ser visualizados na figura 11 foi a que apresentou o pH mais elevado, indicando que todas as demais combinações aceleraram a formação de acidez. A combinação do uso de ozônio com as bactérias ferroxidantes resultou em um pH abaixo de 3,40 ao longo das medidas. Pode-se inferir que essa combinação acelera a formação da DAM.

Figura 11 - Comportamento do pH em função das leituras ao longo do tempo (leituras a cada 21 dias).

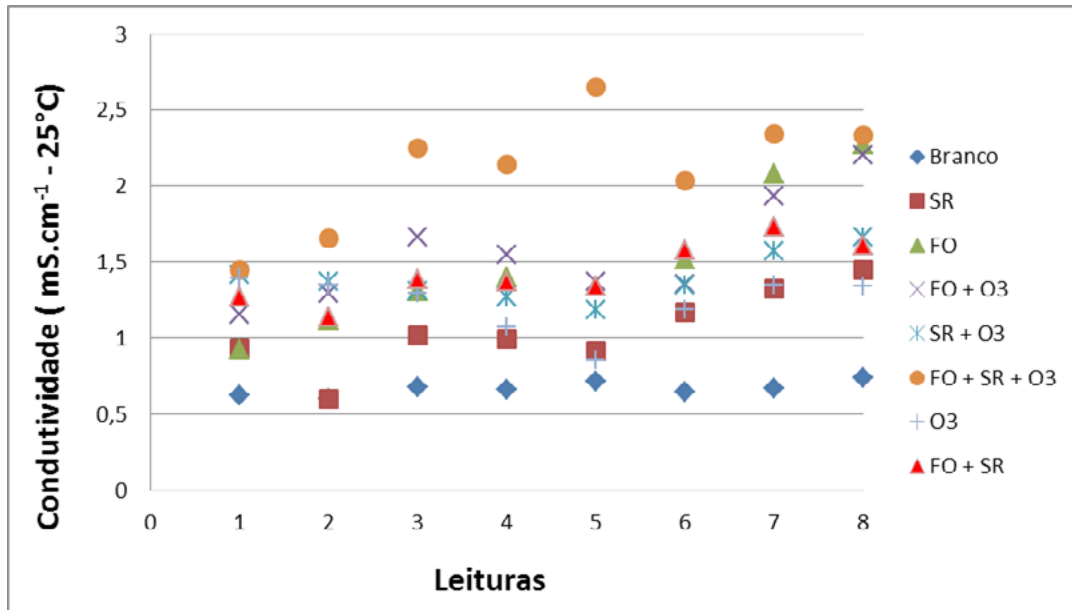


Fonte: Elaborada pelos autores.

O comportamento do pH analisado junto com o Eh nos dá uma ideia da potencialidade de formar drenagem ácida apresentada pelo conjunto. Posteriormente, quando analisadas as figuras 12, 13, 14 e 15, serão apresentados os gráficos que nos permitem analisar essa tendência.

Se analisarmos o comportamento da condutividade, é possível percebermos na figura 12 que o branco permanece estável com o passar do tempo. As leituras para o conjunto FO + SR + O3 indicam que este apresenta os valores mais elevados ao longo de todo o experimento. Já os conjuntos FO e FO+O3 indicaram aumentos ao longo do tempo e, principalmente, nas últimas medidas.

Figura 12 - Comportamento da condutividade em função das leituras realizadas ao longo do tempo (leituras a cada 21 dias).



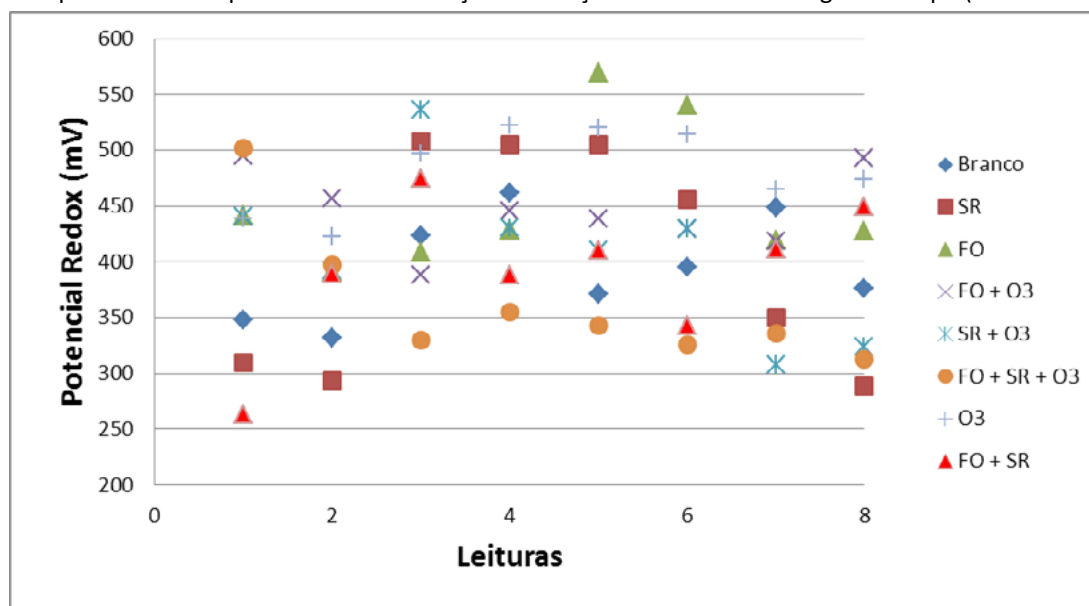
Fonte: Elaborada pelos autores.

As leituras dos demais conjuntos indicaram que eles possuem uma leve tendência de aumento. Esse fato do aumento da condutividade está atrelado ao aumento das espécies iônicas livres no solubilizado.

Ao analisarmos o comportamento quanto ao potencial de redução em função do tempo (figura 13), podemos perceber que, de forma geral, há uma tendência de queda. Entretanto, no conjunto dos microrganismos sulfato-redutores, essa queda é mais expressiva, enquanto que para as sulfato-redutoras combinadas com ozônio há um leve aumento. O potencial de redução é uma importante análise para determinar em conjunto com o pH a possibilidade de se realizar tratamentos da DAM.

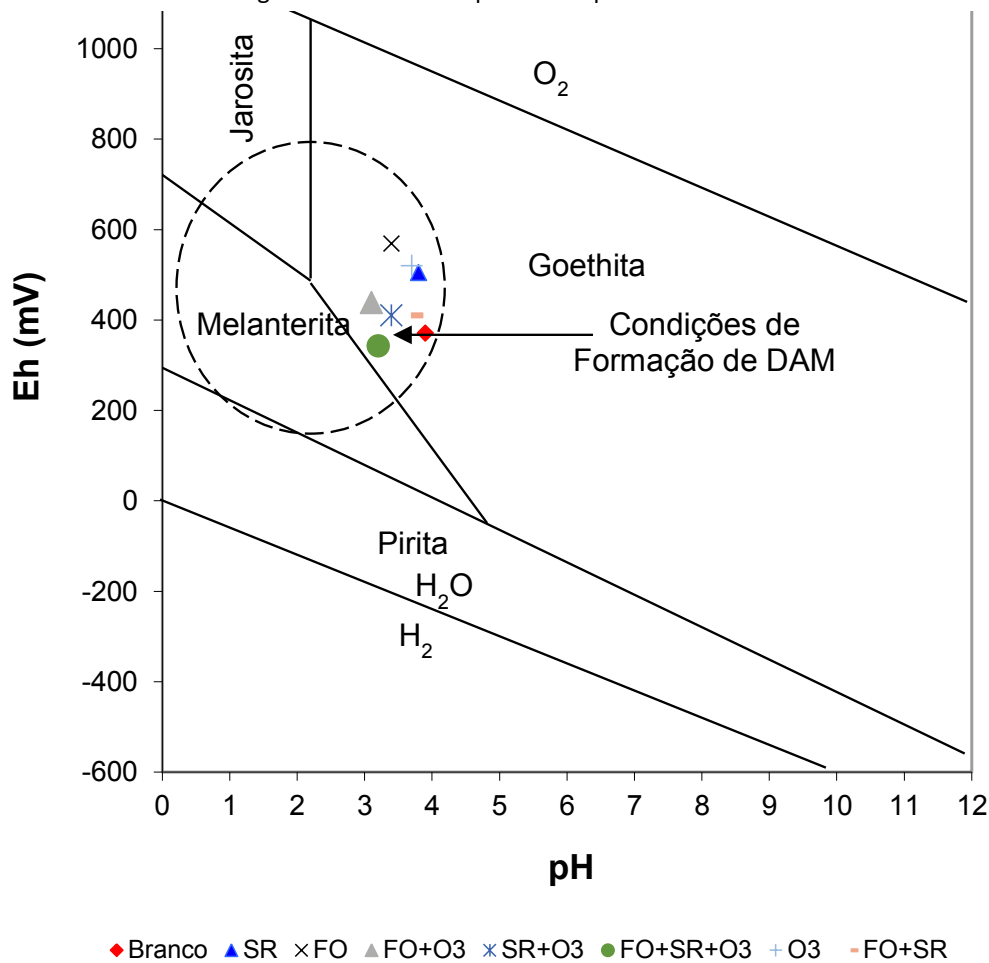
A seguir será apresentada uma análise em que se combinam os valores de pH e de Eh para o sistema água, ferro, sulfato e oxigênio a 25°C de temperatura e pressão de 1 atm. As linhas que aparecem nas figuras 14 e 15 definem o campo de estabilidade das fases minerais goethita, jarosita, melanterita e pirita. Serão apresentados somente os dados do quinto e do oitavo ciclo de leituras, sendo que os comportamentos dos demais ciclos serão descritos. É possível observarmos na figura 14 – para a leitura realizada no quinto ciclo – que todos os conjuntos experimentais se encontram dentro do círculo, no qual há tendência de formação de drenagem ácida de mineração.

Figura 13 - Comportamento do potencial de oxirredução em função das leituras ao longo do tempo (leituras a cada 21 dias).



Fonte: Elaborada pelos autores.

Figura 14 - Dados obtidos na leitura do quinto ciclo referentes ao Diagrama pH-Eh para o sistema água, ferro, sulfato e oxigênio a 25°C de temperatura e pressão de 1 atm.



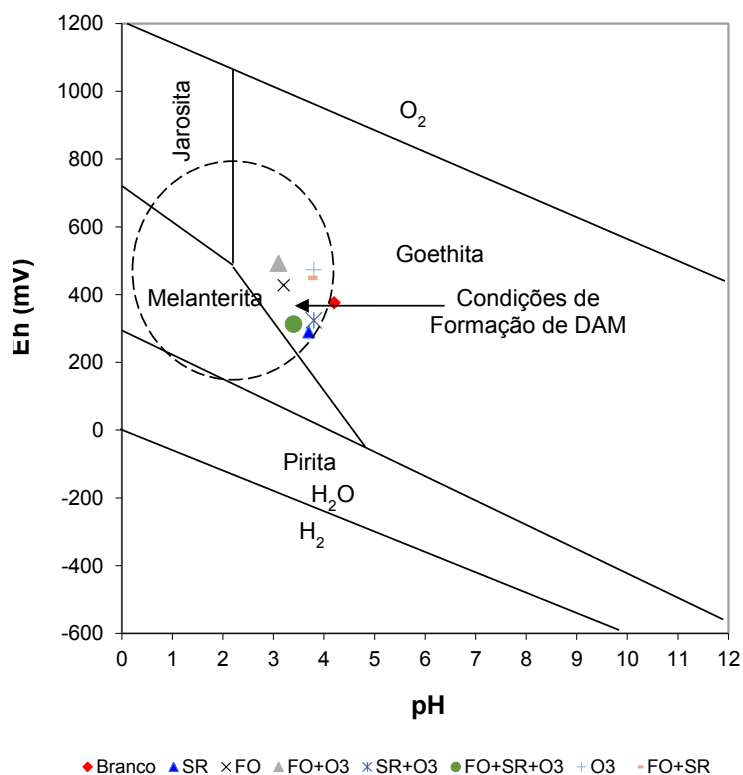
Obs.: As linhas definem o campo de estabilidade das fases minerais goethita, jarosita, melanterita e pirita. A região oval cercada pela linha tracejada indica a região de maior solubilidade de metais. A legenda indica os oito arranjos do delineamento experimental.

Fonte: Adaptada de Brake et al. (2001) e Salomons (1995) apud Spiro e Stigliani (2009).

Na figura 15, que se refere aos dados obtidos na oitava leitura, ao se analisar os conjuntos de lisímetros, percebe-se que o branco saiu do círculo e que as condições são propícias para a formação de DAM. Mais dois conjuntos apresentam tendên-

cia para sair do círculo, a saber: os conjuntos SR e SR+O3. A presença de bactérias sulfato-redutoras nas duas condições adicionais nos leva a crer que elas são as mesmas que estão atuando no sentido de estabilizar as reações de formação de DAM.

Figura 15 - Dados obtidos na oitava leitura referentes ao Diagrama pH-Eh para o sistema água, ferro, sulfato e oxigênio a 25°C de temperatura e pressão de 1 atm.



Obs.: As Linhas definem o campo de estabilidade das fases minerais goethita, jarosita, melanterita e pirita. A região oval cercada pela linha tracejada indica a região de maior solubilidade de metais. A legenda indica os oito arranjos do delineamento experimental.

Fonte: Adaptada de Brake et al. (2001) e Salomons (1995) apud Spiro e Stigliani (2009).

Ao analisarmos as leituras em que se correlacionam o pH e o Eh e a tendência a formar DAM, percebemos uma tendência da amostra “branco” de deixar a região propícia para a geração de DAM.

No conjunto em que são colocados os microrganismos sulfato-redutores, é perceptível um deslocamento no sentido de diminuir o Eh, com tendência a sair dessa região propícia à formação de DAM. Salienta-se, porém, que o conjunto ainda permanece no interior da região. O conjunto dos microrganismos ferrooxidantes não apresentou um deslocamento no interior da região propícia à formação de DAM que pudesse indicar no período monitorado a tendência de parar a geração de DAM. Comportamento idêntico é apresentado em todas

as leituras efetuadas no conjunto em que se combina a aplicação de ozônio com os microrganismos ferrooxidantes.

Ao analisar o conjunto em que estão presentes as três variáveis (Ozônio, Sulfato-Redutores e Ferrooxidantes), é possível perceber uma leve tendência para sair da região formadora de DAM. Porém essa tendência apresentada evolui de forma muito lenta.

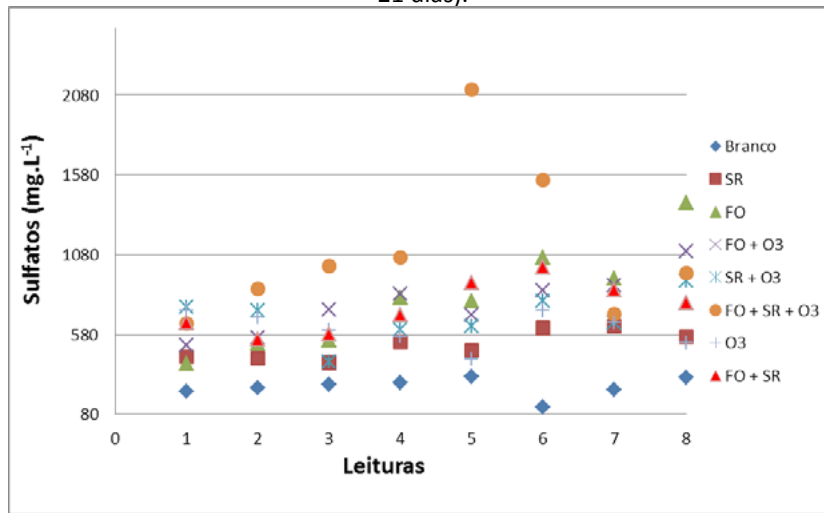
Ao se analisar somente a influência do ozônio, pode ser observado nas figuras 16 e 17 que o ponto correspondente não sofre deslocamento perceptível. Com isso, fica demonstrado claramente que não há tendência de deixar a região que forma a DAM.

O conjunto em que se combinam os dois microrganismos sem a presença de ozônio nos mostra que também não existe a tendência de deixar a região formadora de DAM. Outros parâmetros foram medidos e seus resultados serão apresentados e discutidos a seguir. Os sulfatos não sofreram alteração consistente ao longo do tempo, conforme pode ser observado na figura 18, o que indica que a combinação das variáveis nos limites testados não teve uma influência maior.

O alumínio solubilizado só está aumentando para os dois conjuntos que envolvem os microrganismos ferroxidantes, conforme pode ser visualizado na figura 17, sendo que os demais conjuntos permanecem relativamente estáveis com o passar do tempo.

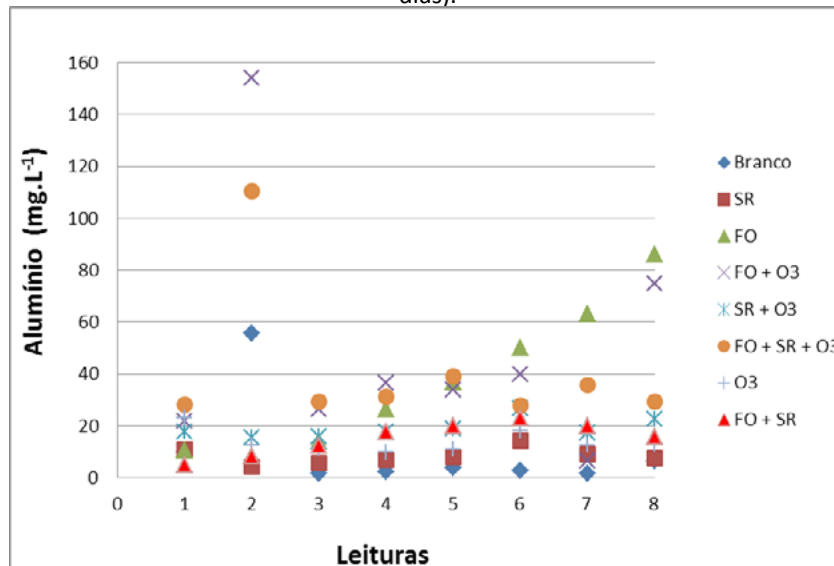
Quanto à presença do íon ferro, o conjunto FO + SR + O3 é o que vem apresentando valores mais significativos, conforme demonstrado na figura 18. Os demais conjuntos parecem muito estáveis ao longo do tempo.

Figura 16 - Comportamento da presença do íon sulfato em função das leituras realizadas ao longo do tempo (leituras a cada 21 dias).



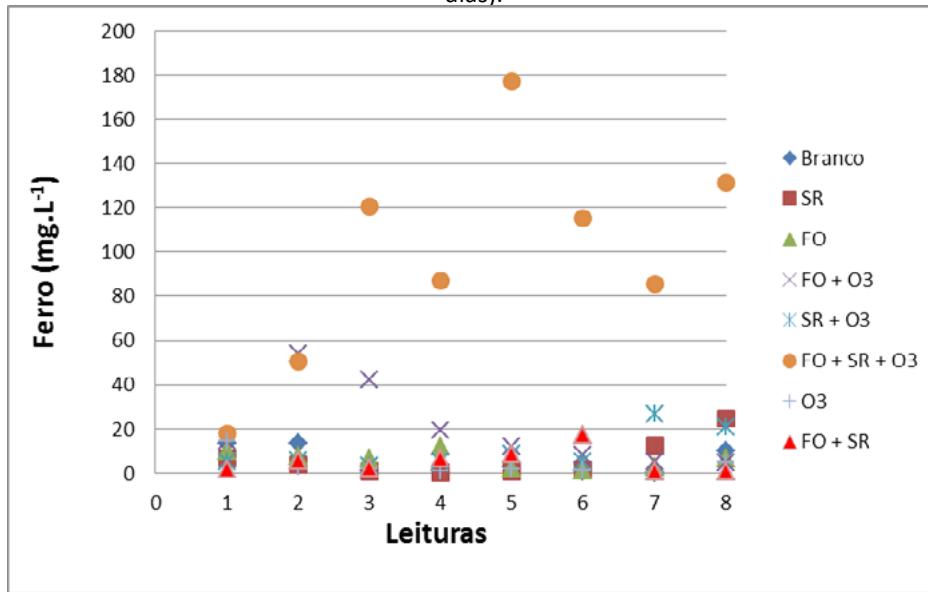
Fonte: Elaborada pelos autores.

Figura 17 - Comportamento da presença de alumínio em função das leituras realizadas ao longo do tempo (leituras a cada 21 dias).



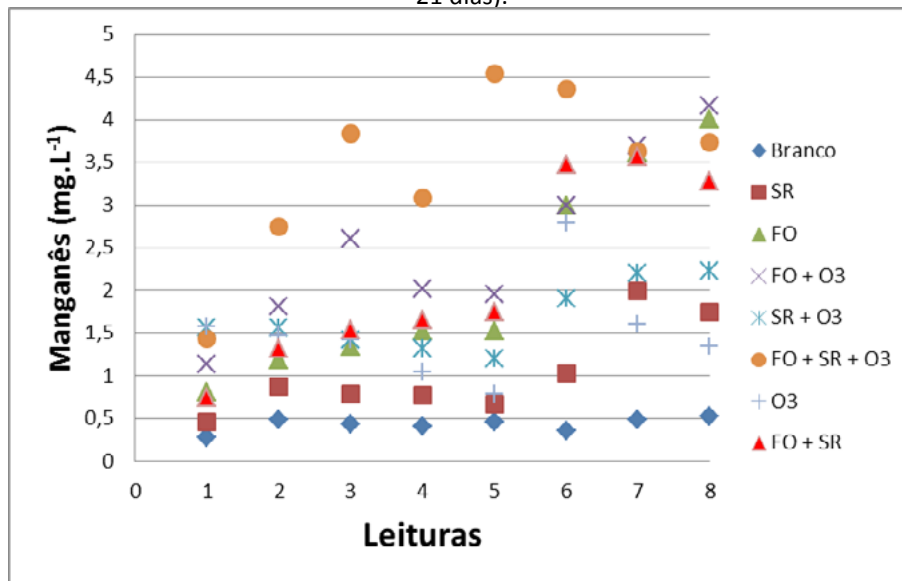
Fonte: Elaborada pelos autores.

Figura 18 - Comportamento da presença de ferro em função das leituras realizadas ao longo do tempo (leituras a cada 21 dias).



Fonte: Elaborada pelos autores.

Figura 19 - Comportamento da presença de manganês em função das leituras realizadas ao longo do tempo (leituras a cada 21 dias).



Fonte: Elaborada pelos autores.

Na figura 19, acima, apresenta-se o comportamento do manganês ao longo do tempo. Com exceção do branco, todos os demais conjuntos apresentam aumento dos valores, com destaque para os conjuntos que envolvem os microrganismos ferroxidantes.

Quanto ao fator de toxicidade, com exceção do branco, todos os outros conjuntos continuam apresentando toxicidade. Assim, pode-se inferir que mesmo naqueles em que o ozônio não é aplicado, os microrganismos presentes desencadeiam o processo que eleva a toxicidade. Os dados das leituras realizadas são apresentados na tabela

6. Pode-se perceber que na última leitura (oitava leitura) diversos conjuntos aumentaram o fator de ecotoxicidade.

Nas tabelas 7 e 8 são apresentados os Números Mais Prováveis dos microrganismos sulfato-redutores e ferroxidantes em todos os ciclos reali-

zados até o momento. Constata-se que nas últimas leituras (7º e 8º ciclos) a presença dos microrganismos após uma queda considerável na sexta leitura apresentou um aumento, apesar da exposição ao ozônio.

Tabela 6 - Fator de toxicidade medido no conjunto de amostras.

	A 1-2-3	B 4-5-6	C 7-8-9	D 10-11-12	E 13-14-15	F 16-17-18	G 19-20-21	H 22-23-24
	BRANCO	SR	FO	FO + O3	SR + O3	FO + SR + O3	O3	FO + SR
Primeira Leitura	2	2	8	32	16	8	8	NR
Segunda Leitura	4	2	4	16	8	16	8	8
Terceira Leitura	2	4	8	16	8	16	8	8
Quarta Leitura	2	3	8	12	8	16	8	8
Quinta Leitura	2	4	8	8	6	24	4	6
Sexta Leitura	2	6	12	8	8	16	4	6
Sétima Leitura	2	4	12	12	4	12	4	6
Oitava Leitura	2	4	24	24	8	12	4	12

Fonte: Elaborada pelos autores.

Tabela 7 - NMP dos microrganismos sulfato-redutores ao longo do tempo.

Lisímetros	1 ciclo (NMP.mL ⁻¹)	2 ciclo (NMP.mL ⁻¹)	3 ciclo (NMP.mL ⁻¹)	4 ciclo (NMP.mL ⁻¹)	5 ciclo (NMP.mL ⁻¹)	6 ciclo (NMP.mL ⁻¹)	7 ciclo (NMP.mL ⁻¹)	8 ciclo (NMP.mL ⁻¹)
1 2 3 (Branco)	12,0.10 ²	6,1.10 ²	4,0.10 ²	4,0.10 ²	10,0.10 ²	9,3.10 ²	6,8.10 ²	8,4.10 ²
4 5 6 (SR)	21,0.10 ²	21,0.10 ²	14,0.10 ²	9,2.10 ²	32,0.10 ²	6,1.10 ²	14,0.10 ²	16,4.10 ²
7 8 9 (FO)	3,6.10 ²	2,0.10 ²	7,8.10 ²	2,0.10 ²	14,0.10 ²	<2.10 ²	4,5.10 ²	4,1.10 ²
10 11 12 (FO + O3)	6,1.10 ²	6,8.10 ²	9,2.10 ²	14,0.10 ²	4,0.10 ²	4,5.10 ²	6,8.10 ²	4,0.10 ²

Lisímetros	1 ciclo (NMP.mL ⁻¹)	2 ciclo (NMP.mL ⁻¹)	3 ciclo (NMP.mL ⁻¹)	4 ciclo (NMP.mL ⁻¹)	5 ciclo (NMP.mL ⁻¹)	6 ciclo (NMP.mL ⁻¹)	7 ciclo (NMP.mL ⁻¹)	8 ciclo (NMP.mL ⁻¹)
13 14 15 (SR + 03)	5,6.10 ²	2,0.10 ²	14,0.10 ²	17,0.10 ²	12,0.10 ²	3,7.10 ²	14,0.10 ²	12,0.10 ²
16 17 18 (FO + SR + 03)	17,0.10 ²	9,2.10 ²	22,0.10 ²	6,8.10 ²	20,0.10 ²	140,0.10 ²	40,0.10 ²	20,0.10 ²
19 20 21 (03)	7,8.10 ²	4,5.10 ²	7,8.10 ²	4,5.10 ²	17,0.10 ²	7,8.10 ²	9,3.10 ²	17,0.10 ²
22 23 24 (FO + SR)	13,0.10 ²	9,2.10 ²	6,8.10 ²	9,3.10 ²	20,0.10 ²	12,0.10 ²	11,10 ²	20,0.10 ²

Fonte: Elaborada pelos autores.

Tabela 8 - NMP dos microrganismos ferrooxidantes ao longo do tempo.

Lisímetros	1 ciclo (NMP.mL ⁻¹)	2 ciclo (NMP.mL ⁻¹)	3 ciclo (NMP.mL ⁻¹)	4 ciclo (NMP.mL ⁻¹)	5 ciclo (NMP.mL ⁻¹)	6 ciclo (NMP.mL ⁻¹)	7 ciclo (NMP.mL ⁻¹)	8 ciclo (NMP.mL ⁻¹)
1 2 3 (Branco)	2,0.10 ²	1,8.10 ²	2,0.10 ²	7,8.10 ²	1,8.10 ²	7,8.10 ²	4,5 .10 ²	2,8 .10 ²
4 5 6 (SR)	2,0.10 ²	6,1.10 ²	11,0.10 ²	4,5.10 ²	21,0.10 ²	4,5.10 ²	27,0.10 ²	13,0.10 ²
7 8 9 (FO)	12,0.10 ²	<2,0.10 ²	20,0.10 ²	17,0.10 ²	24,0.10 ²	14,0.10 ²	39,0.10 ²	17,0.10 ²
10 11 12 (FO + 03)	14,0.10 ²	17,0.10 ²	20,0.10 ²	12,0.10 ²	24,0.10 ²	6,8.10 ²	32,0.10 ²	14,0.10 ²
13 14 15 (SR + 03)	7,8.10 ²	<2,0.10 ²	9,2.10 ²	6,8.10 ²	4,5.10 ²	7,8.10 ²	14,0.10 ²	6,0.10 ²
16 17 18 (FO + SR + 03)	14,0.10 ²	4,5.10 ²	12,0.10 ²	9,3.10 ²	39,0.10 ²	220,0.10 ²	21,0.10 ²	19,0.10 ²
19 20 21 (03)	17,0.10 ²	1,8.10 ²	17,0.10 ²	6,8.10 ²	26,0.10 ²	4,0.10 ²	22,0.10 ²	8,0.10 ²
22 23 24 (FO + SR)	1,8.10 ²	<2,0.10 ²	39,0.10 ²	6,8.10 ²	14,0.10 ²	14,0.10 ²	20,0.10 ²	12,0.10 ²

Fonte: Elaborada pelos autores.

CONCLUSÃO

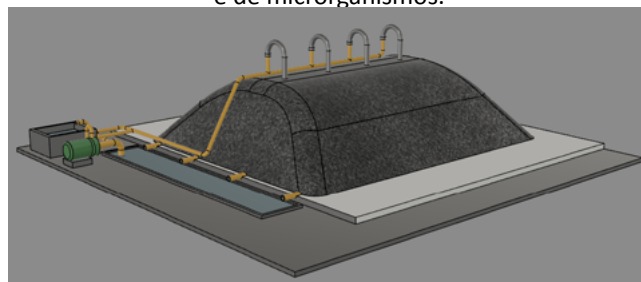
Os resultados obtidos na oitava leitura ou ao final do oitavo ciclo permitiram realizar as seguintes conclusões relativas aos experimentos com os conjuntos de lisímetros:

- a) Quando não ocorreu aplicação de nenhum microrganismo e ozônio (branco), a tendência de formação de ácido diminuiu com o tempo;
- b) Os conjuntos com sulfato-redutores, tanto com a aplicação como sem a aplicação de ozônio, tenderam a sair da zona de formação de DAM;
- c) Todos os demais conjuntos não demonstraram tendência que sinalizasse uma possível saída da região formadora de DAM no período de tempo mensurado.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Os autores acreditam ser possível o uso combinado da aplicação de ozônio e, posteriormente, dos microrganismos redutores de sulfato de tal forma a minimizar a geração de DAM nas pilhas de estéril e de rejeito de mineração. Na figura 20, há uma representação gráfica do que se imagina, em escala plena, para a aplicação dessa técnica de mitigação na geração de DAM.

Figura 20 - Representação de uma pilha de rejeitos sendo tratada com tecnologia em que se consorcia o uso de ozônio e de microrganismos.



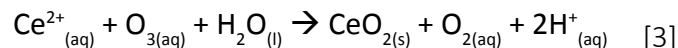
Fonte: Elaborada pelos autores.

REFERÊNCIAS

- BRAKE, S. S. et al. A river runs through it: impact of acid mine drainage on the geochemistry of West Little Sugar Creek pre - and post reclamation at the Green Valley coal mine, Indiana, USA. Department of Geology and Geological Engineering, Colorado School of Mines, Golden, CO 80401, USA. **Environmental Geology** 40, p. 1471-1481, 2001.
- CLESCERI, L. S. et al. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22. ed. Washington: American Public Health Association, 2012. 1360 p.
- GARCIA JÚNIOR, G. **Estudos da biolixiviação de minérios de urânio por *Thiobacillus ferrooxidans***. 1989. 279 f. Tese (Doutorado em Ciências Genéticas) - Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1989.
- SILVERMAN, M. P.; LUNDGREN, D. G. Studies on the chemoautotrophic iron bacterium *Ferrobacillus ferrooxidans*: Na improved médium and a harvesting procedure for securing high cell yields. **Journal of Bacteriology**, v. 77, n. 5, p. 642-647, may 1959.
- SPIRO, T. G.; STIGLIANI, W. M. **Química ambiental**. 2. ed. São Paulo: Ed. Pearson Prentice Hall, 2009. 334 p.
- TUOVINEN, O. H.; KELLY, D. P. Studies on the growth of *Thiobacillus ferrooxidans* – Use of membrane filters and ferrous iron agar to determine viable number and comparison with ¹⁴CO₂ – fixation and iron oxidation as measures of growth. **Archives of Microbiology**, v. 88, n. 4, p. 285-298, 1973.

CONSIDERAÇÕES SOBRE O DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA E SUA APLICAÇÃO NA INB (UTM CALDAS)

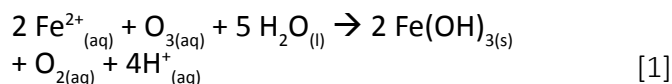
João Paulo Barolli, Maurício de Almeida Ribeiro, Elídio Angioletto, Francisco Luiz Biazini Filho, Márcio Martins, Samy Menasce e Frederico A. Lage Filho



No caso específico de metais solúveis em efluentes oriundos de Drenagem Ácida de Mineração – DAM na Unidade de Tratamento de Minérios da INB de Caldas, MG, e suas implicações impactantes ao ambiente, tudo isso está documentado em relatórios técnicos produzidos pelas Indústrias Nucleares do Brasil – INB e por institutos de ensino e pesquisa parceiros.

O sistema de tratamento para remoção de manganês presente em águas ácidas oriundas de drenagem de mina envolve, frequentemente, métodos como precipitação na forma de hidróxidos, que têm alto custo operacional e implicam na geração de sólidos contendo teores elevados de diversos contaminantes, o que inviabiliza a sustentabilidade desse processo. Enquanto, por um lado, descontamina-se o efluente, por outro, são gerados subprodutos sólidos contendo os contaminantes em questão.

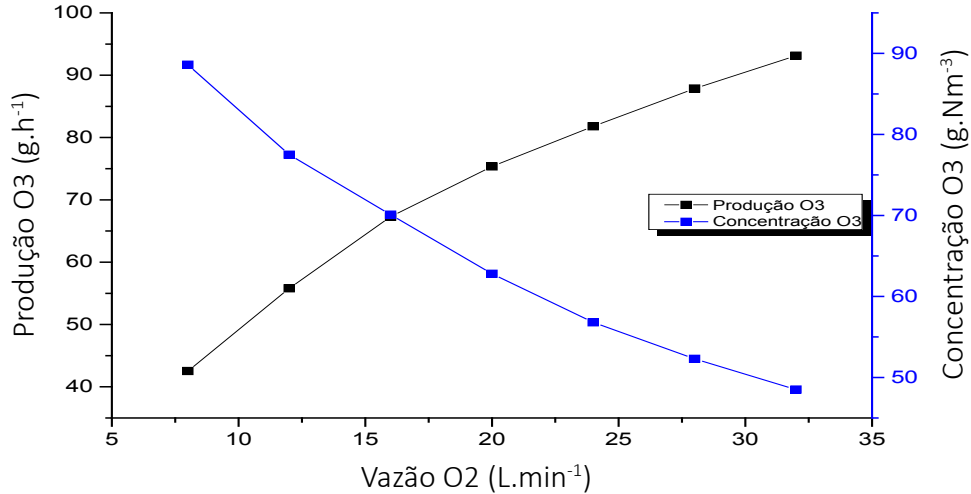
A remoção de íons ferro e manganês dos efluentes a partir da reação com ozônio consiste na oxidação direta dos metais solúveis para estados de oxidação que apresentam alta insolubilidade em água. Por exemplo: íons Fe^{2+} , Mn^{2+} e Ce^{2+} são oxidados, gerando óxidos refratários, a partir das equações 1, 2 e 3, respectivamente.



Ensaio pilotos de injeção de ozônio foram realizados em reatores acoplados entre si a sistemas hidráulicos de recirculação, auxiliados por bombas centrífugas em unidades projetadas em função da vazão de água de alimentação. O processo de otimização foi desenvolvido a partir da variação da vazão de entrada de mistura de gás na geração de ozônio, vazão de alimentação de efluente a ser tratado, concentração ou produção em fluxo de O_3 gerado *in situ* e tempo de contato para efetiva oxidação dos metais.

A faixa de vazão de O_2 utilizada na geração de ozônio varia exponencialmente a concentração e a produção mássica de ozônio (vide figura 1). O ponto de inflexão encontrado foi considerado experimentalmente como ponto ótimo de geração e transferência de O_3 para os sistemas testados.

Figura 1 - Geração de ozônio a partir da tecnologia Brasil Ozônio. Variação de vazão de O_2 ($L \cdot min^{-1}$), concentração ($g \cdot Nm^{-3}$) e produção mássica ($g \cdot h^{-1}$) de O_3 (Geradores BRO3[®]).

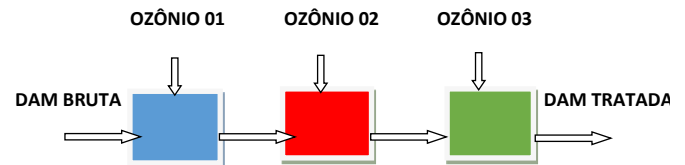


Fonte: Elaborada pelos autores.

As concentrações remanescentes de ferro, manganês, zinco, lantânio e cério foram monitoradas por ICP-OES após cada tratamento e comparadas com as amostras obtidas na alimentação do sistema de tratamento. A concentração inicial de manganês nos diferentes efluentes da unidade variou de 20 até 89 $mg \cdot L^{-1}$ nos ensaios realizados, e a eficiência de remoção atingiu 99%. A concentração total de manganês sob condições otimizadas ficou abaixo de 1,0 $mg \cdot L^{-1}$, respeitando-se o limite permitido pela resolução CONAMA n^o 430/2011, que dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes.

Os comportamentos dos elementos ferro, manganês, zinco, lantânio e cério, na presença de ozônio, foram estudados. A figura 2 ilustra a linha de reatores sequenciais (azul, vermelho e verde) que receberam as respectivas injeções 1, 2 e 3 de ozônio.

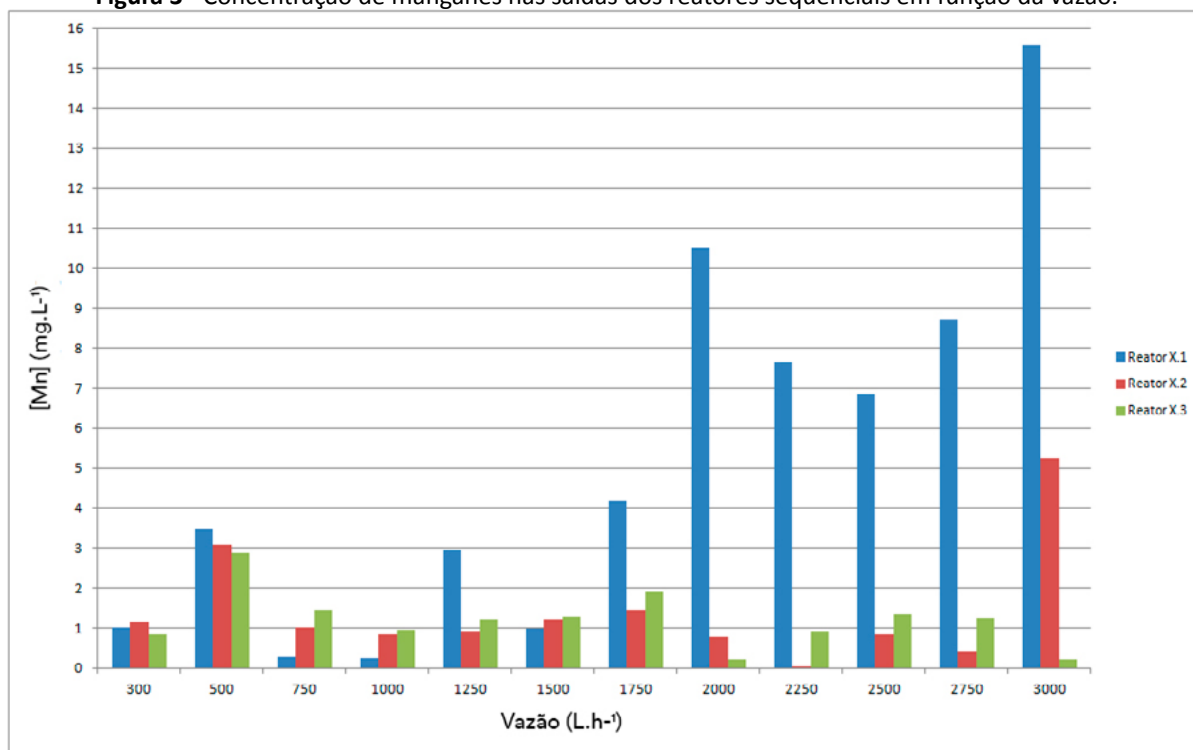
Figura 2 - Representação dos reatores sequenciais e respectivas injeções de ozônio.



Fonte: Elaborada pelos autores.

Dos resultados obtidos, apresenta-se a concentração de manganês (figura 3) nas saídas dos reatores sequenciais em função da vazão de DAM alimentada.

As vazões foram escolhidas com base em avaliações preliminares, que delimitavam a produção de ozônio. Os dados representados foram obtidos a partir da média de três ensaios realizados para cada vazão de DAM. Na figura 3, pôde-se observar concentrações de manganês total encontradas ao longo do processo de injeção de ozônio em diferentes vazões de DAM aplicadas durante a etapa de otimização.

Figura 3 - Concentração de manganês nas saídas dos reatores sequenciais em função da vazão.

Fonte: Elaborada pelos autores.

Nessa etapa de otimização, variou-se, ainda, a concentração de ozônio, que foi de 48,5 a 70,5 g (Nm³)⁻¹. A faixa de verificação de vazão de alimentação da DAM foi de 300 a 3000 L.h⁻¹ e a produção de ozônio variou de 55,8 a 203,0 g.h⁻¹.

A tabela 1 mostra, para cada metal de interesse, o valor médio na entrada e a faixa de variação na saída do tratamento durante a etapa de otimização.

Tabela 1 – Resultados otimizados após tratamentos.

Metal solúvel	Média na Alimentação (mg.L ⁻¹)	Saída do tratamento (mg.L ⁻¹)
[Mn]	24,24	0,11 – 0,92
[Fe]	0,20	0,037 - 0,20
[Zn]	0,50	0,26 – 0,50
[La]	2,36	1,37 – 2,11
[Ce]	0,45	0,05 – 0,32

Fonte: Elaborada pelos autores.

No processo de ozonização, os metais solúveis em seus estados de oxidação mais baixos, Fe²⁺, Mn²⁺ e Ce²⁺, são oxidados em espécies insolúveis em água, sob a forma de óxidos e hidróxidos contendo Fe³⁺, Mn⁴⁺ e Ce⁴⁺. Além disso, outros íons monitorados (Zn²⁺ e La³⁺) também precipitam, em menor proporção, devido à formação de complexos metálicos de baixa solubilidade em água e/ou por coprecipitação.

O resíduo sólido gerado teve sua composição percentual identificada para a matriz estudada. Pôde-se constatar que cerca de 70% do material sólido gerado são óxidos de manganês (IV).

INOVAÇÕES NO TRATAMENTO DA DAM

O tratamento da DAM utilizando o gás ozônio como oxidante ainda é uma novidade e,

portanto, exige sua avaliação de desempenho técnico e levantamento de custos de processo para implantação. Nesse contexto, é importante destacar alguns pontos importantes que demonstram a viabilidade técnica e econômica desse processo como alternativa de tratamento do efluente gerado na UTM.

A questão é: a utilização do ozônio no tratamento de efluentes de drenagem ácida de mina é funcional? Alguns ensaios de bancada e piloto comprovam a validade desse tratamento, pois acima de 99,0% de remoção de manganês inicialmente dissolvido no efluente é oxidado, transformando-se em uma espécie insolúvel em água, especialmente o MnO_2 (pirolusita). Se o meio reacional continuar saturado de ozônio, ocorre a redissolução do manganês e sua oxidação até o estado Mn^{7+} (permanganato), composto de cor púrpura e muito solúvel em água. Logo, quando o efluente tratado com ozônio possui cor rosa claro, sabe-se que todo manganês que estava solúvel (Mn^{2+}) já foi oxidado e precipitado (Mn^{4+}) e ainda possui pequena parcela sendo redissolvida novamente e estabilizada no estado de oxidação Mn^{7+} . Além disso, essa espécie de manganês é instável e naturalmente é reduzida ao longo do tempo a Mn^{4+} . Nos testes realizados, o manganês dissolvido na água foi reduzido de 60 ppm para 0,5 ppm. Comprovada a validade do método tanto na teoria quanto na prática o questionamento remanescente é quanto à viabilidade do processo. A análise de viabilidade é bem complexa, pois diversos fatores devem ser considerados. Alguns dos fatores serão analisados a seguir para que, então, uma conclusão seja alcançada.

Um dos fatores preponderantes nesse processo é conhecer seu custo. Obviamente, a

implementação de uma planta de tratamento de efluentes utilizando gás ozônio necessitará de investimento. Para estimar o custo do processo foi levado em conta o consumo de energia elétrica, visto que o único insumo utilizado é o ar atmosférico, que não possui custo. O custo médio foi de R\$ 2,00 por m^3 de efluente tratado. Após a ozonização, não há mais metais oxidáveis dissolvidos, o pH da água sofre uma pequena queda e fica em torno de 2,5. Utilizando-se cal hidratada para a correção do pH para seis, e considerando-se o preço atual da cal hidratada, o custo com esse insumo gira em torno de R\$ 0,30 por m^3 de DAM, considerando-se os casos mais críticos. No total, tem-se um gasto aproximado de R\$ 2,30 por m^3 de efluente tratado.

Em análise preliminar, é possível fazer uma comparação com o processo utilizado atualmente. No ano de 2015, utilizou-se, em média, 1 Kg de Cal hidratada por m^3 de efluente a ser tratado. Conhecendo-se a densidade da Cal hidratada e a concentração em que essa solução é preparada (100 g/L), chega-se ao resultado de R\$ 4,14 por m^3 de efluente tratado.

Percebe-se que o tratamento com ozônio é aproximadamente duas vezes mais barato do que o convencional utilizado. No ano de 2015, foram tratados cerca de 2 milhões de metros cúbicos de efluente. Considerando-se que nos próximos anos o volume de efluente a ser tratado ainda flutue em torno dos mesmos 2 milhões de metros cúbicos, a economia será maior que 3 milhões ao ano. Assim, em menos de quatro anos, o investimento na planta de ozônio seria retornado.

Outro importante seguimento é a recuperação de metais de valor agregado no

subproduto gerado a partir do tratamento dos efluentes da UTM no tratamento convencional. Em 2012, foi descrito no Anexo D do PRAD-UTM que por meio de método de volumetria corrente chegou-se ao valor de 113.300 m³ de DUCA (sulfato de cálcio contendo elementos estáveis, terras raras, urânio, entre outros nuclídeos) depositados na cava da mina. Os cálculos foram realizados utilizando-se valores de topografia coletados em 2009. De acordo com os relatórios internos anuais, de 2009 a 2015, foi bombeado para a cava da mina mais de 800.000 m³ de polpa de DUCA, o que acarreta mais de 35.000 m³ de sólidos depositados. Estudos topográficos realizados em 2009 apontam que o volume total da cava da mina, que pode ser ocupado, gira em torno de 419.000 m³.

Percebe-se que não demorará muito para que a capacidade máxima da cava da mina seja atingida. Com a implementação da planta de tratamento de efluentes utilizando ozônio, a geração de DUCA hifenizada com a planta atual de troca iônica para remoção de urânio sofrerá diminuição em torno de 30% devido à menor quantidade de sulfato de cálcio que deixará de ser gerada. Após os metais serem separados a partir da ozonização, a Cal só será utilizada para corrigir o pH; portanto, teremos menor consumo desse insumo.

Por último, mas não menos importante, deve-se levar em conta a questão do desenvolvimento tecnológico. Como a alternativa de utilização do gás ozônio é algo inovador, a INB será ícone de desenvolvimento e de implementação de tecnologia limpa para recuperar o passivo ambiental da UTM.

REFERÊNCIAS

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente -CONAMA. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**. Brasília, 16 maio 2011, n. 92, p. 89.

BALANÇO DE MASSA E DE ENERGIA DO TRATAMENTO DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINERAÇÃO DA MINA SÃO GERALDO, SIDERÓPOLIS, SC

Suelen Zanin Manfioletti, Elidio Angioletto, Francisco Luiz Biazini Filho, Willian Acordi Cardoso, Ana Carolina Feltrin e Thauan Gomes

Na região carbonífera, as três bacias hidrográficas (bacia do rio Araranguá, bacia do rio Urusanga e bacia do rio Tubarão) estão contaminadas por metais pesados e por águas com pH próximo a 3,0. Nos últimos levantamentos do Ministério Público, foi constatado que existem mais de 250 pontos que drenam água ácida, considerando-se as bocas de mina, os poços de ventilação e os furos de sonda.

Uma das regiões mais impactadas se situa no município de Siderópolis, na Vila Funil, conhecida como “Língua do Dragão”. Os resultados de monitoramento ambiental apontam um quadro bastante grave. Sendo assim, foram realizados diversos testes com drenagem ácida naquele local, utilizando-se o ozônio como oxidante, combinado com diversos neutralizantes, como $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NH_3 e NaOH .

Os resultados demonstraram que ocorre uma substancial redução de neutralizante quando se utiliza o ozônio, bem como a possibilidade de separação e de utilização dos sólidos (óxidos metálicos). Essa Drenagem Ácida de Mineração (DAM) possui uma acidez bastante pronunciada e seu volume também é bastante expressivo, o que eleva a dificuldade de ser tratada.

Foi instalada uma planta-piloto nessa área, buscando-se o dimensionamento dos investimentos por parte das empresas para aquisição dessa tecnologia de tratamento. A experiência adquirida nas plantas-piloto em Caldas (MG) e na mina São Geraldo, em Siderópolis (SC), permitiram a otimiza-

ção dos parâmetros de operação. Foi instalado um filtro prensa para realizar a separação sólido-líquido na mina São Geraldo, deixando o efluente em condições de ser aplicado para irrigação agrícola e piscicultura.

O Balanço de Massa e de Energia do Tratamento de Drenagem Ácida de Mineração da Mina São Geraldo, Siderópolis, SC foi o Trabalho de Conclusão de Curso de Suelen Zanin Manfioletti, aprovado pela Banca Examinadora para obtenção do grau de Engenheira Ambiental, no Curso de Engenharia Ambiental da Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC, cuja Linha de Pesquisa volta-se à restauração de ambientes alterados, à recuperação de áreas degradadas e ao estudo do sistema de tratamento de DAM em escala piloto com a utilização de ozônio e hidróxido de cálcio.

O estudo ampliou esta pesquisa testando outros neutralizantes, como o hidróxido de sódio e o hidróxido de cálcio, os quais foram utilizados de forma individual e também combinados com o uso do ozônio.

O hidróxido de cálcio e o hidróxido de sódio foram utilizados de duas maneiras: na primeira, foram aplicados sem oxidante, sendo utilizados para precipitar os metais pesados e promover a adequação dos valores de pH; na segunda, foram aplicados após o uso do oxidante para a adequação dos valores de pH em face da legislação vigente e para ocasionar a precipitação dos metais pesados. A utilização do oxidante ozônio muda a forma convencional de se fazer o tratamento nas Estações de Tratamento de Efluentes (ETEs) das mineradoras

da região. Assim, foram feitos os cálculos no balanço de massa, no balanço de energia e a avaliação financeira para analisar o custo-benefício dessas tecnologias. Fez-se uso do filtro prensa após os tratamentos para retenção dos sólidos e a eliminação da parte líquida, assim como a quantificação desses dois componentes.

Os resultados dos ensaios demonstraram que tiveram maior eficiência na remoção dos metais aqueles que utilizaram o ozônio. Em relação ao custo-benefício, teve destaque a utilização do tratamento com hidróxido de cálcio e ozônio. Este projeto em planta-piloto está em funcionamento no Setor mina São Geraldo, no município de Siderópolis, pertencente à empresa Rio Deserto.

METODOLOGIA

Este estudo foi realizado na planta-piloto instalada na mina São Geraldo, localizada no município de Siderópolis, SC.

ÁREA DE ESTUDO

A mina São Geraldo se localiza no município de Siderópolis, SC, na localidade de São Geraldo, lugar que derivou seu nome. Ela é margeada pelas águas do rio Sangão (ENGENHARIA E TOPOGRÁFICA, 2009).

O pátio operacional utilizado pela mina São Geraldo provém da lavra a céu aberto realizada nos anos de 1970-1980 pela mina Montenegro (ENGENHARIA E TOPOGRÁFICA, 2009).

O empreendimento possui uma área total de 1.006,0 ha, na qual 378,0 ha são áreas de jazida mineral e 64,9 ha foram utilizados para área operacional, onde operava a usina de beneficiamento, funcionava o depósito de rejeitos e as bacias de

decantação e outras estruturas necessárias para operação da mina (ENGENHARIA E TOPOGRÁFICA, 2009).

Em 1984 e 1985, foi implantada a usina de beneficiamento definitiva no local, dotada de britagem, jigue, circuito de finos e bacias de decantação para receber os rejeitos finos e os efluentes finos, bem como operar sem desague direto no rio (a água da usina ia para as bacias e retornava para a usina) (ENGENHARIA E TOPOGRÁFICA, 2009).

Pelo excesso de estoque de carvão na empresa, as atividades chegaram a ser paralisadas em 1985-1988. Um ano depois, elas retornaram, sendo novamente paralisadas em janeiro de 1999 e o beneficiamento em março de 2000 (ENGENHARIA E TOPOGRÁFICA, 2009).

Essa área sofreu uma série de medidas positivas com respeito à preservação ambiental, principalmente naqueles locais minerados anteriormente a 1980 (ENGENHARIA E TOPOGRÁFICA, 2009).

Em 2002, foi protocolado na FATMA (Fundação do Meio Ambiente) o PRAD (Plano de Recuperação de Áreas Degradadas) do setor São Geraldo. Em 2006, a empresa Rio Deserto obteve a licença ambiental de instalação para a atividade de recuperação ambiental de área degradada (ENGENHARIA E TOPOGRÁFICA, 2009).

PROCEDIMENTOS DO ESTUDO

Os equipamentos utilizados para geração de ozônio foram instalados em um *container* com o objetivo de salvaguardá-lo das intempéries. Com a chegada do *container*, foram definidos os seguintes parâmetros: localização do *container* e localização da saída do efluente da mina.

Para a escolha da localização do *container*, considerou-se a pequena distância da rede de energia elétrica, assim diminuindo os custos de materiais e de mão de obra. Para a escolha da boca da mina, levou-se em consideração a que possuía vazão maior dentre todas as outras daquela área e devido ao efluente ser apenas da galeria, não tendo contato com águas de chuva ou efluentes vindos de outros locais. A figura 1 mostra a distância do local

da boca da mina e o *container* alocado na mina São Geraldo.

O modelo do *container* da Brasil Ozônio, que foi utilizado para realizar os tratamentos, encontra-se na figura 2.

No interior do *container*, ilustrado na figura 2, estão os concentradores de oxigênio, os geradores de ozônio, o exaustor e o painel de controle. Pode-se observar que na figura 3 encontram-se os

Figura 1 - Distância entre a boca da mina e a localização do *container*.



Fonte: Google Earth (2016).

Figura 2 - *Container* alocado na mina São Geraldo.



Fonte: Acervo dos autores (2016).

equipamentos utilizados na estação piloto, compostos por três reatores (incluindo tubo de Venturi, medidor de vazão e bomba de recirculação), caixa d'água contendo a DAM bruta (acima do *container*), *kit* de tubos, caixa misturadora (incluindo bomba dosadora), caixa d'água contendo o efluente já tratado (final do tratamento).

Figura 3 - Estação piloto alocada na mina São Geraldo.



Fonte: Acervo dos autores (2016).

Na figura 4, encontra-se o modelo de reator utilizado na planta-piloto, composto, como mencionado anteriormente, de um medidor de vazão, de tubo de Venturi e de uma bomba de recirculação.

Figura 4 - Modelo de reator utilizado na Planta-Piloto.



Fonte: Acervo dos autores (2016).

- a) Para este estudo foram estabelecidos os seguintes parâmetros: Utilizou-se uma vazão de $10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ de DAM;
- b) Fez-se uso de dois reatores para o tratamento com o ozônio; e
- c) A coleta da amostra bruta foi realizada com um recipiente de 5L para posterior análise e caracterização de seus componentes no laboratório de águas do IPAT.

REAGENTES

- a) Hidróxido de Cálcio;
- b) Hidróxido de Sódio; e
- c) Ozônio.

MÉTODOS

Neste item, abordaram-se os métodos utilizados para o preparo das soluções dos produtos químicos utilizados para o tratamento da drenagem ácida de mina.

PREPARO DAS SOLUÇÕES

Utilizou-se o hidróxido de cálcio na concentração de 2 molar e o hidróxido de sódio na concentração de 5 molar para a correção do pH da drenagem ácida de mina.

Para a preparação do hidróxido de cálcio com concentração de 2 molar, foram pesadas 148,18 g do produto, as quais foram dissolvidas na água até o volume de 1 L, com agitação constante para garantir a homogeneização.

Para a preparação do hidróxido de sódio com concentração de 5 molar, foram pesadas

199,98 g do produto, as quais foram dissolvidas na água até o volume de 1 L, com agitação constante até a homogeneização.

PREPARO DAS CURVAS DE NEUTRALIZAÇÃO

O método empregado para a realização das curvas de neutralização foi o titulométrico, realizado no Laboratório Ozônio do Iparque/UNESC. A curva de neutralização é utilizada como suporte para os experimentos em campo, com o objetivo de analisar a quantidade de reagente que foi gasto para alcançar os valores estimados.

GERAÇÃO DO OZÔNIO

Em um sistema fechado, o ozônio utilizado foi obtido por meio da concentração do oxigênio presente no ar, sendo que o mesmo é composto por aproximadamente 21% de oxigênio. A entrada de ar no *container* foi feita com o auxílio de um exaustor. O oxigênio foi concentrado até 95,5%, em equipamento concentrador de oxigênio da marca *AirSep Corporation*, modelo *PSA Oxygen Generation Onyx/Onyx+/Onyx Ultra*, autossuficiente, que utiliza a tecnologia (PSA) de absorção sob pressão para produzir o oxigênio. “O mesmo faz o processo de limpeza das impurezas, remove a umidade e separa o oxigênio” (ERENO, 2013, p. 81).

Em seguida, o oxigênio concentrado foi inserido no gerador de ozônio, modelo 2.1 da Brasil Ozônio, onde uma descarga elétrica transformou o O_2 em O_3 . Cada gerador de ozônio possui capacidade de produção de aproximadamente $9,8g\ h^{-1}$ de ozônio e concentração de aproximadamente $31g.Nm^{-3}$. Na figura 5, apresenta-se o concentrador de oxigênio; na figura 6, o gerador de ozônio.

Figura 5 - Concentrador de oxigênio.



Fonte: Acervo dos autores (2016).

Figura 6 - Gerador de ozônio.



Fonte: Acervo dos autores (2016).

Na figura 7, mostram-se os concentradores e os geradores dispostos no *container*.

Figura 7 - Posicionamento do gerador e do concentrador de ozônio dentro do *container*.



Fonte: Acervo dos autores (2016).

Posteriormente, o ozônio gerado é encaminhado para o reator, sendo injetado através de um tubo de Venturi, como ilustra a figura 8, capaz de realizar a mistura do ozônio com a corrente de DAM a ser tratada. “Este sistema possui um alto poder de dissolução de gás no líquido” (ERENO, 2013, p. 81).

Figura 8 - Reatores com tubos de Venturi acoplados nas estruturas, representados pelas cores roxa e preta.

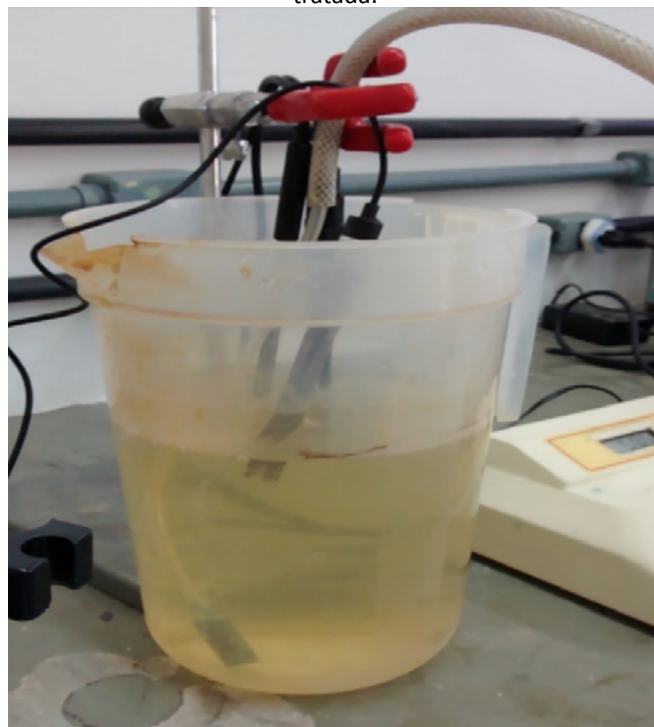


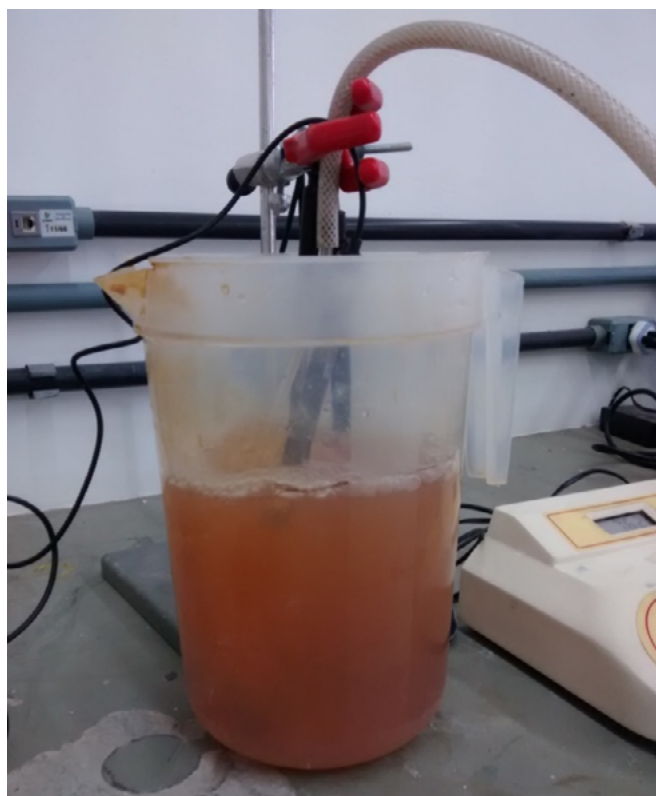
Fonte: Acervo dos autores (2016).

Nessa etapa, ocorreu a oxidação dos metais pesados, sendo que o ozônio dissolvido na água provocou reações químicas de oxidação, oxidando os íons metálicos que estavam em suspensão na água, transformando-os em óxidos metálicos ou, simplesmente, em metais inertizados (ERENO, 2013).

Nas figuras 9a e 9b, observa-se o processo de ozonização do efluente com o antes (fig. 9a) e o depois (fig. 9b) da ozonização. O efluente já ozonizado ficou com aspecto alaranjado devido à oxidação dos metais, principalmente do Fe^{+2} para Fe^{+3} .

Figuras 9a e 9b - Antes e depois da ozonização da DAM não tratada.





Fonte: Acervo dos autores (2016).

ENSAIO DE NEUTRALIZAÇÃO COM HIDRÓXIDO DE CÁLCIO E HIDRÓXIDO DE SÓDIO

HIDRÓXIDO DE CÁLCIO

Com a vazão fixa de $10\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ de DAM, adicionou-se, por meio de uma bomba dosadora, a cal hidratada na concentração de 2 molar até pH 9,0 em reservatório com agitação mecânica, conforme ilustrado na figura 10.

Figura 10 - Reservatório de agitação da cal hidratada.



Fonte: Acervo dos autores (2016).

A leitura do pH foi realizada com um pHmetro da marca Quimis, modelo Q-400A. Posteriormente, a DAM tratada foi bombeada para o filtro prensa para separação do sólido e do líquido, sendo descartada, em seguida, no meio ambiente, somente a parte líquida. A figura 11 ilustra o detalhe do sólido obtido no filtro prensa.

Figura 11 - Soluções tampão 4, 7 e 9.



Fonte: Acervo dos autores (2016).

Os sólidos obtidos nesse processo serão futuramente estudados para uso em processos diversos.

HIDRÓXIDO DE SÓDIO

Com a vazão fixa de $10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ de DAM, adicionou-se, por meio de uma bomba dosadora, o hidróxido de sódio na concentração de 5 molar, até alcançar o pH 9,0, em reservatório com agitação mecânica.

A leitura do pH foi realizada com um pHmetro da marca Quimis, calibrado com soluções com pH=4; pH=7; pH=9. O tempo de leitura para a amostra foi de cinco minutos cada um. Em seguida, a DAM tratada foi bombeada para o filtro prensa para separação do sólido e do líquido, sendo a parte líquida descartada no meio ambiente.

ENSAIO DE OXIDAÇÃO COM OZÔNIO

O tratamento da DAM com a utilização do oxidante ozônio foi executado de duas maneiras. Primeiro, foi realizado o tratamento somente com a utilização do reagente de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em solução 2 molar e, depois, se repetiu esse tratamento utilizando apenas o reagente NaOH em solução 5 molar.

Realizou-se o ajuste do pH até 3,0 da drenagem ácida de mina com a utilização dos reagentes acima mencionados, os quais foram adicionados nos reatores, conforme mostra a figura 12. A correção do pH até 3,0 foi necessária, porque, caso contrário, ao invés de o ozônio oxidar os íons metálicos, oxidaria a água e produziria água oxigenada (SATO; ROBBINS, 2002).

Figura 12 - Modelo de Reator Brasil Ozônio.



Fonte: Acervo dos autores (2016).

Posteriormente, quantificou-se o ozônio a ser injetado nos reatores por meio do medidor de Potencial Redox, equipamento da marca Tecnal, modelo Tec5 (com um eletrodo de medição de potencial redox da marca Analion, modelo ROX673N), e método de SMEWW – Method 2580 B (potenciométrico).

A DAM tratada, já com a presença dos flocos, foi encaminhada para a correção do pH até 7,0, por meio dos reagentes e, posteriormente, recalcada para o filtro prensa onde foram separados os sólidos dos líquidos, sendo a parte líquida liberada no meio ambiente.

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA DAM E DO LODO

Os parâmetros analisados no efluente foram selecionados levando-se em consideração o disposto na resolução CONAMA nº 430 de 2011. Foram considerados, ainda, os elementos presentes na drenagem bruta, que excediam a citada resolução. Apesar de a resolução não exigir o ensaio de

toxicidade, este foi realizado para elevar o nível de segurança do tratamento.

A DAM foi caracterizada utilizando-se ICP-OES, cromatografia iônica, AAS/Chama e potenciométrico para análise quantitativa dos metais, cloretos, condutividade, pH, Potencial Redox, fluoretos e sulfatos. O pH e o Eh foram obtidos por meio de pHmetro da marca Quimis, com eletrodos específicos para mensuração do pH e do potencial redox.

A análise de toxicidade aguda com *Daphnia magna* seguiu a metodologia exigida pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) - NBR 12713/2009 (*Daphnia*), que utiliza a contagem de *Daphnias magnas* - e obedeceu aos parâmetros da Portaria da FATMA nº 017, de 18 de abril de 2002.

Posteriormente, dosou-se o NaOH 5 molar até alcançar pH 3,0¹. Para ocorrer a precipitação dos metais oxidados, foi adicionada novamente a solução de NaOH 5 molar até atingir pH 7,0², assim formando óxidos metálicos que serão precipitados. Para o processo de separação do sólido e do líquido, direcionou-se a amostra para um filtro prensa. Depois foi realizada a pesagem do sólido resultante desse processo de filtração para mensurar a quantidade de lodo gerada. Para a solução de Ca(OH)₂ na concentração de 2 molar, utilizou-se o mesmo procedimento, utilizando-a no lugar da solução de NaOH a 5 molar.

REALIZAÇÃO DO BALANÇO DE MASSA E ENERGIA

Este procedimento foi utilizado para subsidiar a análise econômica dos tratamentos envol-

vidos no projeto. O balanço de massa foi utilizado para descrever os processos físico-químicos, dentro e fora do sistema, mostrando as concentrações e vazões do efluente a ser tratado, bem como dos subprodutos formados durante o tratamento.

Para a formulação da quantidade utilizada de cada reagente, utilizou-se a Equação 1.

$$\text{Massa Molar} = \frac{\text{massa do produto}}{\text{massa atômica} \times \text{volume}} \quad (1)$$

Por meio da realização da curva de neutralização, foi possível quantificar o volume necessário para atingir os valores de pH necessários para cada etapa do tratamento e a adaptação da Equação quatro para a vazão fornecida de 10 m³.h⁻¹, controlada no processo de tratamento das três tecnologias. Para quantificar os valores obtidos antes e após os tratamentos dos parâmetros analisados, foi utilizada a Equação 2, que fornece a eficiência de remoção:

$$E = \frac{C_e - C_s}{C_e} \times 100 \quad (2)$$

Onde:

E = eficiência de remoção (%);

C_e = concentração na entrada; e

C_s = concentração na saída.

Desenvolveu-se o balanço de energia abrangendo todos os equipamentos utilizados no tratamento da DAM, considerando-se a potência dos reatores, do concentrador de oxigênio, do gerador de ozônio, do exaustor, da bomba de recalque, da bomba de recirculação, da bomba do filtro e a quantidade utilizada de energia elétrica necessária para o funcionamento e a execução do tratamento proposto.

¹ Foi necessário realizar, primeiramente, o ajuste do pH até 3,0 para se injetar o ozônio, devido à faixa necessária de Eh para a oxidação dos metais.

² A escolha do pH 7,0 se deu em virtude da Resolução nº 430/2011, visto que os metais já foram oxidados e sua faixa de precipitação corresponde a esse valor.

REALIZAÇÃO DA ANÁLISE ECONÔMICA – BALANÇO ECONÔMICO

Após coletados os resultados do balanço de massa, balanço de energia, dados experimentais analisados e verificados em laboratório, foi realizado o balanço econômico, com o objetivo de apresentar valores para cada tratamento, mostrando o tratamento mais viável economicamente. Sendo assim, nessa etapa, todos os custos foram organizados e, posteriormente, analisados para uma conclusão final, a fim de se verificar a viabilidade do projeto.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados do estudo das diferentes tecnologias de tratamento de DAM utilizando hidróxido de cálcio, hidróxido de sódio e ozônio na estação piloto alocada na mina São Geraldo, assim como o balanço de massa e energia e dos custos que envolveram os tratamentos, serão demonstrados a seguir.

CARACTERIZAÇÃO DA DAM NÃO TRATADA

Após ser bombeada diretamente da boca da mina, a DAM ainda não tratada foi direcionada para os reatores, onde, posteriormente, realizaram-se os devidos tratamentos.

O resultado da análise da caracterização da drenagem ácida de mina antes do tratamento e as respectivas resoluções que definem e estabelecem critérios para o lançamento desse efluente no corpo receptor serão apresentados nas tabelas 1 e 2. Como os tratamentos foram realizados em dias alternados, a caracterização da DAM bruta apresentou valores diferentes, os quais estão dispostos nas tabelas 1 e 2.

A tabela 1 apresenta a caracterização da DAM não tratada, utilizada para os tratamentos de hidróxido de cálcio, de hidróxido de sódio e de hidróxido de sódio com o uso do ozônio, sendo esses tratamentos realizados no mesmo dia.

Tabela 1 - Caracterização da drenagem ácida de mina antes do tratamento com Ca(OH)_2 , NaOH e NaOH com O_3 .

	DAM Bruta	Resolução nº 430/2011	Portaria FATMA nº 017/2002
pH	2,8	5,0 a 9,0	NC
Ferro dissolvido (mg.L^{-1})	40,43	15,0	NC
Mangans dissolvido (mg.L^{-1})	5,34	1,0	NC
Alumínio dissolvido (mg.L^{-1})	36,9	NC	NC
Acidez total (mg.L^{-1})	530,4	NC	NC
Condutividade (mS.cm^{-1})	2,130	NC	NC
Potencial Redox (mV)	591	NC	NC
Sulfatos (mg.L^{-1})	884	NC	NC
Ecotoxicidade (FDd)	48	NC	2

*NC: Não consta.

Fonte: Dados do IPAT (2016).

Tabela 2 - Caracterização da drenagem ácida de mina antes do tratamento com Ca(OH)_2 com O_3 .

	DAM Bruta	Resolução nº 430/2011	Portaria FATMA nº 017/2002
pH	2,5	5,0 a 9,0	NC
Ferro dissolvido (mg.L^{-1})	27,62	15,0	NC
Manganês dissolvido (mg.L^{-1})	4,58	1,0	NC
Alumínio dissolvido (mg.L^{-1})	39,6	NC	NC
Acidez total (mg.L^{-1})	410,8	NC	NC
Condutividade (mS.cm^{-1})	1830	NC	NC
Potencial Redox (mV)	625	NC	NC
Sulfatos (mg.L^{-1})	670	NC	NC
Ecotoxicidade (FDd)	32	NC	2

*NC: Não consta.

Fonte: Dados do IPAT (2015).

A tabela 2 trouxe a caracterização somente para o tratamento com o hidróxido de cálcio com o uso do ozônio, o qual foi realizado em dias alternados aos tratamentos citados anteriormente.

Como se pode observar, a DAM, nas duas amostras, apresentou valores baixos de pH, como 2,5 e 2,8, assim sendo caracterizada como um efluente de meio ácido. Efluentes com baixo pH dificultam o tratamento, pois consomem uma quantidade maior de neutralizantes para fornecerem a elevação dos valores de pH a níveis aceitáveis, conforme o disposto na resolução CONAMA nº 430/2011.

Os valores de íons metálicos presentes nas amostras, como ferro e manganês, ultrapassaram os valores estipulados pela legislação ambiental. Os demais parâmetros, apesar de não constarem na legislação ambiental, resultaram em valores muito altos, necessitando da aplicação do tratamento para correção e adequação desses parâme-

tros para posterior lançamento no meio ambiente. O mesmo serve para os resultados dos parâmetros de ecotoxicidade que apresentaram valores muito altos para o permitido pela Portaria da FATMA.

RESULTADOS DOS ENSAIOS SOMENTE COM O USO DOS NEUTRALIZANTES

A seguir, será apresentada a descrição dos resultados obtidos por meio dos tratamentos realizados somente com adição dos neutralizantes hidróxido de cálcio e hidróxido de sódio no efluente de DAM.

RESULTADOS DOS ENSAIOS UTILIZANDO Ca(OH)_2

A curva de neutralização, bem como os resultados das análises realizadas do tratamento da DAM utilizando somente a adição do reagente Ca(OH)_2 em solução de 2 molar, será descrita neste tópico.

• Curva de Neutralização

Realizou-se a curva de neutralização utilizando-se três litros de DAM com pH inicial de 2,8 e solução de 2 molar de Ca(OH)_2 , conforme demonstrado na figura 13.

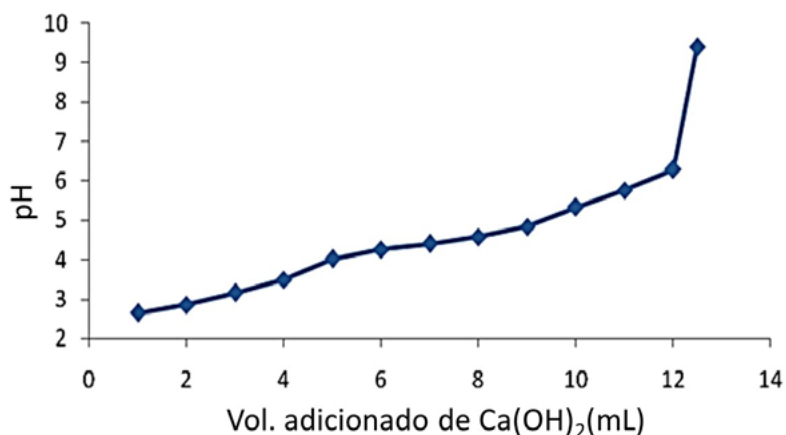
Por meio da curva de neutralização é possível analisar a quantidade de reagente utilizada para alcançar estimados valores, como no caso do

pH 9,0, cuja dosagem foi de aproximadamente 12,5 mL de Ca(OH)_2 na amostra do efluente para que se chegasse a esse valor.

• Tratamento da DAM

Com o tratamento da DAM com o reagente Ca(OH)_2 foi possível realizar novas análises desse efluente e obter novos valores para os parâmetros observados neste estudo, como demonstrado na tabela 3.

Figura 13 - Representação gráfica da Curva de Neutralização utilizando Hidróxido de Cálcio.



Fonte: Elaborada pelos autores (2016).

Tabela 3 - Caracterização da drenagem ácida de mina com Ca(OH)_2 .

Parâmetros	DAM Bruta	Ca(OH)_2	Resolução nº 430/2011	Portaria FATMA nº 017/2002
pH	2,8	9,0	5,0 a 9,0	NC
Ferro dissolvido (mg.L^{-1})	40,43	4,21	15,0	NC
Mangânês dissolvido (mg.L^{-1})	5,34	0,96	1,0	NC
Alumínio dissolvido (mg.L^{-1})	36,9	5,4	NC	NC
Acidez total (mg.L^{-1})	530,4	<0,5	NC	NC
Condutividade (mS.cm^{-1})	2,130	1,664	NC	NC
Potencial Redox (mV)	591	65	NC	NC
Sulfatos (mg.L^{-1})	884	855	NC	NC
Ecotoxicidade (FDd)	49	2	NC	2

*NC: Não consta.

Fonte: Dados do IPAT (2016).

Por meio dessa análise, observou-se que o tratamento conforme o disposto na legislação ambiental mostrou-se satisfatório. Além de corrigir o pH para 9,0, ele também forneceu uma eficiência de remoção de 89,59% do Fe e 89,51% do Mn, enquadrando-os na Resolução do CONAMA nº 430/2011. O efluente tratado pode ser lançado no corpo receptor mais próximo.

A análise de toxicidade, embora não apareça na Resolução nº 430/2011, foi utilizada segundo a portaria da FATMA nº 017/2002, a fim de enquadrá-la nos critérios de lançamento. Assim, obteve-se a diminuição da sua concentração, que passou de 48 FDd para 2 FDd, mostrando a qualidade desse tratamento para a minimização da toxicidade no efluente tratado.

Mesmo aqueles parâmetros não citados nas legislações se mostraram satisfatórios, obtendo uma eficiência de remoção das suas concentrações no efluente tratado de 85,36% do alumínio e quase 100% para acidez total. A condutividade do efluente

teve uma redução pequena em comparação com os outros parâmetros; ela passou de 2,130 para 1,664 mS.cm⁻¹. Somente a concentração de sulfatos não obteve mudança. Uma explicação para isso se deve ao tipo de tratamento que foi utilizado, o qual não altera a concentração de sulfatos.

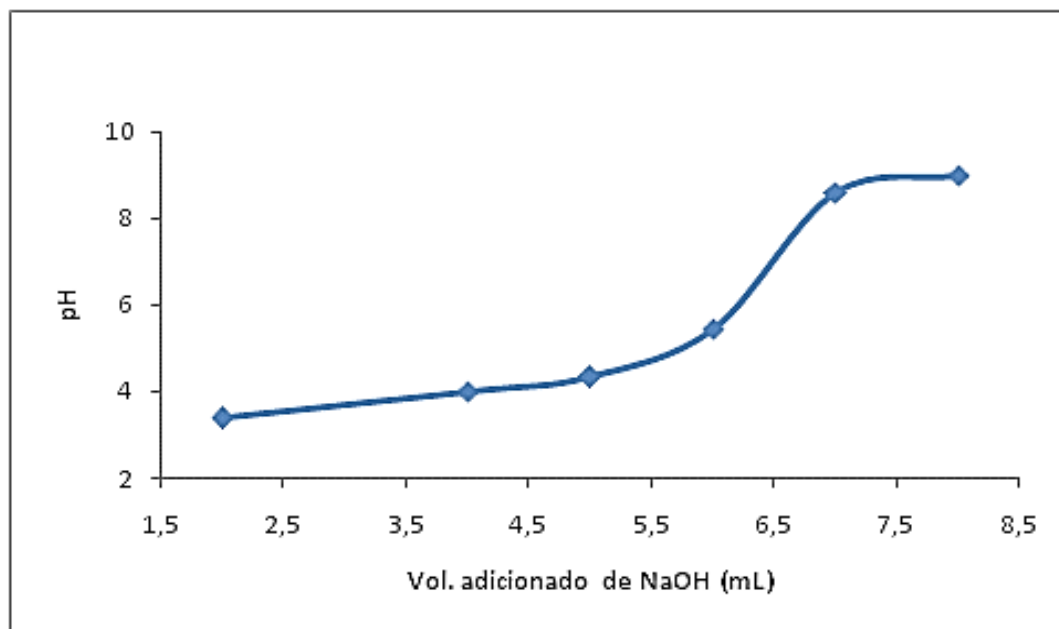
RESULTADO DO ENSAIO UTILIZANDO NAOH

A curva de neutralização, bem como os resultados das análises realizadas do tratamento da DAM utilizando somente a adição do reagente de NaOH em solução de 5 molar, será descrita neste tópico.

• Curva de Neutralização

Realizou-se a curva de neutralização utilizando-se três litros e meio de DAM com pH inicial de 2,8 e utilizou-se na concentração de 5 molar o reagente NaOH, conforme demonstrado na figura 14.

Figura 14 - Representação gráfica da curva de neutralização utilizando hidróxido de sódio.



Fonte: Elaborada pelos autores (2016).

Dessa forma, pode-se analisar que, para atingir o valor de pH 9, foi necessário dosar aproximadamente um volume de 8 mL de NaOH na amostra do efluente.

• Tratamento da DAM

A tabela 4 mostra o comparativo entre a DAM antes e após o tratamento com hidróxido de sódio.

Por meio dessa análise, foi possível observar que o tratamento, conforme o disposto na legislação ambiental, mostrou-se satisfatório. Além de corrigir o pH para 9,0, ele também forneceu uma eficiência de remoção de 79% do Fe e 81,27% do Mn, enquadrando-os na Resolução do CONAMA nº 430/2011. O efluente poderá ser lançado no corpo receptor mais próximo.

Para a análise de toxicidade, utilizou-se a portaria da FATMA nº 017/2002, para enquadrá-la nos critérios de lançamento. Desse modo, verificou-se a diminuição da sua concentração, que passou de 48 FDd para 2 FDd, mostrando a qualidade desse tratamento para a minimização da toxicidade no efluente tratado.

Mesmo aqueles parâmetros não citados nas legislações se mostraram satisfatórios, obtendo uma eficiência de remoção das suas concentrações no efluente tratado de 73,98% do alumínio e quase 100% para acidez total. A condutividade do efluente teve uma redução pequena em comparação com os outros parâmetros; ela passou de 2,130 para 2,011 mS.cm⁻¹. A concentração de sulfatos obte-

Tabela 4 - Caracterização da drenagem ácida de mina com NaOH. Fonte: Dados do IPAT (2016).

*NC: Não consta

Parâmetros	DAM BRUTA	NaOH	Resolução nº 430/2011	Portaria FATMA nº 017/2002
pH	2,8	9,0	5,0 a 9,0	NC
Ferro dissolvido (mg.L ⁻¹)	40,43	8,49	15,0	NC
Manganês dissolvido (mg.L ⁻¹)	5,34	1,00	1,0	NC
Alumínio dissolvido (mg.L ⁻¹)	36,9	9,6	NC	NC
Acidez total (mg.L ⁻¹)	530,4	<0,5	NC	NC
Condutividade (mS.cm ⁻¹)	2,130	2,011	NC	NC
Potencial Redox (mV)	591	81	NC	NC
Sulfatos (mg.L ⁻¹)	884	904	NC	NC
Ecotoxicidade (FDd)	48	2	NC	2

Fonte: Dados do IPAT (2016).

ve uma pequena elevação no resultado final. Uma explicação para isso se deve ao tipo de tratamento que foi utilizado, o qual não possui características para tratar sulfato.

RESULTADO DOS ENSAIOS UTILIZANDO O OZÔNIO

A seguir, será apresentada a descrição dos resultados obtidos por meio dos tratamentos realizados com a adição do ozônio e dos neutralizantes hidróxido de cálcio e hidróxido de sódio no efluente de DAM.

TRATAMENTO UTILIZANDO Ca(OH)_2

A curva de neutralização, bem como os resultados das análises realizadas do tratamento da DAM com o uso do oxidante ozônio e o reagente Ca(OH)_2 com solução de 5 molar, será descrita neste tópico.

- **Curva de Neutralização**

Para a curva de neutralização, utilizaram-se três litros de drenagem ácida de mina com pH inicial de 2,51 (figura 15). Essa etapa teve como finalidade a obtenção da quantidade necessária de Ca(OH)_2 para alcançar o pH desejado.

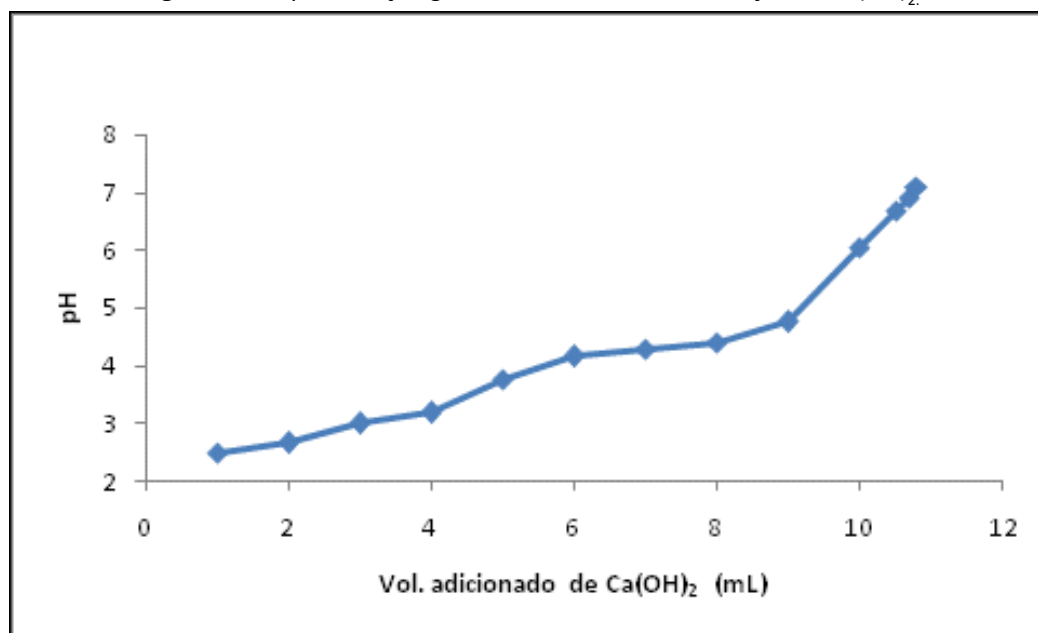
Como ilustrado na figura 15, foi necessário dosar aproximadamente 3,0 mL de neutralizante para atingir o pH 3,0 e acrescentar um volume total correspondente a 10,8 mL em 3L de amostra para a obtenção do pH 7,0.

- **Tratamento da DAM**

Para o tratamento da DAM com o uso do oxidante e do reagente Ca(OH)_2 foram realizadas novas análises deste efluente, chegando a novos valores dos parâmetros analisados neste estudo, conforme a tabela 5, que mostra a caracterização da DAM antes e após o tratamento.

Analisando a tabela 5, observa-se que o tratamento, conforme o disposto na legislação

Figura 15 - Representação gráfica da Curva de Neutralização do Ca(OH)_2 .



Fonte: Elaborada pelos autores (2016).

ambiental, mostrou-se satisfatório e que além de corrigir o pH para 7,0, ele também forneceu uma eficiência de remoção de 99,67% do Fe e 97,38% do Mn, eficiência de remoção maior que no tratamento sem ozônio, enquadrando-os na resolução do CONAMA nº 430/2011. Desse modo, o efluente poderá ser lançado no corpo receptor mais próximo.

A análise de toxicidade, embora não conste na Resolução nº 430/2011, utilizou a Portaria da FATMA nº 017/2002, a fim de enquadrá-la nos critérios de lançamento. Dessa maneira, obteve-se a diminuição da sua concentração, que passou de 32 FDd para 1 FDd, um resultado expressivo, mostrando a eficiência desse tratamento para a minimização da toxicidade no efluente tratado.

Mesmo aqueles parâmetros não citados nas legislações se mostraram satisfatórios, obten-

do uma eficiência de remoção das suas concentrações no efluente tratado de 99,24% do alumínio e 99,54% da acidez total. A condutividade do efluente teve uma redução pequena em comparação com os outros parâmetros; ela passou de 1,830 para 1,308 mS.cm⁻¹. Somente a concentração de sulfatos não obteve mudança. Uma explicação para isso se deve ao tipo de tratamento que foi utilizado, o qual não altera a concentração de sulfatos.

TRATAMENTO UTILIZANDO NAOH

A curva de neutralização, bem como os resultados das análises realizadas do tratamento da DAM com o uso do oxidante ozônio e o reagente NaOH com solução de 5 molar, será descrita neste tópico.

• Curva de Neutralização

Tabela 5 - Caracterização da drenagem ácida de mina utilizando Ca(OH)₂.

Parâmetros	DAM Bruta	Ca(OH) ₂	Resolução nº 430/2011	Portaria FATMA nº 017/2002
pH	2,51	7,0	5,0 a 9,0	NC
Ferro dissolvido (mg.L ⁻¹)	27,62	0,09	15,0	NC
Manganês dissolvido (mg.L ⁻¹)	4,58	0,12	1,0	NC
Alumínio dissolvido (mg.L ⁻¹)	39,6	0,3	NC	NC
Acidez total (mg.L ⁻¹)	410,8	1,9	NC	NC
Condutividade (mS.cm ⁻¹)	1,830	1,308	NC	NC
Potencial Redox (mV)	625	344	NC	NC
Sulfatos (mg.L ⁻¹)	670	682	NC	NC
Ecotoxicidade (FDd)	32	1	NC	2

*NC= Não consta.

Fonte: Dados do IPAT (2015-2016).

Para a curva de neutralização, utilizaram-se três litros de drenagem ácida de mina com pH inicial de 2,8. Essa etapa teve como finalidade a obtenção da quantidade de NaOH necessária para alcançar o pH desejado no processo de tratamento.

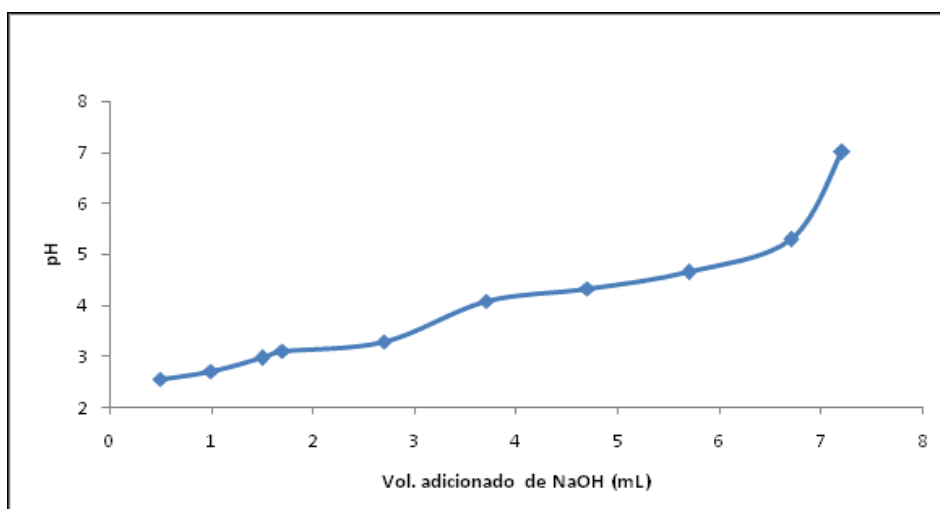
Como ilustrado na figura 16, foi necessário dosar aproximadamente 1,7 mL de neutralizante para atingir o pH 3,0 e acrescentar um volume total correspondente a 7,2 mL para obtenção do pH 7,0.

• Tratamento da DAM

No tratamento da DAM com o uso do ozônio e do reagente NaOH, foram realizadas novas análises desse efluente, conforme demonstrado na tabela 6, chegando a novos valores dos parâmetros analisados neste estudo, os quais mostram a caracterização da DAM antes e depois desse tratamento.

Analisando a tabela 6, observa-se que o tratamento, conforme o disposto na legislação am-

Figura 16 - Curva de Neutralização do NaOH utilizando O₃.



Fonte: Elaborada pelos autores (2016).

Tabela 6 - Caracterização da drenagem ácida de mina com NaOH.

Parâmetros	DAM BRUTA	NaOH	Resolução nº 430/2011	Portaria FATMA nº 017/2002
pH	2,8	7,0	5,0 a 9,0	NC
Ferro dissolvido (mg.L ⁻¹)	40,43	1,37	15,0	NC
Manganês dissolvido (mg.L ⁻¹)	5,34	0,29	1,0	NC
Alumínio dissolvido (mg.L ⁻¹)	36,9	4,8	NC	NC
Acidez total (mg.L ⁻¹)	530,4	<0,5	NC	NC
Condutividade (mS.cm ⁻¹)	2,130	2,027	NC	NC

Parâmetros	DAM BRUTA	NaOH	Resolução nº 430/2011	Portaria FATMA nº 017/2002
Potencial Redox (mV)	591	64	NC	NC
Sulfatos (mg.L ⁻¹)	884	891	NC	NC
Ecotoxicidade (FDd)	48	1	NC	2

*NC= Não consta.

Fonte: Dados do IPAT (2016).

biental, mostrou-se satisfatório. Além de corrigir o pH para 7,0, ele também forneceu uma eficiência de remoção de 96,61% do Fe e 94,57% do Mn, enquadrando-os na Resolução do CONAMA nº 430/2011; assim estes poderão ser lançados no corpo receptor mais próximo.

A análise de toxicidade, embora não conste na Resolução nº 430/2011, utilizou a portaria da FATMA nº 017/2002, a fim de enquadrá-la nos critérios de lançamento. Dessa forma, obteve-se a diminuição da sua concentração, que passou de 48 FDd para 1 FDd, mostrando um resultado expressivo, bem como a qualidade desse tratamento para a minimização da toxicidade no efluente tratado.

Mesmo aqueles parâmetros não citados nas legislações se mostraram satisfatórios, obtendo uma eficiência de remoção das suas concentrações no efluente tratado de 87% do alumínio e quase 100% de eficiência para a acidez total. A

condutividade do efluente teve uma redução pequena em comparação com os outros parâmetros; ela passou de 2,130 para 2,027 mS.cm⁻¹. Somente a concentração de sulfatos não obteve muita mudança. Uma explicação para isso se deve ao tipo de tratamento que foi utilizado, o qual não altera a concentração de sulfatos.

QUANTIFICAÇÕES DOS LODOS GERADOS

Realizou-se a análise com a intenção de quantificar a geração de lodo para cada tecnologia aplicada e, a partir dos seus resultados, subsidiar o balanço de massa, conforme apresentado na tabela 7.

Os resultados da quantidade de lodo gerado (kg.h⁻¹), constantes na tabela 7, foram apresentados sob a forma de hidróxido/óxidos, principalmente, e mostram resultados com pouca variação entre si, exceto pela concentração de lodo derivada do tratamento com o uso do ozônio e, posterior-

Tabela 7 - Quantidade de lodo gerado para cada tratamento.

Tecnologia de Tratamento		Concentração (Molar)	Quantidade de Lodo (kg.h ⁻¹)
Sem Ozônio	Ca(OH) ₂	2	7,92
	NaOH	5	6,45
Com Ozônio	Ca(OH) ₂	2	3,13
	NaOH	5	7,06

Fonte: Elaborada pelos autores (2016).

mente, com a adição do reagente de Ca(OH)_2 que resultou em $3,13 \text{ kg.h}^{-1}$. Com esses resultados, pode-se realizar um estudo futuro para sua aplicação em outros processos e/ou atividades.

BALANÇO DE MASSA

Para o desenvolvimento do balanço de massa, analisaram-se as concentrações de cada produto químico que se fez presente nos tratamentos. Foram analisadas por etapas. Primeiramente, verificou-se o tratamento com a utilização apenas de Ca(OH)_2 ; em seguida, somente com NaOH ; depois, com Ca(OH)_2 utilizando o ozônio e, por fim, com NaOH e ozônio. O peso molecular considerado para Ca(OH)_2 foi 74 g.mol^{-1} e para NaOH foi 40 g.mol^{-1} .

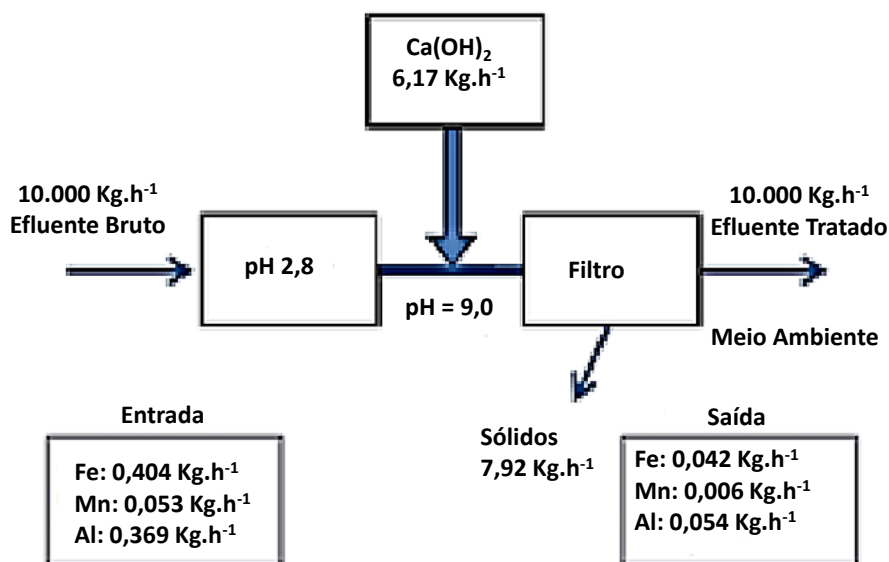
Também se estimou que não houve perda no volume líquido de entrada e saída dos tratamentos, sendo conservada a mesma vazão de 10 m^3 do início ao fim, o que equivale a 10.000 kg de efluente por hora, considerando-se que a densidade do efluente é semelhante à densidade da água.

PARA Ca(OH)_2 SEM A UTILIZAÇÃO DO OXIDANTE OZÔNIO

A quantidade de cal hidratada utilizada para a solução de 2 molar foi de 148 g.L^{-1} . Sabendo-se que foram necessários $12,5 \text{ mL}$ para obter o pH 9,0, conclui-se que a quantidade de reagente contida em um litro da amostra foi de $1,85 \text{ g}$ de Ca(OH)_2 .

Para uma vazão de $10 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$, foi necessário utilizar $6,17 \text{ kg.h}^{-1}$ de Ca(OH)_2 para efetuar o tratamento. Para a determinação da quantidade de lodo gerado em uma hora de tratamento, foi necessário realizar a pesagem da massa retida nas placas do filtro prensa, chegando-se ao resultado de $7,92 \text{ kg}$. A representação do balanço de massa desse tratamento encontra-se na figura 17.

Figura 17 - Fluxograma do balanço de massa do processo de tratamento utilizando Ca(OH)_2 .



Fonte: Elaborada pelos autores (2016).

Na figura 17, em relação à entrada e à saída de sólidos do balanço de massa, observou-se a entrada de 0,404 kg.h⁻¹ de Fe, 0,053 kg.h⁻¹ de Mn e 0,369 kg.h⁻¹ de Al e a saída de 0,042 kg.h⁻¹ de Fe, 0,006 kg.h⁻¹ de Mn e 0,054 kg.h⁻¹ de Al (elementos encontrados na forma iônica). Ainda deve ser contabilizada a entrada de 6,17 kg.h⁻¹ de hidróxido de cálcio para efetuar a precipitação dos metais e correção do pH, assim totalizando uma quantidade de sólidos na saída de 7,92 kg.h⁻¹ de lodo.

A explicação para a quantidade final de sólido ter sido maior que a apresentada no começo é que isso se deu devido à formação de hidróxidos, considerando-se que as moléculas da água de constituição foram acrescentadas ao balanço de massa.

PARA NAOH SEM A UTILIZAÇÃO DO OXIDANTE OZÔNIO

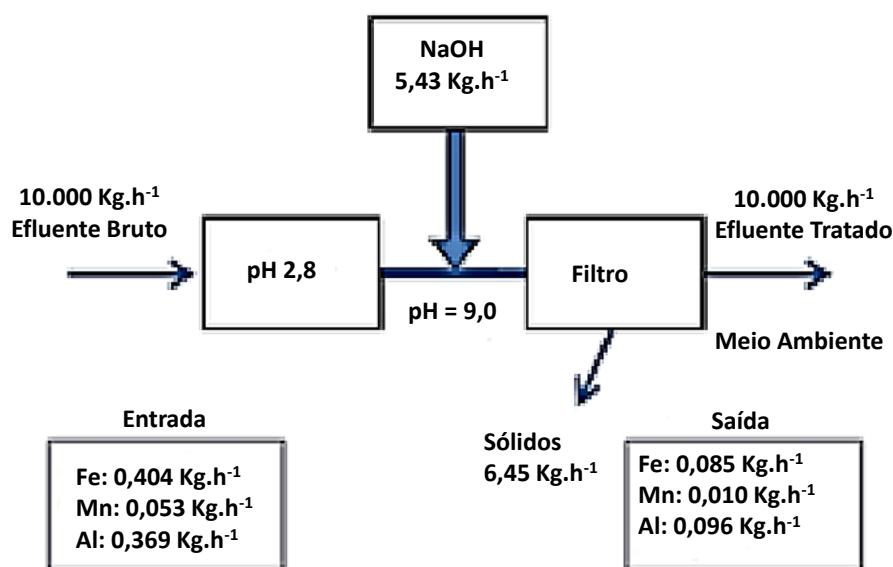
A quantidade de soda cáustica utilizada na solução de 5 molar foi de 200 g.L⁻¹. Sabendo-se que foram necessários 9,5 mL para obter o pH 9,0, conclui-se que a quantidade de reagente contida em

um litro da amostra foi de 1,9 g de NaOH. Dessa forma, para uma vazão de 10m³.h⁻¹, foi necessário utilizar 5,43 kg.h⁻¹ de NaOH para efetuar o tratamento. Para a determinação da quantidade de lodo gerado em uma hora de tratamento, foi necessário realizar a pesagem da massa retida nas placas do filtro prensa, chegando-se ao resultado de 6,45 kg. A representação do balanço de massa desse tratamento encontra-se na figura 18.

Na figura 18, em relação à entrada e à saída de sólidos do balanço de massa, observou-se a entrada de 0,404 kg.h⁻¹ de Fe, 0,053 kg.h⁻¹ de Mn e 0,369 kg.h⁻¹ de Al e a saída de 0,085 kg.h⁻¹ de Fe, 0,010 kg.h⁻¹ de Mn e 0,096 kg.h⁻¹ de Al (elementos encontrados na forma iônica). Ainda deve ser contabilizada a entrada de 5,43 kg.h⁻¹ de hidróxido de sódio para efetuar a precipitação dos metais e correção do pH. Obteve-se uma quantidade de sólidos na saída correspondente a 6,45 kg.h⁻¹ de lodo.

A explicação para a quantidade final de sólidos ter sido menor que a apresentada na entrada

Figura 18 - Fluxograma do balanço de massa do processo de tratamento utilizando NaOH.



Fonte: Elaborada pelos autores (2016).

seria, possivelmente, a deposição de sólidos nos reatores e tubulações.

PARA Ca(OH)_2 COM A UTILIZAÇÃO DO OXIDANTE OZÔNIO

A quantidade de cal hidratada na solução de 2 molar foi de 148 g.L^{-1} . Sabendo-se que para obter o pH 3,0 e 7,0 foi necessário um total de 10,8 mL, conclui-se que a quantidade de reagente contida em um litro da amostra foi de 1,60 g de Ca(OH)_2 . Para uma vazão de $10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, fez-se necessária a utilização de $5,33 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ de Ca(OH)_2 para efetuar o tratamento.

Dessa forma, para a determinação da quantidade de lodo gerado em uma hora de tratamento, foi necessário realizar a pesagem da massa retida nas placas do filtro prensa, que resultou no valor de 3,13 kg. A representação do balanço de massa desse tratamento encontra-se na figura 19.

Na figura 19, em relação à entrada e à saída de sólidos do balanço de massa, observou-se a entrada de $0,276 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ de Fe, $0,046 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ de Mn e $0,396 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ de Al e a saída de $0,001 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ de Fe, $0,001 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ de Mn e $0,003 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ de Al (elementos encontrados na forma iônica). Ainda deve ser com-

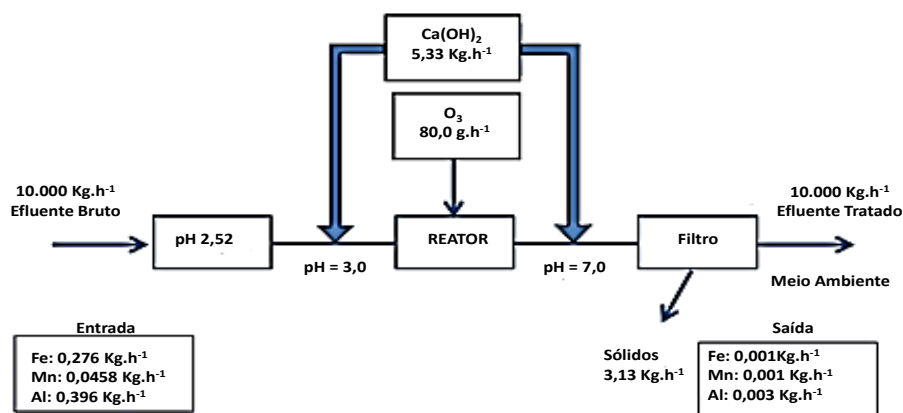
putada a entrada de $5,33 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ de hidróxido de cálcio para efetuar a precipitação dos metais e correção do pH.

Obeve-se uma quantidade de sólidos na saída correspondente a $3,13 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ de lodo. A explicação para a quantidade final de sólido ter sido menor que a apresentada na entrada é que isso se deu devido ao menor uso de cal hidratada para o tratamento. Isso se deve ao fato de não necessitar elevar o pH até 9,0 para a precipitação do Mn, pois na presença do ozônio o mesmo precipita em pH inferior a 7,0. A presença de ozônio reduz a quantidade de íons metálicos que se ligariam com a cal hidratada. Além disso, possíveis deposições na tubulação e bomba podem ter ocorrido.

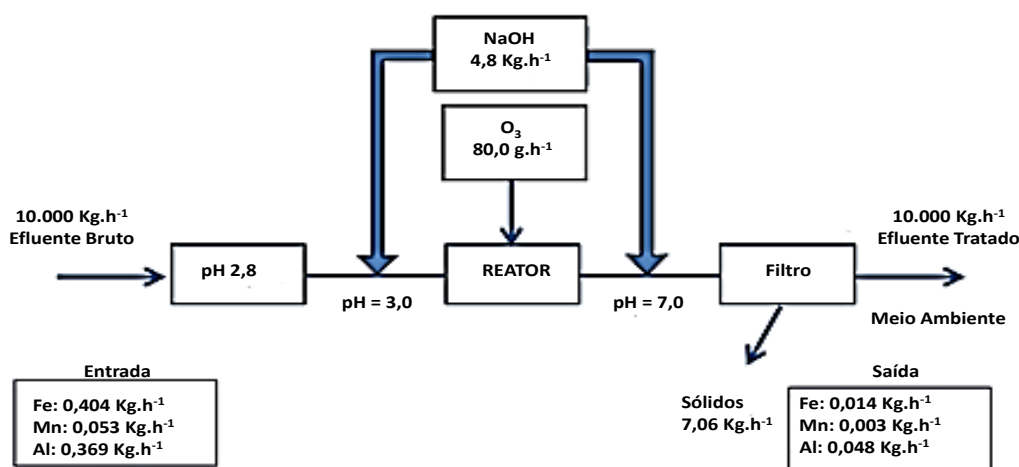
PARA NaOH COM A UTILIZAÇÃO DO OXIDANTE OZÔNIO

A quantidade de soda cáustica utilizada na solução de 5 molar foi de 200 g.L^{-1} , sendo estimado o uso de 7,2 mL do reagente para as correções de pH. Resultou que um litro da amostra apresentava a concentração de 1,44 g de NaOH. Para uma vazão de $10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, foi necessária a utilização de 4,8 kg de NaOH para efetuar o tratamento (figura 20).

Figura 19 - Fluxograma do balanço de massa do processo de tratamento utilizando Ca(OH)_2 e O_3 .



Fonte: Elaborada pelos autores (2016).

Figura 20 - Fluxograma do balanço de massa do processo de tratamento utilizando NaOH e O₃.

Fonte: Elaborada pelos autores (2016).

Dessa forma, para a determinação da quantidade de lodo gerado em uma hora de tratamento, foi necessário realizar a pesagem da massa retida nas placas do filtro prensa, que resultou no valor de 7,06 kg.h⁻¹. A representação do balanço de massa desse tratamento encontra-se na figura acima.

Na figura 20, em relação à entrada e à saída de sólidos do balanço de massa, observou-se a entrada de 0,404 kg.h⁻¹ de Fe, 0,053 kg.h⁻¹ de Mn e 0,369 kg.h⁻¹ de Al e a saída de 0,014 kg.h⁻¹ de Fe, 0,003 kg.h⁻¹ de Mn e 0,048 kg.h⁻¹ de Al (elementos encontrados na forma iônica). Ainda deve ser contabilizada a entrada de 4,8 kg.h⁻¹ de hidróxido de sódio para efetuar a precipitação dos metais e correção do pH.

Obteve-se uma quantidade de sólidos na saída correspondente a 7,06 kg.h⁻¹ de lodo. A justificativa para a quantidade final de sólido ter sido maior que a apresentada na entrada é que isso se deu pela formação de hidróxidos, considerando-se que as moléculas da água de constituição foram acrescentadas ao balanço de massa.

Quando se compara a quantidade de sólidos formados entre o hidróxido de sódio e o hidróxido de cálcio, pode-se esperar que o hidróxido de cálcio forme uma maior quantidade de sólido, pois possui valor menor de fator de conversão (0,74 para o hidróxido de cálcio e 0,9 para o hidróxido de sódio).

BALANÇO DO CONSUMO DE ENERGIA

Foram realizados testes para a determinação do consumo de energia necessária para a operação da planta-piloto.

UTILIZANDO O OZÔNIO

Os equipamentos utilizados para o funcionamento da ETE em uma hora de tratamento utilizando ozônio foram: quatro gavetas com oito geradores de ozônio, dois concentradores de oxigênio, duas bombas centrífugas dos reatores, uma bomba centrífuga de recalque (boca da mina), um misturador (preparo das soluções), um exaustor e uma bomba do filtro prensa, como ilustra a figura 21.

Figura 21 - Fluxograma dos equipamentos utilizados na Planta-Piloto.



Fonte: Acervo dos autores (2016).

Para estipular o consumo de energia necessária para o funcionamento dos equipamentos no processo de tratamento utilizando ozônio, foi necessário quantificar e prescrever as potências de cada equipamento, conforme apresentado na tabela 8.

Tabela 8 - Equipamento x Potência.

N°	Equipamento	Potência para cada equipamento (W)	Potência Total (W)
8	Geradores de O ₃	880	7040
2	Bomba Recirculação	2206,5	4413
1	Bomba Recalque boca da mina	7355	7355
1	Exaustor	184	184
2	Concentradores de O ₂	550	1100
1	Misturador/Agitador	552	552
1	Bomba (filtro)	7355	7355
Total (W)		28000	

Fonte: Elaborada pelos autores (2016).

A partir da coleta desses dados, foi possível calcular o balanço do consumo de energia, conforme a Equação 3.

$$E = \frac{28000}{1000} \cdot 1h = 28 \text{ kW.h} \quad (3)$$

Sendo E = energia, assim mensurando que para um tratamento de $10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ com ozônio utilizaram-se aproximadamente 28 kW.h de energia.

SOMENTE COM O USO DOS REAGENTES

Considerou-se que para o tratamento realizado em uma hora sem a utilização de ozônio, os equipamentos necessários seriam somente: uma bomba centrífuga de recalque (boca da mina), um misturador (preparo das soluções), uma bomba do filtro prensa, conforme analisado na tabela 9.

Tabela 9 - Equipamento x Potência.

Nº	Equipamento	Potência Total (W)
1	Bomba recalque boca da mina	7355
1	Misturador/Agitador	552
1	Bomba (filtro)	7355
Total (W)		15.262

Fonte: Elaborada pelos autores (2016).

A partir da coleta desses dados, foi possível calcular o balanço do consumo de energia, conforme a Equação 4.

$$E = \frac{15262}{1000} \cdot 1h = 15 \text{ kW.h} \quad (4)$$

Sendo E = energia, assim mensurando que, para um tratamento de $10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ sem ozônio, utilizou-se aproximadamente 15 kW.h de energia.

BALANÇO FINANCEIRO

Foram desconsiderados os insumos, como mão de obra e custos dos equipamentos. Levou-se em consideração para este cálculo somente o custo do $\text{kW} \cdot \text{h}^{-1}$ e o custo dos reagentes. Realizou-se o balanço considerando a vazão de 10 m^3 de efluente tratado em uma hora.

Para melhor entendimento, os cálculos foram separados de duas maneiras: primeiro foram calculados os que usaram somente os neutralizantes nos seus tratamentos; depois os que utilizaram o oxidante ozônio e os neutralizantes.

TRATAMENTO SOMENTE COM O USO DOS NEUTRALIZANTES

Neste item, calculou-se o custo necessário para a operação do processo de tratamento somente com o uso dos reagentes $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e o NaOH. A tabela 10 apresenta os valores gastos com o uso do reagente $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Tabela 10 - Balanço financeiro da $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Consumo		Custo (R\$/kWh)	$10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (R\$)
Energia	15kW.h	0,64	9,60
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$6,17 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$	0,37 /kg	2,28
TOTAL (R\$)		11,88	

Fonte: Elaborada pelos autores (2016).

Observou-se que o balanço financeiro baseado em $10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ de tratamento realizado com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ totalizou um custo de R\$ 11,88 para sua aplicação. A explicação para esse valor é que isso ocorreu devido ao consumo do neutralizante utilizado, custando R\$ 2,28. Já o consumo de energia totalizou um custo de R\$ 9,60. A tabela 11 traz os valores gastos com o uso do reagente NaOH.

Tabela 11 - Balanço financeiro do NaOH.

Consumo		Custo (R\$/kWh)	10m ³ .h ⁻¹ (R\$)
Energia	15 kW.h	0,64	9,60
NaOH	5,43 kg.h ⁻¹	8,99/kg	48,81
TOTAL (R\$)		58,42	

Fonte: Elaborada pelos autores (2016).

No balanço financeiro em que se utilizou o neutralizante NaOH, os valores foram superiores aos do balanço financeiro com Ca(OH)₂, sendo que em 10m³.h⁻¹ foram necessários R\$ 58,42 para a sua operação.

Uma explicação para esse fato está no preço do neutralizante, que custou R\$ 8,99/kg, enquanto seu concorrente custou apenas R\$ 0,37/kg. Dessa forma, analisou-se uma economia de R\$ 46,54 para o uso do tratamento com o hidróxido de cálcio.

TRATAMENTO COM OZÔNIO E NEUTRALIZANTES

Neste item, calculou-se o custo necessário para o tratamento de DAM, utilizando-se o ozônio com os reagentes Ca(OH)₂ e NaOH. A tabela 12 mostra os valores gastos com o uso do neutralizante Ca(OH)₂.

Tabela 12 - Balanço financeiro do Ca(OH)₂ com O₃.

Consumo		Custo (R\$/kWh)	10m ³ .h ⁻¹ (R\$)
Energia	28kW.h	0,64	17,92
Ca(OH) ₂	5,33 kg.h ⁻¹	0,37 /kg	1,97
TOTAL (R\$)		19,90	

Fonte: Elaborada pelos autores (2016).

O custo total desse tratamento foi de R\$ 19,90, tendo em vista uma vazão de 10m³.h⁻¹, com custo total de R\$ 17,92 para o consumo de energia

e R\$ 1,97 para o consumo de reagente. A tabela 13 mostra os valores gastos com o uso do reagente NaOH.

Tabela 13 - Balanço financeiro do NaOH com O₃.

Consumo		Custo (R\$/kWh)	10m ³ .h ⁻¹ (R\$)
Energia	28kW.h	0,64	17,92
NaOH	4,8 kg.h ⁻¹	8,99/kg	43,15
TOTAL (R\$)		61,07	

Fonte: Elaborada pelos autores (2016).

O custo total desse tratamento foi de 61,07 reais, tendo em vista uma vazão de 10m³.h⁻¹ com um custo de energia de 17,92 reais e um custo de neutralizante de 43,15 reais. Observou-se que esse tratamento gerou mais gastos para o seu desenvolvimento do que o citado anteriormente, apresentando uma diferença de R\$ 41,17.

COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS

Com base nas concentrações utilizadas para cada reagente, pôde-se verificar que os tratamentos com o uso do ozônio obtiveram maiores reduções de consumo dos neutralizantes do que aqueles que dispensaram a sua utilização.

Com base nas análises realizadas até o momento, os testes na planta-piloto indicam que o tratamento com as três tecnologias obtiveram eficiência para os parâmetros de ferro, manganês e alumínio, conforme tabela 14.

Tabela 14 - Eficiência para as três tecnologias de tratamento.

Parâmetros	Ca(OH) ₂ (%)	NaOH (%)	Ca(OH) ₂ e O ₃ (%)	NaOH e O ₃ (%)
Ferro dissolvido (mg.L ⁻¹)	89,59	79	99,67	96,61
Manganês dissolvido (mg.L ⁻¹)	89,51	81,27	97,38	94,57
Alumínio dissolvido (mg.L ⁻¹)	85,36	73,98	99,24	87

Fonte: Elaborada pelos autores (2016).

Por meio da análise da tabela 14, pôde-se constatar que as melhores eficiências foram encontradas nos tratamentos que utilizaram o ozônio. Notou-se que o melhor resultado entre eles foi o do hidróxido de cálcio, com percentuais de eficiência de 97,38% a 99,67%.

Observou-se, também, que o tratamento utilizando hidróxido de sódio com ozônio apresentou percentuais de eficiência semelhantes ao do hidróxido de cálcio, sendo que a eficiência menor foi para o parâmetro de alumínio, com 87%, enquanto que o outro teve 99,24%.

Foram comparados os resultados das análises de ecotoxicidade por meio da tabela 15, na qual se fez uso da caracterização das amostras de DAM utilizadas antes do tratamento para melhor visualização dos resultados.

A amostra 01 foi utilizada para os tratamentos com o hidróxido de cálcio, hidróxido de sódio e

hidróxido de sódio com o uso do ozônio, enquanto utilizou-se a amostra 02 somente para a realização do tratamento com hidróxido de cálcio e ozônio. A justificativa para as duas amostras está no fato de os tratamentos serem realizados em dias alternados. Observou-se que tanto a amostra 01 quanto a amostra 02 apresentaram valores altos de ecotoxicidade se estes forem comparados com aqueles estabelecidos na portaria da FATMA nº 017/2002, que permite valores de até 2 FDd.

Embora os tratamentos resultem em valores adequados à legislação, entre 01 e 02, notou-se que os que obtiveram valores iguais a 01 foram aqueles que fizeram o uso do ozônio. Avaliando-se os resultados em virtude da legislação ambiental vigente, Resolução CONAMA nº 430/11, observa-se que todos os parâmetros atendem à legislação, podendo ser lançados nos recursos hídricos que ficam próximo, sem que se altere a sua qualidade.

Por meio da avaliação realizada com o auxílio da tabela 16, foi observado o consumo de neutralizante obtido para cada tratamento, assim como a quantidade de lodo resultante desse processo e seus respectivos balanços financeiros, que tiveram como finalidade mostrar o custo (R\$) resultante da aplicação de cada um desses tratamentos.

Dessa forma, pôde-se fazer uma avaliação do custo-benefício dos tratamentos. Assim,

Tabela 15 - Comparação dos resultados para o parâmetro de toxicidade.

Parâmetros	DAM Bruta	Resultado	Ca(OH) ₂	NaOH	Ca(OH) ₂ e O ₃	NaOH e O ₃
Ecotoxicidade (FDd)	Amostra DAM 01	48	2	2	-	1
	Amostra DAM 02	32	-	-	1	-

Fonte: Elaborada pelos autores (2016).

concluiu-se que os tratamentos utilizando o hidróxido de sódio, embora eficientes, foram os que se mostraram menos economicamente viáveis, apresentando valores de R\$ 58,42 para o tratamento somente com o neutralizante e de R\$ 61,07 para o tratamento acompanhado com ozônio. Seguindo essa linha, notou-se que esses tratamentos também geraram grandes quantidades de lodo após os processos de filtração, obtendo 6,45 kg.h⁻¹ para o primeiro caso e 7,06 kg.h⁻¹ para o segundo caso.

Ainda nesse contexto, avaliou-se que os tratamentos utilizando o hidróxido de cálcio mostraram-se economicamente viáveis, apresentando valores de R\$ 11,88 e R\$ 19,90. Outro parâmetro que pôde ser analisado foi a quantidade de resíduos produzida nesses tratamentos. Concluiu-se que o uso do ozônio apresentou menores quantidades de lodo, sendo esse um diferencial entre eles.

Gerações menores de resíduos são muito importantes do ponto de vista ambiental, prevenindo menores riscos de acidentes no caso de construções de bacias de decantação nas quais pode ocorrer desabamentos da estrutura, escoamento do material para o meio ambiente e um possível arraste junto com o efluente tratado para o corpo hídrico. De maneira geral, com a implantação do filtro prensa (método utilizado neste trabalho

para a separação do sólido e do líquido), diminuiria a necessidade de maiores investimentos para o descarte ou utilização desse resíduo em outros segmentos. Por apresentar menores quantidades, o gasto com a destinação e/ou manutenção seria menor que o com os outros que geraram maiores quantidades de lodo.

CONCLUSÃO

As atividades e as práticas efetuadas no Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) de Engenharia Ambiental da primeira autora deste capítulo estiveram direcionadas ao estudo do tratamento da DAM. Nesse sentido, utilizou-se o hidróxido de cálcio, o hidróxido de sódio e o ozônio em uma planta-piloto, bem como pesquisas e ensaios experimentais para a avaliação do custo-benefício entre esses elementos, da eficiência de remoção dos íons metálicos e da quantificação do lodo gerado.

Baseados nos estudos realizados até o momento, os testes em escala piloto, conforme os resultados apresentados anteriormente, tiveram a seguinte eficiência:

- Foram quantificados os neutralizantes, obtendo-se valores de 5 a 6 kg.h⁻¹ para aqueles sem a aplicação de ozônio e de 4 a 5 kg.h⁻¹ para os que fizeram o seu uso;

Tabela 16 - Comparação entre os processos de tratamento para 10m³.h⁻¹.

Reagentes	Quantidade utilizada de Neutralizante (kg.h ⁻¹)	Produção de Lodo (kg.h ⁻¹)	Balço financeiro (R\$.h ⁻¹)
TRATAMENTO SEM OZÔNIO			
Ca(OH) ₂	6,17	7,92	11,88
NaOH	5,43	6,45	58,42
TRATAMENTO COM OZÔNIO			
Ca(OH) ₂	5,33	3,13	19,90
NaOH	4,8	7,06	61,07

Fonte: Elaborada pelos autores (2016).

- b) Nos dois tratamentos, foi quantificado 3,02 g.h⁻¹ de ozônio, visto que o tempo de sua aplicação foi o mesmo;
- c) O pH de todos os tratamentos está dentro do que a legislação ambiental permite;
- d) Foram alcançadas reduções acima de 99% no tratamento com o uso do hidróxido de cálcio com ozônio para os parâmetros de Fe e Al, bem como na acidez total, que foi reduzida para 99,54%;
- e) O elemento manganês obteve uma eficiência menor (de 97,38%), porém se enquadrou nos limites permitidos pela legislação ambiental;
- f) De forma geral, foram alcançadas eficiências acima de 73% para os demais tratamentos em relação aos parâmetros de Fe, Mn e Al;
- g) Analisou-se que as melhores eficiências foram encontradas nos tratamentos que utilizaram o ozônio em sua aplicação;
- h) Os resultados dos parâmetros analisados se enquadram no permitido pelas legislações ambientais, Resolução nº 430/2011 e Portaria da FATMA nº 017/2002;
- i) Foi permitido quantificar as gerações de lodo dos tratamentos, com valores de 3,13 a 7,95 (kg.h⁻¹). Dessa forma, o que obteve a menor geração de resíduo foi o hidróxido de cálcio com o uso do ozônio.

Em relação às quantidades de lodo geradas, deverão ser realizados estudos mais elaborados

com novos ensaios (químicos e físicos) para futuras aplicações do lodo. Os tratamentos utilizando o ozônio, além de diminuir as quantidades utilizadas de neutralizantes para se chegar ao pH desejado (7,0), não necessitam alcançar o pH 9,0 (ou valores mais altos) no caso dos tratamentos sem a aplicação do ozônio. Dessa forma, visa-se economizar na compra desse material.

Foi possível, também, visar reduções nas gerações de resíduo, sendo esse possivelmente encaminhado para futuras aplicações. Uma vantagem desses tratamentos estaria na aplicação do neutralizante para correção do pH 7,0 após o uso do filtro prensa, restando no lodo apenas os óxidos e hidróxidos metálicos que podem trazer valores agregados para esse resíduo. Outra vantagem está em se fazer essa neutralização após o filtro prensa com o hidróxido de cálcio, que resultaria em sulfato de cálcio facilmente comercializado.

É de suma importância enfatizar que a utilização do ozônio visa menores impactos ao meio ambiente, pois, após sua aplicação, ele se converte em oxigênio espontaneamente, sem gerar resíduos, contribuindo para a melhoria da qualidade de vida dos seres vivos.

Por meio da utilização do balanço de massa baseado em 10m³.h⁻¹ de tratamento de DAM, foi possível fornecer subsídios para a aplicação da avaliação econômica das tecnologias utilizadas.

Com o balanço de energia, foi possível fornecer uma estimativa da quantidade de energia necessária para cada tratamento, obtendo-se o valor de 28kW.h para aqueles que utilizaram o ozônio e de 15kW.h para aqueles que não utilizaram o oxidante.

Com a realização dos balanços de massa e de energia, foi desenvolvida a avaliação econômica dos tratamentos e a possível análise do melhor custo-benefício. Os melhores resultados foram adquiridos por aqueles que utilizaram o ozônio. E entre eles o custo-benefício foi melhor para o hidróxido de cálcio com o uso do ozônio, pois além dele ser economicamente viável, produziu menores quantidades de resíduo sólido.

Sugere-se, para futuras aplicações, que sejam elaborados novos testes com períodos maiores (uma semana ou mais), com vazões constantes e com a finalidade de se verificar com mais exatidão a eficiência e o custo-benefício dos tratamentos.

REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 12713:** Ecotoxicologia Aquática - Toxicidade Aguda - Método de Ensaio com *Daphnia Spp* (Crustacea, Cladocera). Alterada em 19 maio 2016. Rio de Janeiro, 2016.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente -CONAMA. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**. Brasília, 16 maio 2011, n. 92, p. 89.
- EMPRESA RIO DESERTO. **Sobre a Rio Deserto:** nossa história. 2015. Disponível em: <<http://www.riodeserto.com.br/sobrenos>>. Acesso em: 14 abr. 2016.
- ENGENHARIA E TOPOGRÁFICA - MAP. **Plano de Recuperação de Áreas Degradadas**. Criciúma, SC, abr. 2009. Disponível em: <<https://www.jfsc.jus.br/acpdocarvao/conteudo/riodeserto/prads/Sao%20Geraldo.pdf>>. Acesso em: 20 mar. 2016.
- ERENO, D. Ozônio trata resíduos de mineração: empresa paulistana tem projeto para limpar água e solo contaminados por metais pesados em mina de urânio. **Pesquisa FAPESP**, São Paulo, n. 205, p. 78-81, mar. 2013. Disponível em: <<http://revistapesquisa.fapesp.br/2013/03/15/ozonio-trata-residuos-de-mineracao/>>. Acesso em: 3 maio 2016.
- FUNDAÇÃO DO MEIO AMBIENTE – FATMA. Portaria nº 017, de 18 de abril de 2002. Estabelece os limites máximos de toxicidade aguda para efluentes de diferentes origens e dá outras providências. Disponível em: <http://www.carvaomineral.com.br/abcm/meioambiente/legislacoes/bd_carboniferas/agua/portaria_017-2002_na_integra.pdf>. Acesso em: 20 abr. 2016.
- GOOGLE EARTH. Mina São Geraldo. Disponível em: <<https://www.google.com.br>>. Acesso em: 20 mar. 2016.
- INSTITUTO DE PESQUISAS AMBIENTAIS E TECNOLÓGICAS - IPAT. **Relatórios 2015/2016**.
- SATO, M.; ROBBINS, Eleanora I. Recovery/removal of metallic elements from waste water using ozone: US 6485696 B1. **Patentes**, p. 1-9, 26 nov. 2002. Disponível em: <<https://www.google.ch/patents/US6485696>>. Acesso em: 09 mar. 2016.

28/01/2014 - POR PEDRO CARVALHO
VAI DAR PARA MERGULHAR?

Esta lagoa está entupida de metais pesados. Uma *startup* inventou um jeito de limpá-la
“A experiência em Poços de Caldas abre portas para o uso da técnica em minas de carvão, de cobre, de ferro, de manganês, entre outras, que geram a chamada Drenagem Ácida, um problema ainda sem solução definitiva”. “Vamos abrir espaço nesse mercado”, afirma Menasce, da Brasil Ozônio”.

Revista Época – Negócios

01/08/2015 - POR PEDRO CARVALHO
COMO LIMPAR SÉCULOS DE SUJEIRA

Uma *startup* da USP promete acabar com um velho – e enorme – problema: o lixo das minas de carvão de Criciúma

“Agora, após um ano e meio de testes em Criciúma, a Brasil Ozônio, uma *startup* nascida na Universidade de São Paulo (USP), acredita ter encontrado uma forma de resolver o problema. A empresa utiliza o ozônio para limpar a água poluída”. “É a primeira vez que o produto está sendo aplicado em mineração”, diz Samy Menasce, fundador da companhia. “A tecnologia retira totalmente os metais pesados da água e o resíduo, como o manganês, pode ser vendido”.

Revista Época – Negócios

14/09/2016

As Clínicas Integradas da Unesc e o projeto “Brasil Ozônio” foram premiados na noite desta quarta-feira (14/9) pelo Mérito Lojista – Prêmio Oreste Vidal, concedido pela CDL (Câmara dos Dirigentes Lojistas) de Criciúma. Realizado bianualmente, ele premia as ações positivas e empreendedoras realizadas de modo ético e responsável, que beneficiam o consumidor. Neste ano, a honraria teve foco na sustentabilidade e premiou 12 empresas e personalidades. A entrega do reconhecimento ocorreu durante o evento, que comemorou os 50 anos da entidade.

Blog da UNESC

BNDES FUNTEC – RECUPERAÇÃO DE SOLOS E ÁGUAS CONTAMINADAS

Em 2015, o Fundo Tecnológico (BNDES Funtec) consolidou uma carteira com 14 projetos de meio ambiente em diversas áreas. Um desses projetos apresenta uma solução para a recuperação de solos e águas contaminadas por metais pesados originados da Drenagem Ácida de Mina (DAM) proveniente de bota-foras e barragens de rejeitos, utilizando gás ozônio. Para a realização de testes e experimentos, bem como o escalonamento da tecnologia de oxidação química avançada, foram desembolsados cerca de R\$ 10 milhões. O financiamento também foi destinado à construção de duas plantas-piloto, uma em Poços de Caldas (MG) e outra em Criciúma (SC). Os resultados foram surpreendentes e evidenciaram a possibilidade de se fazer precipitação seletiva por metais pesados (com destaque para a oxidação do manganês) em aplicação direta em áreas contaminadas.

Destaque BNDES

