



FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

**MESTRADO EM ENGENHARIA DE MINAS E GEO-AMBIENTE
2015/2016**

**Tratamento de Água Subterrânea Contaminada Proveniente
dum Aterro de Deposição de Cinzas de Carvão**

Diana Martins Ferreira

Dissertação submetida para obtenção do grau de
MESTRE EM ENGENHARIA DE MINAS E GEO-AMBIENTE

Orientador académico: António Manuel Antunes Fiúza
(Professor Catedrático do Departamento de Engenharia de Minas da Faculdade de Engenharia
da Universidade do Porto)

Co-Orientador académico: Maria Cristina da Costa Vila
(Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia de Minas da Faculdade de Engenharia da
Universidade do Porto)

Outubro 2016

© Diana Martins Ferreira, 2016

Reservados todos os direitos de publicação, tradução e adaptação.

Interdita a reprodução parcial ou integral sem prévia autorização da autora.

Resumo

A indústria mineira associada ao beneficiamento do carvão gera grandes quantidades de rejeitados, e por consequente a sua deposição tem de ser realizada em condições que minimize os impactos negativos ao ambiente. Para tal, é necessário a análise de uma série de critérios tais como, a seleção do local adequado para a deposição e a preparação do terreno para evitar escoamentos superficiais e/ou infiltrações de contaminantes. Se esses critérios não forem devidamente avaliados pode surgir efluentes de drenagem mineira ácida.

A drenagem mineira ácida é um dos problemas ambientais mais graves com que a indústria mineira se defronta. Esta é formada quando certos minerais ricos em enxofre são expostos a condições de oxidação, ou seja, encontram-se na presença de oxigénio e água, e na ausência de minerais alcalinos.

Esta dissertação tem como principal objetivo o tratamento de água subterrânea contaminada por metais ricos em sulfuretos que abastece um efluente de drenagem mineira ácida. A fonte contaminante está localizada por baixo de um aterro onde foi realizada deposição de cinzas de carvão provenientes de uma central termoelétrica nas proximidades.

O ponto de partida deste trabalho é a descrição das tecnologias mais utilizadas no tratamento de efluentes de drenagem mineira ácida destacando as suas funcionalidades e limitações. De seguida, é realizado um estudo em laboratório, onde se adaptam algumas das tecnologias apresentadas de modo a ter um processo eficaz e económico para o caso em estudo.

Os resultados dos trabalhos desenvolvidos ao longo desta dissertação baseiam-se principalmente na discussão e interpretação dos parâmetros físicos e químicos efetuados ao longo de toda a metodologia experimental.

Palavras-chave: Drenagem mineira ácida; Neutralização; Precipitação; Contaminantes metálicos; Sulfuretos; Calcário.

Abstract

The mining industry associated with coal processing generate large amounts of rejected materials, and consequently their deposition must be held in conditions that do not entail negative effects on the environment. Therefore, it is necessary to analyze a number of criteria such as, the selection of a suitable place for the deposition and the preparation of the ground to prevent superficial runoff and/or infiltration of contaminants. If these criteria are assessed improperly it can emerge acid mine drainage effluents.

Acid mine drainage is one of the most serious environmental problems faced by the mining industry. This is formed when certain minerals rich in sulfur are exposed to oxidizing conditions, i.e. they are in the presence of oxygen and water and in the absence of alkaline minerals.

The main objective of this work is the treatment of contaminated groundwater by metals rich in sulfides that supplies an acid mine drainage effluent. The contaminant source is located beneath a landfill where it was held the deposition of coal ash from the power plant nearby.

The starting point of this work is a description of the key technologies used in the treatment of acid mine drainage effluents highlighting its features and limitations. Afterwards, we conducted a study in the laboratory, where some of the technologies presented were adapted to obtain an efficient and economical process for the case in study.

The results of the work carried out during this thesis are mainly based on the discussion and interpretation of physical and chemical parameters performed throughout the experimental methodology.

Keywords: *Acid mine drainage; Neutralization; Precipitation; Metallic contaminants; Sulfides; Limestone.*

Agradecimentos

Aproveito então esta secção para fazer os meus agradecimentos, começo pelo Departamento de Engenharia de Minas da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto pelos meios e instalações disponibilizadas, pelo apoio contínuo dos professores e funcionários.

Ao meu orientador, Professor Doutor António Fiúza, pelos vastos ensinamentos ao longo de todo o meu percurso académico, por toda a orientação e contribuição científica fornecida ao longo desta dissertação.

À minha co-orientadora, Professora Doutora Maria Cristina Vila, pelo apoio, orientação, disponibilidade e enorme ajuda na execução das tarefas ao longo de todo este trabalho.

Agradeço à empresa SOLANCIS, pelo fornecimento das excelentes amostras de calcário. Foram fundamentais na execução dos trabalhos.

À Engenheira Liliana de Sousa Pereira, pela disponibilidade e prontidão na realização das análises químicas. Foram indispensáveis na execução dos trabalhos.

Aos meus pais, Rosa e Eduardo, pelo apoio e confiança depositados em mim ao longo de toda a minha vida. Foram os pilares do meu percurso académico, nada disto seria possível sem vocês.

Aos meus irmãos, Vânia e Marinho, por nunca duvidarem das minhas capacidades e estarem sempre presentes na minha vida. Especialmente um muito obrigado à minha irmã Marina, por sempre me ter encaminhado na direção correta e ser a minha segunda mãe e melhor amiga.

Ao meu cunhado, André Siva, pela paciência e apoio ao longo da minha vida académica.

Às minhas grandes amigas, Inês Vida Larga, Margarida Abreu e Cláudia Ferreira que me acompanharam ao longo de toda esta jornada não só académica mas também pessoal. Pela grande amizade, companheirismo e apoio. Um especial muito obrigado à minha “partner” Inês Vicente, pelas amplas e excelentes sessões de estudo e companheirismo. Se não fosse por ti ainda andava mais uns anos na faculdade.

Por fim, agradeço a todos os amigos e colegas de curso pela companhia e ajuda durante todo o percurso académico.

Índice

1. Introdução	9
1.1. Fundamento da Dissertação	9
1.2. Objetivos e Metodologia.....	9
1.3. Estrutura da Dissertação	10
2. Enquadramento do Tema.....	11
2.1. Drenagem Mineira Ácida.....	11
2.1.1. Fatores Contribuintes para a Drenagem Mineira Ácida	11
2.1.2. Parâmetros de Avaliação	12
2.2. Métodos de Remediação para Drenagem Mineira Ácida	14
2.2.1. Sistemas de Tratamentos Ativos	14
2.2.2. Sistemas de Tratamento Passivos.....	14
2.2.3. Escolha do método mais apropriado	17
2.3. Precipitação dos Metais	17
2.3.1. Precipitação do Ferro	18
2.3.2. Precipitação do Alumínio.....	19
2.3.3. Precipitação do Zinco.....	20
2.3.4. Precipitação do Manganês.....	21
2.4. Implicações Ambientais nos Ecossistemas e na Saúde Humana	22
2.5. Enquadramento Geológico.....	24
3. Materiais e Métodos.....	25
3.1. Origem dos Materiais.....	26
3.1.1. Composto Orgânico.....	26
3.1.2. Calcário	26
3.1.3. Água Subterrânea Contaminada.....	27
3.2. Metodologia Experimental.....	28
3.2.1. Análise física e química da Água Subterrânea Contaminada.....	28
3.2.2. Ensaios de Neutralização	29

3.2.2.1.	Materiais e Equipamentos	30
3.2.2.2.	Método	31
3.2.2.3.	Composição Química do Calcário.....	31
3.2.3.	Ensaio de Precipitação	31
3.2.3.1.	Materiais e Equipamentos	32
3.2.3.2.	Método	33
4.	Resultados e Discussão	35
4.1.	Análise Física e Química da Água Subterrânea Contaminada.....	35
4.2.	Ensaio de Neutralização	36
4.2.1.	Parâmetros Físicos.....	37
4.2.2.	Parâmetros Químicos	44
4.2.3.	Composição Química do Calcário.....	47
4.3.	Ensaio de Precipitação	48
4.3.1.	Parâmetros Físicos.....	49
4.3.2.	Parâmetros Químicos	51
4.4.	Taxas de Remoção dos Contaminantes Metálicos	53
4.4.1.	Ensaio de Neutralização	53
4.4.2.	Ensaio de Precipitação	54
4.4.3.	Taxa Global de Remoção	55
4.5.	Proposta de uma Metodologia de Tratamento	56
5.	Considerações Finais	59
5.1.	Conclusões	59
5.2.	Perspetivas Futuras	60
	Referências Bibliográficas	61
	Anexos	65

Lista de Figuras

Figura 1 - Diagrama Eh/pH do Ferro [17].....	19
Figura 2 - Diagrama Eh/pH do Alumínio [17].....	20
Figura 3 - Diagrama Eh/pH do Zinco [17].....	21
Figura 4 - Diagrama Eh/pH do Manganês [17].....	22
Figura 5 - Árvore afetada por Drenagem Mineira Ácida.	24
Figura 6 - Diagrama simplificado dos procedimentos realizados.	25
Figura 7 – Compostos e elementos majoritários presentes no composto orgânico.	26
Figura 8 - Localização espacial do piezômetro.	28
Figura 9 - a) Configuração adotada para o E1; b) Configuração adotada para o E2; c) Configuração adotada para o E3.	30
Figura 10 - Esquema adotado para a realização do ensaio de precipitação.....	32
Figura 11 - a) Etapa A do ensaio de precipitação; b) Etapa B do ensaio de precipitação; c) Filtragem da solução.	34
Figura 12 - Comparação entre as concentrações dos parâmetros químicos.	36
Figura 13 - Evolução temporal do pH.....	37
Figura 14 - Evolução temporal do oxigênio dissolvido.	38
Figura 15 - Evolução temporal da condutividade elétrica.....	39
Figura 16 - Evolução temporal da temperatura.....	40
Figura 17 - Diagramas Eh/pH correspondentes ao E1.	41
Figura 18 - Diagramas Eh/pH correspondentes ao E2.	42
Figura 19 - Diagramas Eh/pH correspondentes ao E3.	43
Figura 20 - Evolução temporal da concentração do Al.	44
Figura 21 - Evolução temporal da concentração do Zn.....	45
Figura 22 - Evolução temporal da concentração do Fe.....	45
Figura 23 - Evolução temporal da concentração do Mn.	46
Figura 24 - Composição química do calcário.....	47
Figura 25 - Precipitados Retidos na camada de calcário no início (t=0 horas) e fim (t=72 horas) do E3, respetivamente.	48
Figura 26 - Diagramas Eh/pH correspondente ao ensaio de precipitação.....	50
Figura 27 – Evolução dos parâmetros químicos ao longo das etapas do ensaio de precipitação.....	51
Figura 28 - Comparação entre as concentrações dos parâmetros químicos.	52
Figura 29 - Esquema de tratamento para a Água Subterrânea Contaminada.	56

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Parâmetros físicos da Água Subterrânea Contaminada.....	35
Tabela 2 - Parâmetros químicos da Água Subterrânea Contaminada e valores legais admissíveis.	36
Tabela 3 - Parâmetros físicos das soluções envolvidas no ensaio de precipitação.....	49
Tabela 4 - Parâmetros químicos de B e valores legais admissíveis.	52
Tabela 5 - Resultados dos parâmetros químicos dos ensaios de Neutralização.	53
Tabela 6 - Valores percentuais de remoção.....	53
Tabela 7 - Resultados dos parâmetros químicos do ensaio de precipitação.....	54
Tabela 8 - Valores percentuais de remoção.....	54
Tabela 9 - Resultados dos parâmetros químicos da Água Subterrânea Contaminada e etapa B.	55
Tabela 10 - Valores percentuais de remoção.....	55
Tabela 11 - Condições obtidas em laboratório.....	57
Tabela 12 - Quantidades obtidas em laboratório.....	57
Tabela 13 - Condições calculadas para o campo.....	58
Tabela 14 - Quantidades calculadas para o campo.....	58

Anexos

Anexo A.: Protocolos Experimentais	65
A.1. Determinação do Eh	65
Anexo B.: Análise da Composição Química do Composto Orgânico.....	66
Anexo C.: Análise da evolução temporal do pH.....	66
Anexo D.: Análise da evolução temporal do Oxigénio Dissolvido.....	67
Anexo E.: Análise da evolução temporal da Condutividade Elétrica	67
Anexo F.: Análise da evolução temporal da Temperatura	68
Anexo G.: Análise dos Diagramas Eh/pH.....	69
Anexo H.: Análise da composição química do Calcário.....	69
Anexo I.: Análise dos Diagramas Eh/pH	70

Abreviaturas e Símbolos

Lista de abreviaturas

ASC	Água Subterrânea Contaminada
CAL	Calcário
CO	Composto Orgânico
CT	Central Termoelétrica
DMA	Drenagem Mineira Ácida
E1	Primeiro Ensaio de Neutralização
E2	Segundo Ensaio de Neutralização
E3	Terceiro Ensaio de Neutralização
MCE	Maciço Calcário Estremenho
VLE	Valores Limite de Emissão
VMA	Valor Máximo Admissível
SI	Sistema Internacional de Unidades

Lista de símbolos

mg/Kg	Miligrama por quilograma
mg/L	Miligrama por litro
mV	Milivolt
V	Volt
μ S/cm	Micro-Siemens por centímetro
ppm	Partes por milhão
t	Tempo de retenção dos ensaios experimentais

1. Introdução

1.1. Fundamento da Dissertação

As centrais termoelétricas a carvão, assim como outras indústrias, produzem subprodutos e resíduos sem valor comercial. As cinzas resultantes da queima do carvão podem ter valor económico e serem vendidas para outras indústrias, como por exemplo, para a construção civil. Mas, mesmo num passado recente, a maior parte das cinzas produzidas, não apresentavam qualquer valor económico, tendo como único destino a deposição em aterro, podendo vir a gerar problemas ambientais, então ignorados. Segundo a Agência Internacional de Energia [1] [2], os impactes ambientais provocados pelas centrais termoelétricas a carvão, poderão aumentar nos próximos anos devido à atual procura mundial energética que deverá subir 60% até 2030.

Nos últimos anos têm surgido soluções técnicas alternativas à deposição tradicional de resíduos resultantes da exploração mineira, assim como técnicas de remediação para os problemas ambientais inerentes.

Neste sentido, o tema da presente dissertação surgiu como um contributo para a pesquisa de um método eficaz de tratamento de fontes contaminantes originadas num aterro, onde foi realizada a deposição de cinzas provenientes duma central termoelétrica a carvão, tentando melhorar as características físicas e químicas da água subterrânea.

1.2. Objetivos e Metodologia

A presente dissertação resulta da preocupação ambiental com alguns dos problemas relacionados com a contaminação das águas subterrâneas e superficiais.

Este tipo de contaminação é um problema ambiental grave pois não afeta apenas as águas mas também os solos, o ar e todas as formas de vida, podendo dar origem a problemas de saúde.

Os poluentes estão relacionados com valores reduzidos de pH, baixa alcalinidade natural e um acrescimento de quantidades indesejáveis de ferro, manganês, alumínio, sulfatos, entre outros metais pesados. Se estas fontes não forem devidamente tratadas, podem permanecer ativas durante décadas e até mesmo séculos após a sua produção [3].

Assim, o objetivo primordial deste trabalho foi estudar e avaliar técnicas/tecnologias de tratamento eficazes e pouco dispendiosas de modo a resolver o problema em questão.

São conduzidos ensaios para avaliar a capacidade de neutralização da água contaminada, considerando diversos parâmetros tanto físicos como químicos. Posteriormente é realizado um ensaio de precipitação para combater as limitações dos ensaios de neutralização e alcançar uma

qualidade final apropriada para a água, de modo a cumprir os parâmetros de descarga com o mínimo de implicações ambientais possíveis.

1.3. Estrutura da Dissertação

Este trabalho encontra-se estruturado em 5 capítulos:

- No capítulo 1 é feita uma introdução ao tema, explicando a sua importância e o seu objetivo;
- No capítulo 2 faz-se uma revisão bibliográfica e um enquadramento do tema, abordando textos científicos relevantes à problemática da remediação e tratamento das águas contaminadas com metais pesados;
- No capítulo 3 são apresentados os materiais e métodos utilizados nesta dissertação, a sua origem, bem como todos os procedimentos experimentais efetuados para a determinação das propriedades físicas e químicas dos ensaios realizados;
- No capítulo 4 são apresentados e comparados os resultados dos ensaios realizados com a sua devida interpretação e discussão;
- No capítulo 5 são apresentadas as conclusões retiradas a partir dos resultados obtidos e um planeamento de trabalhos futuros.

2. Enquadramento do Tema

2.1. Drenagem Mineira Ácida

O beneficiamento do carvão gera uma quantidade de rejeitados consideráveis, que são posteriormente depositados em aterros ou barragens de estéreis. Estes armazenamentos contêm elevadas quantidades (apesar do baixo teor) de sulfuretos, especialmente pirite (FeS_2) que ocorre sempre nos carvões e que se pode tornar uma fonte geradora de contaminação, gerando drenagem mineira ácida (DMA), podendo conter elevadas concentrações em metais pesados. Estas podem atingir rios ou águas subterrâneas, promovendo assim uma ampla dispersão dos contaminantes em solução e na forma particulada.

A DMA é o resultado de uma série complexa de reações químicas, envolvendo: (a) geração de ácido sulfúrico devido à oxidação de sulfuretos pela ação combinada do oxigénio e água (estas reações são autocatalíticas e a sua taxa pode ser acelerada pela atividade bacteriana); (b) consumo de acidez por minerais alcalinos; e quando estes existem (c) lixiviação de metais existentes na matriz e precipitação de hidróxidos metálicos ou outros compostos complexos [4].

De acordo com *Kontopoulos* [4], a drenagem ácida envolve mecanismos diretos, indiretos e ação microbiana. Algumas reações de oxidação resultam na geração de ácido, enquanto outras resultam na dissolução e mobilização de metais pesados.

Alguns minerais de sulfuretos são mais facilmente oxidados, como é o caso da pirite e portanto, podem ter um impacto maior sobre a análise de previsão de ácido em comparação com outros sulfuretos metálicos. A presença de água e oxigénio são condições necessárias para gerar drenagem ácida, a água serve como um reagente e um meio para as bactérias no processo de oxidação. O oxigénio é necessário para conduzir a reação de oxidação e é particularmente importante para manter a oxidação catalisada. A oxidação de sulfuretos é significativamente reduzida quando a concentração de oxigénio nos espaços dos poros entre os resíduos é menor do que 1 ou 2 % [3].

2.1.1. Fatores Contribuintes para a Drenagem Mineira Ácida

A geração de ácido depende de inúmeros fatores e é específica do local. Podem-se identificar fatores primários, secundários e terciários construindo-se assim uma estrutura de análise e discussão [5].

Os fatores primários envolvem a produção de ácido, tais como as reações de oxidação. Incluem a presença de minérios na forma de sulfuretos, água, oxigénio, ião férrico, bactérias que catalisam as reações de oxidação e o calor gerado.

Os fatores secundários agem no sentido de neutralizar o ácido gerado pela oxidação dos sulfuretos ou de alterar as características dos efluentes retendo parcialmente alguns dos iões metálicos lixiviados pelo ácido residual. A neutralização do ácido pela alcalinidade libertada quando os ácidos reagem com minerais carbonatados é um fator importante na moderação da produção de ácido.

Por último, os fatores terciários referem-se à estrutura física da unidade de resíduos (paredes de cortas, escombreliras ou armazenamento de resíduos) que influenciam as reações de oxidação, de migração do ácido e do seu consumo.

Alguns dos fatores terciários que afetam os derrames dos resíduos são as características físicas do material, a forma como os materiais geradores de ácido e neutralizantes estão colocados e o regime hidrológico nas proximidades.

A natureza física do material, tal como a sua granulometria, a permeabilidade e características de meteorização física são importantes na definição do potencial de geração de ácido.

O tamanho das partículas é uma preocupação fundamental, uma vez que afeta a área de superfície exposta ao fenómeno de oxidação. A área superficial é inversamente proporcional ao tamanho de partícula. Um material que possui granulometria mais grosseira tem menor área de superfície, no entanto material com granulometria grosseira, não deixa de ter capacidade de produzir ácido devido à circulação de ar no material grosseiro. Já o material de grão fino, embora apresente maior área superficial, pode retardar a circulação de ar e água entre as partículas [5].

2.1.2. Parâmetros de Avaliação

A caracterização das águas é feita através da análise de uma série de parâmetros, dos quais servem para indicar a natureza e o estado de qualidade do líquido amostrado. Com esta finalidade podem ser medidos índices como o pH, potencial de oxidação-redução (redox), condutividade elétrica, oxigénio dissolvido, metais pesados dissolvidos e a temperatura. Estes vão refletir o estado das reações, envolvendo minerais sulfuretados em contato com o ar e a água superficial.

pH: é utilizado para indicar o grau de concentração dos iões de hidrogénio numa solução; em outras palavras é a medida da atividade dos iões de hidrogénio gerados pela reação de dissociação da molécula de água.

Qualquer atividade antropogénica que altere o equilíbrio entre os iões H^+ e OH^- resulta na modificação do ambiente recetor, o que afeta a biodisponibilidade de nutrientes e de contaminantes metálicos [6].

Eh: o potencial de oxidação-redução ou potencial redox é um indicador utilizado para medir a maior ou menor tendência de reação entre uma substância (ou elemento) em relação a outra. Desta forma é medida a reatividade e a mobilidade de qualquer elemento envolvido numa reação química em meio aquoso [6].

Condutividade Elétrica: é um parâmetro básico na avaliação da qualidade da água. Mede a capacidade que uma solução aquosa possui para conduzir uma corrente elétrica. Reflete a presença, a concentração, a mobilidade e a valência dos íons presentes, especialmente íons inorgânicos. Quanto mais pura a água maior a sua resistência à corrente elétrica, a qual é refletida por um valor baixo de condutividade [6].

Oxigênio dissolvido: é uma função da temperatura, diminuindo com o aumento desta. Num curso de água, a concentração de oxigênio dissolvido resulta do balanço entre a entrada de oxigênio da atmosfera e da fotossíntese aquática, com o consumo de oxigênio resultante das reações de oxidação química e biológica, traduzida pela concentração de oxigênio dissolvido no meio. Tal facto é decisivo para a formação das espécies metálicas contaminantes e biodisponibilidade de nutrientes [6].

Metais pesados dissolvidos: os principais metais pesados presentes na composição da crosta terrestre são: alumínio, ferro e manganês, que juntos perfazem cerca de 14 % da massa de metais pesados calculados na massa da crosta [7].

Neste contexto, a presença de alumínio, ferro e manganês em águas superficiais e/ou subterrâneas está associada às interações destes com o solo, uma vez que os referidos metais encontram-se invariavelmente associados aos minerais formadores de rochas e de sedimentos, concedendo a estas áreas um “*background*” característico a cada região [6].

Todavia, concentrações anormalmente elevadas destes metais, assim como de outros elementos mais raros, tais como: níquel, cobre, zinco, crómio, mercúrio, cádmio, estanho e chumbo, entre outros, sugerem a ocorrência de uma fonte diversa, associada tanto a uma concentração natural (jazida mineral) ou despejo de origem antrópica (industrial) [6].

Temperatura: trata-se de um parâmetro relevante pois influencia as reações químicas e biológicas, a solubilidade da maioria dos metais, o teor em oxigênio dissolvido, o pH, o Eh e a condutividade elétrica.

2.2. Métodos de Remediação para Drenagem Mineira Ácida

Os métodos de remediação consistem em tratar a DMA e podem ser classificados em ativos ou passivos. Os métodos ativos são aqueles que requerem uma dosagem contínua de reagentes químicos e/ou um alto controlo operacional de equipamentos, exigindo uma infraestrutura para manter as operações necessárias. Os sistemas de tratamento passivo de DMA são aqueles que dispensam a contínua adição de reagentes apresentando condições de operações menos exigentes proporcionando custos operatórios e de manutenção inferiores aos custos dos sistemas ativos. No entanto, a sua implementação necessita de uma área de maior disponibilidade e os investimentos iniciais são superiores [8].

2.2.1. Sistemas de Tratamentos Ativos

Uma aproximação clássica ao tratamento ativo da drenagem mineira ácida envolve 3 etapas [4] [9]:

- Neutralização por introdução de material alcalino (como por exemplo: cal viva, cal hidratada, carbonato de cálcio, carbonato de sódio, hidróxido de sódio) para subir o pH e diminuir a solubilidade da maioria dos metais, podendo levar à precipitação destes como hidróxidos ou carbonatos (dependendo do tipo de material de neutralização que for utilizado);
- Arejamento e oxidação por introdução de ar na água, o oxigénio dissolvido na água pode oxidar os metais existentes na solução, e se o pH for baixo precipitar;
- Aceleração do processo de sedimentação, geralmente, por meio de um purificador ou de um espessador lamelar de placa, ajudado, frequentemente, pela adição de floculantes e/ou coagulantes.

A eficácia do tratamento dependerá do agente de neutralização utilizado, por exemplo, o hidróxido de sódio (NaOH) é 1,5 vezes mais eficaz do que a cal viva; todavia, o seu custo também é mais elevado [5].

2.2.2. Sistemas de Tratamento Passivos

Este tipo de tecnologia usa materiais naturais para promover os processos químicos e biológicos que neutralizam a água e removem os contaminantes.

De notar que um sistema de tratamento passivo é, essencialmente, um sistema biogeoquímico altamente complexo [10] [11], pelo que uma descrição completa, correta e simultânea dos processos que ocorrem ao mesmo tempo não é possível.

Nos últimos anos, várias pesquisas estão a ser levadas a cabo de modo a tentar tornar os métodos de tratamento passivos mais eficientes. Todavia, a aplicabilidade de muitas destas

técnicas continua a ser testada. À semelhança dos sistemas tradicionais de tratamento de águas residuais, os tratamentos passivos envolvem, frequentemente, componentes discretos ou unidades que executam uma ou mais funções específicas. As unidades podem ser [5] [12] [13]:

- Drenos Calcários Anóxicos (“*Anoxic Limestones Drains*”) (ALD);
- Canais Abertos de Calcário (“*Open Limestones Channels*”) (OLC);
- Lagoas Aeróbias (“*Aerobic Wetlands*”);
- Lagoas Anaeróbias (“*Anaerobic Wetlands*”), também conhecidas como Lagoas Compostas (“*Compost Wetlands*”);
- Reatores de Fluxo Vertical (“*Vertical-Flux Systems*”) (VFS)
- Sistemas Produtores de Alcalinidade (“*Sucessive Alkaline Producing Systems*”) (SAPS);
- Poços de Desvio (“*Diversion Wells*”);
- Bio-reabilitação (“*Biological polishing*”).

Existem ainda outros tratamentos passivos de remediação que não serão abordados por não possuírem muita aplicabilidade neste caso em estudo, e os que foram referenciados, de seguida vão ser apresentados resumidamente.

Nos Drenos Calcários Anóxicos (ALD) e nos Canais Abertos de Calcário (OLC), a dissolução do calcário é usada para aumentar o pH, neutralizar a acidez e fornecer alcalinidade à água contaminada [5] [14].

Um dreno calcário anóxico é um leito enterrado de calcário construído de forma a interceptar os escoamentos mineiros subterrâneos e prevenir o seu contacto com o oxigénio atmosférico. Evita o contacto da água com o oxigénio, previne a oxidação dos metais e o revestimento dos calcários [5].

Os OLC são construídos, simplesmente, colocando a pedra calcária num canal e permitindo que a drenagem mineira passe por cima da rocha, ou deitando diretamente a pedra calcária num canal de drenagem de águas de mina [5].

Após a passagem pelos canais, a água, nestes dois sistemas, é descarregada num tanque ou lagoa de sedimentação para aumentar o pH e promover a precipitação dos metais.

Os sistemas passivos do tipo lagoas são os mais usados nos dias de hoje. As *wetlands* construídas são ecossistemas artificiais que imitam os ecossistemas naturais.

A eficácia do tratamento vai depender das interações biogeoquímicas dinâmicas que ocorrem entre a água contaminada e a lagoa construída [14].

Na evolução das tecnologias passivas de tratamento das águas de mina, as Lagoas Aeróbias foram as primeiras a ser utilizadas. Nestas ocorrem reações de oxidação e os metais precipitam

principalmente como óxidos e hidróxidos. Este sistema tem normalmente uma profundidade de água entre 15 a 45cm [5] [14].

Este tipo de lagoa apenas é eficaz no tratamento de águas ricas em ferro e cuja alcalinidade total é superior à acidez total da água.

As lagoas anaeróbias são caracterizadas por um substrato permeável, relativamente profundo (de 30 a 60cm), que consiste na mistura de solos e de vários compostos orgânicos. É também adicionado a este uma camada de calcário [5].

A circulação da água contaminada por este substrato é um processo chave para a eficácia do tratamento, dado que, dentro deste substrato anóxico, vai existir redução bacteriana do sulfato.

A redução do sulfato promove a remoção de ferro e zinco (como sulfuretos) e a subida do pH contribui para a remoção do alumínio como hidróxido e do manganês como óxido ou carbonato.

As lagoas anaeróbias são utilizadas para tratar DMA provenientes de minas em atividade de modo a que os efluentes satisfaçam as condições de descarga.

Tanto na construção de lagoas aeróbias como anaeróbias, é muito importante o cálculo da área que a mesma necessita, a escolha das plantas a utilizar e a quantidade de calcário (no caso das lagoas anaeróbias) uma vez que o seu êxito vai depender destes fatores.

Os reatores de fluxo vertical (VFS) foram concebidos como uma forma de ultrapassar as limitações de produção de alcalinidade no ALD e a necessidade de áreas muito elevadas das lagoas anaeróbias. O VFS consiste numa célula de tratamento constituído por uma base de calcário, encimada por uma camada de substrato orgânico e ainda pela água. A água flui verticalmente através do composto e do calcário e é recolhida e descarregada através dum sistema de tubagens. O VFS aumenta a alcalinidade pela dissolução do calcário e pela redução bacteriana dos sulfatos. Trata águas altamente acídicas e o seu dimensionamento é baseado no tempo de retenção necessário para produzir a alcalinidade desejada [5].

Os sistemas produtores de alcalinidade (SAPS) combinam a utilização de um dreno calcário anóxico com a utilização de um substrato orgânico num único sistema. O oxigénio deve ser removido antes de água entrar num dreno calcário anóxico. Num SAPS a água é armazenada com uma espessura de 1 a 3 m por cima de 0,2 a 0,3 m de um composto orgânico, que por sua vez está localizado superiormente a uma camada de calcário com 0,5 a 1 m de espessura. Inferiormente ao calcário existem uma série de tubos de drenagem que transportam a água para uma bacia aeróbia onde os metais são precipitados [5].

Os poços de desvio são outro modo de adicionar alcalinidade às águas contaminadas. A água acídica é transportada por uma tubagem para um “poço” que contém calcário fragmentado. A força hidráulica proveniente do transporte em tubo provoca uma agitação turbulenta do calcário fragmentado numa granulometria relativamente fina, evitando o seu revestimento. A água flui em sentido ascensional e sai pelo topo do “poço” por transbordo para uma calha ligada a uma tubagem que o conduz novamente para a corrente. Os poços de desvio necessitam de ser

carregados com frequência para fornecer calcário limpo que garanta um tratamento contínuo [5].

A bio-reabilitação dos solos e da água subterrânea implica a utilização de microorganismos para converter os contaminantes em formas menos danosas para o ambiente. Os microorganismos podem promover ou acelerar reações de oxidação dos metais e provocar a precipitação dos hidróxidos metálicos. Existem também microorganismos que podem promover a redução dos metais e participar na formação e precipitação de sulfuretos metálicos. Os processos de redução aumentam o pH, geram alcalinidade e removem os metais das soluções de DMA. Na maior parte dos casos a bio-reabilitação ocorre em sistemas projetados como as lagoas anaeróbias, em que se utilizam substratos apropriados [5].

2.2.3. Escolha do método mais apropriado

A seleção do método de tratamento mais adaptável é determinada pelas características da água e do local.

Para descargas nitidamente alcalinas com elevadas concentrações em Ferro, não é necessário nenhuma alcalinidade suplementar. As únicas condições necessárias para o tratamento são a existência de um ambiente oxidante e tempo de residência suficiente para permitir a oxidação dos metais e a sua precipitação. Estas condições podem ser fornecidas por uma bacia de decantação; se houver área disponível a bacia de decantação pode ser seguida por uma lagoa aeróbia [5].

O tratamento de águas de drenagem nitidamente ácidas pode ser feito utilizando várias alternativas, dependentes da química do efluente. Se a sua composição for conveniente para um ALD, este poderá ser utilizado como pré-tratamento. Segue-se-lhe uma bacia de decantação ou uma lagoa aeróbia de modo a permitir a oxidação dos metais e a sua precipitação [5].

As águas acídicas que não sejam apropriadas para um ALD podem ser tratadas quer numa lagoa anaeróbia quer num sistema de fluxo vertical. As lagoas anaeróbias necessitam de áreas potencialmente elevadas, pelo que se costumam reservar para situações em que os débitos são baixos. Para sistemas que recebam água com pH superior a 4, as bacias de decantação podem preceder uma lagoa anaeróbia, removendo quantidades significativas de ferro. As descargas remanescentes podem ser tratadas um sistema de fluxo vertical [5].

2.3. Precipitação dos Metais

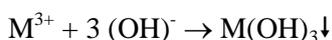
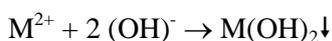
Devido às múltiplas combinações de acidez e de constituintes metálicos presentes, cada DMA é única e o seu tratamento mais adequado pode variar amplamente com a localização a que este se encontra.

Para que se obtenha sucesso no tratamento químico, devem considerar-se os seguintes fatores que fortemente influenciam na velocidade de reação e na eficiência de remoção dos metais presentes nas drenagens ácidas [15]:

- Estado de oxidação dos metais;
- Concentração dos metais;
- Interação entre os metais.

O primeiro passo de tratamento consiste em neutralizar a acidez da drenagem ácida com a adição de uma base alcalina suficiente para elevar o pH e prover de íons hidróxido (OH^-) para que ocorra reação com os íons metálicos dissolvidos na água contaminada. São assim formados hidróxidos metálicos insolúveis que precipitam e a seguir são removidos do efluente por sedimentação e decantação.

O pH requerido para precipitar a maioria dos metais da água varia entre 6 a 9; são exceções o hidróxido férrico que precipita a pH ácido (em torno de 3,5) e o hidróxido de alumínio (próximo de 5,5). As reações de precipitação em meio aquoso ocorrem segundo as seguintes equações genéricas, onde M representa os íons metálicos em solução [15].



2.3.1. Precipitação do Ferro

Quando os íons férricos se formam nas drenagens ácidas, imediatamente sofrem hidrólise e precipitam da solução, se o pH estiver acima de 3,5 e em ambiente óxido, nas formas de hidróxido férrico $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ou oxi-hidróxido de ferro (FeOOH), ou ainda, sulfato básico de ferro (FeOHSO_4). Entretanto, antes da formação dos precipitados insolúveis, os íons Fe^{3+} sofrem hidrólise parcial com formação de espécies hidrolisadas solúveis [15].

Devido à rapidez com que as reações de hidrólise do Fe^{3+} ocorrem, os hidróxidos obtidos tendem a ser de natureza amorfa e coloidal, o que traz como consequência a produção de lamas com baixo teor de sólidos (1 a 2%), grandes volumes, baixa velocidade de sedimentação e estabilidade química relativamente baixa, o que as torna fontes potenciais de libertação de metais tóxicos para o meio ambiente, se não forem adequadamente descartadas.

Na presença de oxigênio, o íon ferroso Fe^{2+} oxida-se a íon férrico, Fe^{3+} , e em $\text{pH} > 3,5$ forma-se um precipitado laranja-amarelado (“*yellow boy*”) de hidróxido férrico [5].

Em DMA onde as concentrações de oxigênio dissolvido são reduzidas, o ferro encontra-se predominantemente sob a forma iônica Fe^{2+} e deve-se adicionar uma quantidade suficiente de reagente alcalino para elevar o valor do pH acima de 8,5 para que ocorra a precipitação do

hidróxido ferroso, $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Uma alternativa consiste em previamente arejar a solução e converter os iões Fe^{2+} em Fe^{3+} . De seguida, alcaliniza-se o meio para ajuste do pH. Dessa forma, com a precipitação do hidróxido férrico, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, em pH final mais baixo (6-7), reduz-se o consumo de reagentes [15] [16]. Os factos anteriormente apresentados podem ser observados pela análise da figura 1.

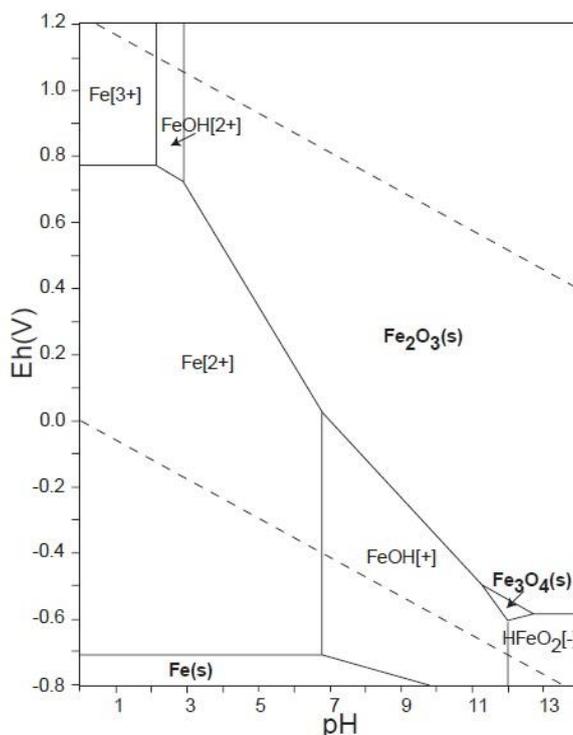


Figura 1 - Diagrama Eh/pH do Ferro [17].

2.3.2. Precipitação do Alumínio

O hidróxido de alumínio $\text{Al}(\text{OH})_3$ precipita da solução em valores de $\text{pH} > 5$ mas solubiliza novamente em $\text{pH} > 9$, pois a solubilidade do alumínio em equilíbrio com a fase sólida $\text{Al}(\text{OH})_3$ depende do pH do meio aquoso.

Entre pH 5 e 6, os produtos solúveis predominantes são $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ e $\text{Al}(\text{OH})_2^+$; entre o pH 5,2 e 8,8, a forma insolúvel $\text{Al}(\text{OH})_3$ é a dominante, e acima de pH 9, a espécie solúvel $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ prevalece e torna-se a única existente acima de pH 10 [15]. Os factos anteriormente apresentados podem ser observados pela análise da figura 2.

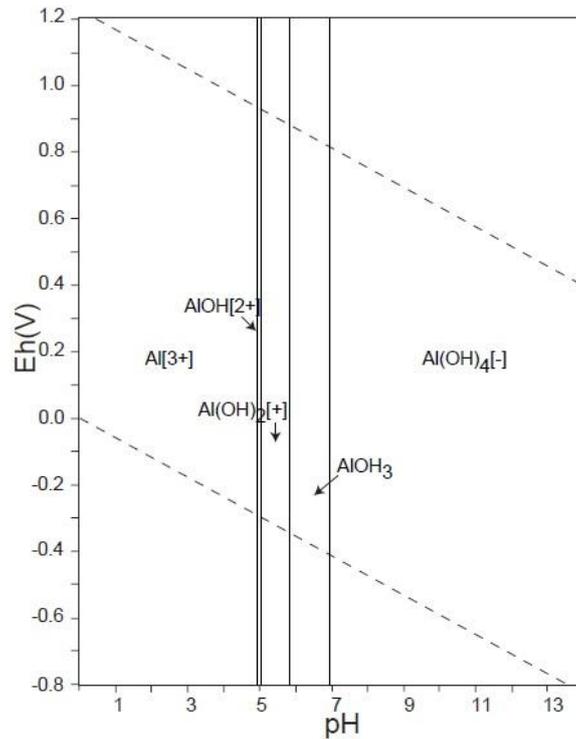


Figura 2 - Diagrama Eh/pH do Alumínio [17].

2.3.3. Precipitação do Zinco

O zinco é capaz de formar complexos com muitos ligantes orgânicos e inorgânicos. A atividade biológica inibe a mobilidade do zinco em ambientes aquáticos. Em condições anaeróbias, e na presença de sulfuretos, a precipitação do zinco limita a sua mobilidade. Em contacto com óxidos hidróxidos de ferro e manganês, grande parte do zinco sofre processos de adsorção sendo precipitado e removido juntamente com eles [16] [18]. Mas, na maior parte dos casos a precipitação do Zn ocorre em ambientes alcalinos, nomeadamente a $\text{pH} > 7,5$, facto que pode ser observado pela análise da figura 3.

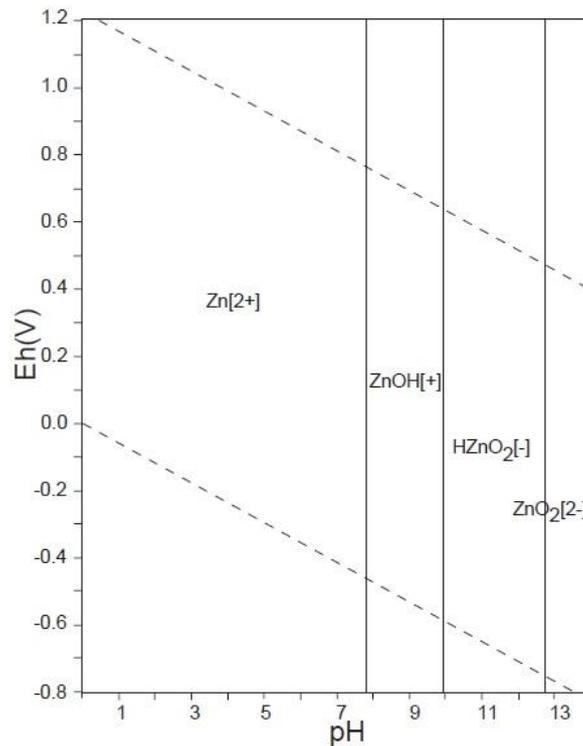


Figura 3 - Diagrama Eh/pH do Zinco [17].

2.3.4. Precipitação do Manganês

A precipitação do manganês (Mn^{4+}) é bastante complexa devido aos seus estados de oxidação. Geralmente o metal precipita em valores de pH variando de 9 a 9,5. Algumas vezes contudo, é necessário elevar o valor do pH a 10,5 para promover a sua completa precipitação. Facto que pode ser observado pela análise da figura 4.

Devido a interação entre os metais, a precipitação do ferro em pH 8, removerá uma quantidade considerável do manganês presente (co-precipitação). Isso somente ocorrerá se a concentração de ferro for muito superior à de manganês ($Fe/Mn > 4$). Caso seja menor a concentração de ferro, torna-se necessário elevar o valor do pH acima de 9 para possibilitar a remoção de manganês [15].

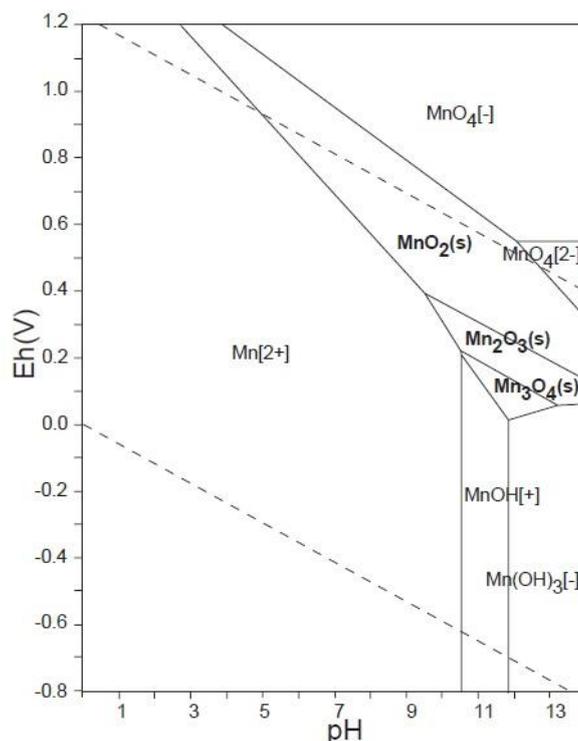


Figura 4 - Diagrama Eh/pH do Manganês [17].

2.4. Implicações Ambientais nos Ecossistemas e na Saúde Humana

O problema da DMA é um dos principais legados ambientais deixados pela indústria mineira.

A drenagem mineira ácida foi reconhecida como um problema ambiental a partir dos anos 50 e por isso, tornou-se objeto de intensivas investigações desde os anos 70 [19].

Na avaliação do risco ambiental, tem de se ter em atenção a eficácia da fonte do contaminante, a intensidade do contaminante (concentração), a duração da fonte do contaminante e o trajeto do transporte hidrológico para os recetores sensíveis (águas superficiais e águas subterrâneas).

A drenagem mineira ácida leva à degradação da qualidade da água quer superficial, quer subterrânea, e conseqüentemente, todos os ecossistemas que estejam direta ou indiretamente relacionados com essa água irão ser afetados.

A descarga de efluentes ricos em metais e com pH ácido provoca uma deterioração da qualidade da água e dos sedimentos dos rios. A maior parte dos efluentes mineiros contém matérias em suspensão, habitualmente formadas por uma mistura de silicatos, de óxidos, de carbonatos e de sulfatos que podem causar uma mortalidade significativa na vida aquática [19].

A maioria das plantas não tolera pH ácido pois este causa a inibição dos sistemas enzimáticos, restringindo a respiração e a absorção de nutrientes e água através da raiz (Figura 5).

A maioria dos organismos aquáticos necessita de um meio com condições neutras de pH para a sua sobrevivência e, na maioria das vezes, a DMA é um meio extremamente ácido com pH inferior a 4 [19].

Os contaminantes mais comuns encontrados na água de DMA são o sulfato, o manganês, o ferro e o alumínio e cada um tem o seu próprio efeito negativo na saúde humana.

O sulfato pode causar problemas gastro-intestinais quando presente nas águas de consumo humano em concentrações superiores a 250 mg/L [20].

O manganês é um elemento persistente uma vez que, apenas precipita quando o pH se torna superior a 10. Pode, por conseguinte, ser transportado para longas distâncias a partir da fonte de poluição. A sua presença em concentrações superiores a 400 mg/L é indesejável uma vez que pode causar problemas neurológicos [20].

O ferro é um dos poluentes mais comuns em DMA. Apresenta-se sob diversas formas dependendo do pH e da sua concentração. Forma revestimentos de crostas sólidas no fundo dos leitos dos rios e ribeiras, vulgarmente, chamados “ocres”, não permitindo o desenvolvimento dos organismos aquáticos que ali vivem e que formam a base da cadeia alimentar. Estes sólidos também se podem instalar nas membranas das guelras dos peixes levando à sua morte por asfixia [13] [21].

Normalmente, nas águas afetadas por drenagem ácida, o ferro ocorre em concentrações que se situam entre 3 a 200 mg/L. Mas, mesmo quando está presente em modestas concentrações (apenas alguns mg/L), pode tornar as águas impróprias para consumo se não existir um extenso e frequentemente caro tratamento prévio [13] [21].

O alumínio e seus compostos são muito pouco absorvidos pelo corpo humano pois o intestino constitui uma barreira natural ao alumínio ingerido, reduzindo a sua absorção.

O alumínio é um metal muito tóxico para os peixes e outros organismos aquáticos, tendo um papel muito importante na destruição dos ecossistemas. Todos os peixes e a maior parte dos macro-invertebrados morrem quando o pH é inferior a 5,5 e a concentração de alumínio dissolvido excede 0,5 mg/L [13] [21].

Outros contaminantes menos comuns (mas localmente importantes) nas águas de drenagem ácida são os metais pesados como o zinco, o cádmio, o níquel, o cobre e outros elementos vestigiais como o mercúrio e o chumbo, que também devem ser tomados em consideração quando necessário.

Os decretos-Lei nº 183/2009 de 10 de Agosto de 2009 e nº 236/98 de 1 de Agosto de 1998 publicados no Diário de República, definem respetivamente campanhas de monitorização da qualidade dos lixiviados e águas subterrâneas com análise de parâmetros definidos, e valores limites admissíveis das concentrações de substâncias poluidoras para descargas de águas residuais nos meios recetores.



Figura 5 - Árvore afetada por Drenagem Mineira Ácida.

2.5. Enquadramento Geológico

A geologia local é um fator bastante cooperante para as alterações tanto físicas como químicas que apresenta a água subterrânea. Por essa razão, é fundamental enquadrar geologicamente a área envolvente do local em estudo.

O aterro de cinzas está inserido na Bacia Carbonífera do Douro que representa a maior ocorrência de carvão em Portugal, tendo sido explorada durante décadas (1795-1994). O carvão explorado, do tipo antracite (90% de carbono), com elevada percentagem de cinzas, foi o principal combustível usado para produção de energia na central termoelétrica [22].

Grande parte dos terrenos que ocupam a região abrangida pelo aterro da central termoelétrica fazem parte do complexo xisto-grauváquico ante-ordovicíco e é constituído por séries metamórficas derivadas. A metamorfização é pouco intensa, predominando xistos argilosos finos, cinzentos, avermelhados, em camadas alternantes com grauvaques finos de tons variados e, por vezes com grés e conglomerados quartezosos [23].

3. Materiais e Métodos

Neste capítulo, descreve-se a origem dos materiais utilizados ao longo desta dissertação: composto orgânico (CO), calcário (CAL) e água subterrânea contaminada (ASC).

São ainda incluídos todos os procedimentos dos ensaios realizados para a caracterização da ASC em estudo, tais como a sua análise física e química; ensaios de neutralização e estudo da evolução dos principais parâmetros físicos e químicos, incluindo análise da composição química do calcário; ensaio de precipitação realizado procedendo à elevação do pH e oxidação e estudo da evolução dos principais parâmetros físicos e químicos, onde serão detalhados em pormenor mais adiante.

Na Figura 6, encontra-se representado o diagrama que descreve de forma simplificada os trabalhos realizados no âmbito desta dissertação.

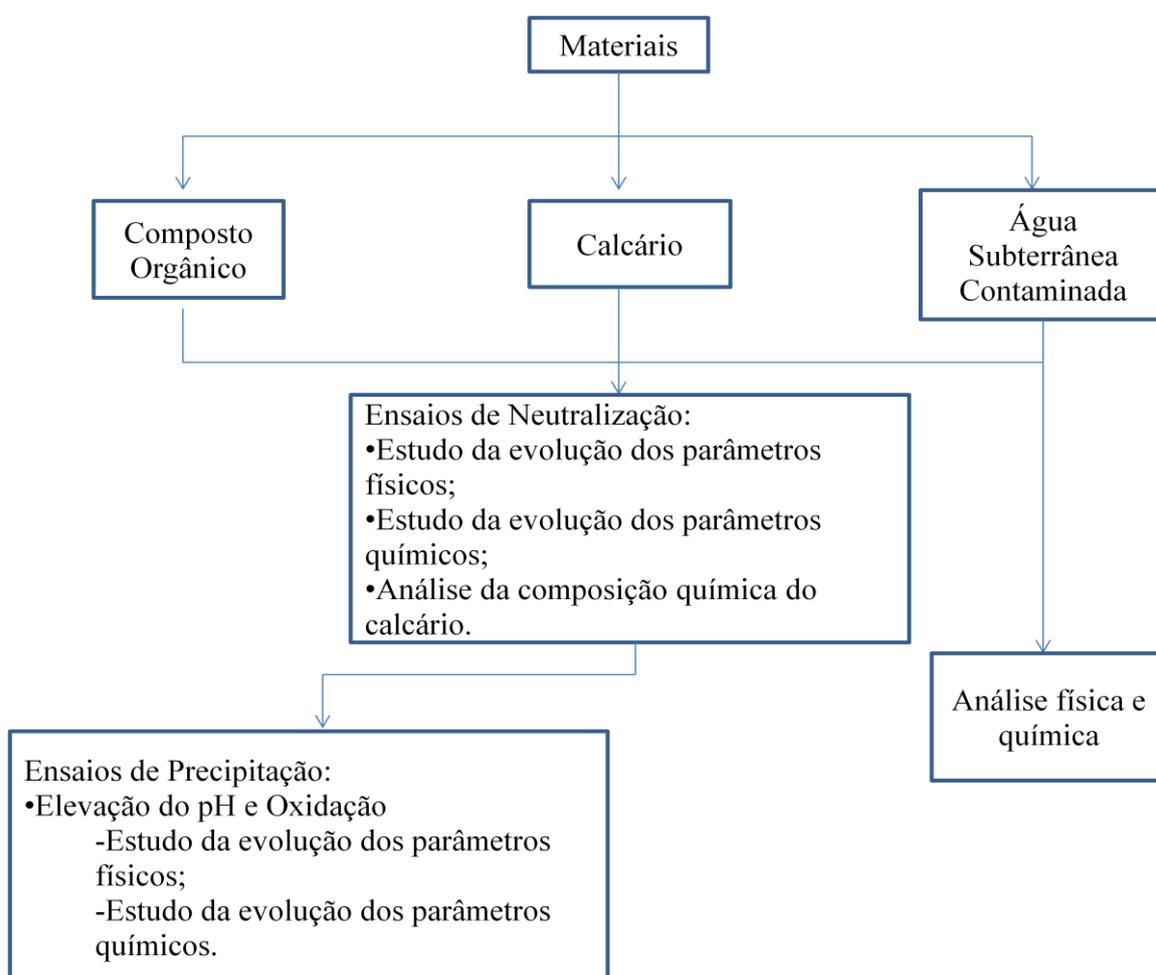


Figura 6 - Diagrama simplificado dos procedimentos realizados.

3.1. Origem dos Materiais

3.1.1. Composto Orgânico

O composto orgânico (CO) é um produto catalisador da atividade microbiológica que se utiliza com o intuito de gerar alcalinidade e aumentar o pH. O papel do composto é o de remover oxigênio do sistema. Isto permite que os sulfatos sejam reduzidos, protege os metais da oxidação devido ao ambiente redutor e anóxico e evita a criação de uma cobertura em torno do calcário presente no composto, evitando a sua dissolução e a dispersão de precipitados [5].

No trabalho foi utilizado o composto AGRONAT. Este resulta da compostagem conjunta (co-compostagem) dos biosólidos – lamas da ETAR e casca de pinheiro moída ou serrim de pinho, em condições controladas e reprodutíveis.

É um produto 100% natural, rico em matéria orgânica (aproximadamente 65 %), possui baixa salinidade e tem um pH de 5,9.

Relativamente à composição química, os resultados estão presentes no anexo B., estando resumidos nos gráficos da figura 7.

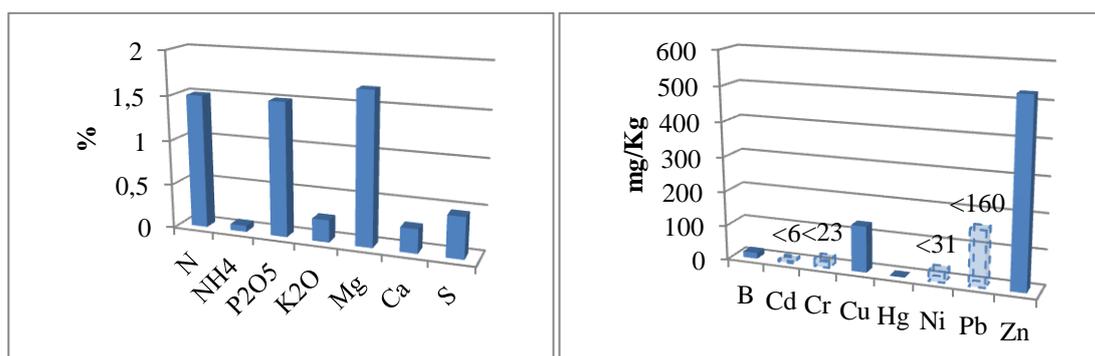
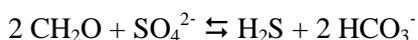


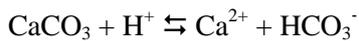
Figura 7 – Compostos e elementos maioritários presentes no composto orgânico.

3.1.2. Calcário

A colocação da camada de calcário (CAL) inferiormente à camada de composto orgânico vai proporcionar ao sistema um aumento da alcalinidade e esta é essencialmente gerada pela produção de hidrogenocarbonato (HCO_3^-) que ocorre simultaneamente com a redução microbiana dos sulfatos e pela dissolução do calcário. A primeira reação é representada por:



representando CH_2O os compostos orgânicos biodegradáveis. A segunda reação pode ser representada por:



Os hidrogenocarbonatos também neutralizam a acidez da DMA, aumentando o pH e aumentando a precipitação de metais solúveis em ambiente ácido, tais como o Fe [5].

O calcário utilizado neste trabalho provém do Maciço Calcário Estremenho. O MCE localiza-se na região central de Portugal, enquadrado pelas cidades de Leiria, Alcobaça, Rio Maior, Torres Novas e Ourém. Corresponde a uma unidade morfoestrutural do território português que se individualiza das regiões circundantes pelas suas peculiaridades geológicas e geomorfológicas [24].

O calcário utilizado tem elevada pureza em termos de teor em carbonato de cálcio ($\approx 100\%$) o que proporciona excelentes condições para tratamento de DMA sendo este um excelente neutralizador com um baixo custo associado. A fração granulométrica utilizada nos ensaios laboratoriais é de 2,36/3,35 mm.

3.1.3. Água Subterrânea Contaminada

A água subterrânea contaminada (ASC) estudada ao longo desta dissertação é proveniente de um aterro de cinzas de carvão numa central termoelétrica.

O aterro é constituído por duas áreas de depósito localizadas dentro dos terrenos, ocupando uma área de cerca de 78.000 m², nos quais foram sendo depositadas as cinzas resultantes da queima de carvão ao longo de mais de 4 décadas [25].

Na área do aterro foi construído uma rede piezométrica de modo a proceder a uma monitorização da qualidade da água subterrânea. O presente trabalho foca-se no tratamento da água subterrânea observada através de um piezómetro próximo de dois montes de cinzas e apresenta valores elevados de Al, Zn, Fe e Mn.

Aquando da amostragem da água subterrânea, o nível piezométrico observado encontrava-se a 16,80m de profundidade. Na figura 8 podemos observar a sua localização espacial.



Figura 8 - Localização espacial do piezómetro.

3.2. Metodologia Experimental

Neste subcapítulo são abordados e descritos todos os métodos experimentais adotados nesta dissertação.

3.2.1. Análise física e química da Água Subterrânea Contaminada

Antes de iniciar qualquer processo de tratamento temos de ter em conta as propriedades físicas e químicas da água subterrânea contaminada. É realizado um controlo anual da qualidade das águas subterrâneas nos piezómetros da rede, com análise dos parâmetros definidos no ponto 19.2 da Parte B do Anexo III do Decreto-Lei nº 183/2009 de 10 de Agosto de 2009, mas para o caso em estudo, apenas nos focamos na análise dos parâmetros seguidamente apresentados.

Os parâmetros físicos avaliados são:

- pH;
- Condutividade elétrica em $\mu\text{s}/\text{cm}$;
- Oxigénio dissolvido em mg/L ;
- Temperatura em $^{\circ}\text{C}$;
- Potencial redox (Eh) em V.

Os parâmetros químicos avaliados são:

- Concentração de Alumínio em mg/L ;
- Concentração de Zinco em mg/L ;
- Concentração de Ferro em mg/L ;
- Concentração de Manganês em mg/L .

Relativamente aos parâmetros físicos, com exceção do potencial redox, estes foram avaliados *in situ* no dia da recolha da ASC e posteriormente reavaliados em laboratório, enquanto os parâmetros químicos foram apenas avaliados em laboratório.

3.2.2. Ensaios de Neutralização

Os ensaios de neutralização podem ser considerados sistemas passivos de tratamento de drenagem ácida. Como já visto anteriormente, o fundamento das tecnologias passivas é permitir que as reações químicas e biológicas que ocorrem naturalmente participem no tratamento das soluções num ambiente controlado nas imediações da fonte e não no corpo de água recetor.

Os ensaios de neutralização realizados foram baseados no modelo duma lagoa anaeróbia, uma tecnologia passiva de tratamento de DMA.

As lagoas com composto consistem em lagoas de área elevada com uma camada de substrato orgânico. Uma das variantes desta tecnologia, e a adotada no trabalho, consiste em colocar inferiormente ao substrato orgânico uma camada de calcário.

Conceptualmente os ensaios realizados vão simular um ambiente redutor em que o substrato orgânico promove processos químicos e biológicos que geram alcalinidade e aumentam o pH.

Foram conduzidos 3 ensaios (E1, E2 e E3) para avaliar a capacidade de neutralização e a qualidade do fluido tratado. A variante fundamental dos ensaios realizados foi na definição da altura ocupada pelo composto orgânico e o calcário (excetuando o ensaio 3 que só possui calcário), mantendo a altura da ASC. Na figura 9, observa-se a configuração adaptada para cada ensaio.

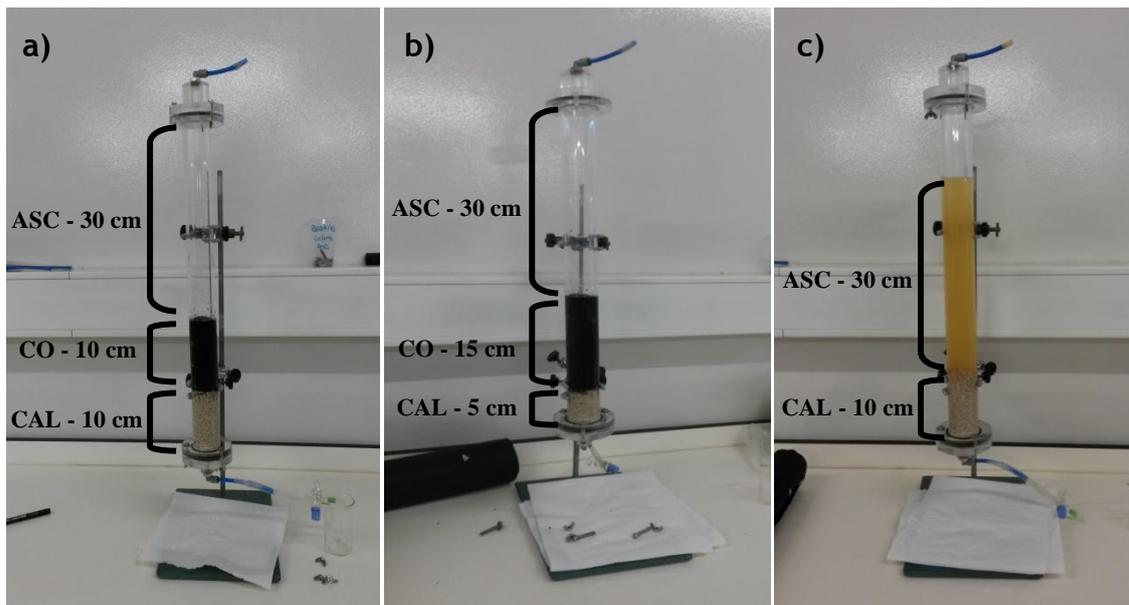


Figura 9 - a) Configuração adotada para o E1; b) Configuração adotada para o E2; c) Configuração adotada para o E3.

3.2.2.1. Materiais e Equipamentos

Para estes ensaios foram necessários os seguintes materiais e equipamentos:

- Coluna cilíndrica de acrílico com dimensão de 3,7cm de diâmetro e 50cm de altura;
- Suporte para a coluna;
- Água subterrânea contaminada;
- Composto Orgânico;
- Calcário;
- Medidor de pH (WTW pH 3210);
- Medidor da condutividade elétrica (WTW Cond 3110);
- Medidor de oxigênio dissolvido (WTW Oxi 3205);
- Medidor de potencial redox (WTW Inolab ORP 900);
- Gobelé 200mL;
- Estufa de secagem (Binder FD);
- Equipamento portátil de fluorescência raios X (*Innov-X System*) (usado para o calcário).

3.2.2.2. Método

O primeiro passo a ter em consideração na realização desta experiência é colocar a coluna em sistema fechado pois vão ser definidos tempos de residência para a ASC e não pode ocorrer fuga por parte do fluido (nomeadamente até $t = 72$ horas);

O segundo passo é retirar *a priori* os parâmetros físicos da ASC de forma a efetuar futuras comparações e conclusões. Para os parâmetros químicos é retirada uma pequena amostra no início e fim da experiência;

O terceiro passo é definir a altura dos materiais (CO, CAL E ASC) na coluna de ensaio, conforme a dimensão já estabelecida;

Depois de definidas as alturas, o quarto passo é a colocação do material na coluna, começa-se por colocar o calcário, depois o composto orgânico e por último a ASC a tratar. E para finalizar a construção do sistema de tratamento passivo, em volta da coluna coloca-se uma cartolina preta (esta vai criar uma barreira de proteção contra a luz e minimizar perdas por evaporação);

Conforme os tempos de residência pré-definidos, retira-se uma pequena amostra num gobelé de 200mL e mede-se os parâmetros físicos, sendo esta sempre recirculada na coluna de ensaio;

Após conclusão das 72 horas, guarda-se o material da fase líquida num frasco opaco (material seguido para estudo da precipitação). A fase sólida (apenas o calcário) coloca-se na estufa a uma temperatura de aproximadamente 60 °C durante 24 h;

Após secagem, efetua-se uma análise da composição química da fase sólida com o equipamento portátil de fluorescência de raios-X.

3.2.2.3. Composição Química do Calcário

Para a análise da composição química do calcário foi utilizado um equipamento portátil de fluorescência de raios-X de energia dispersiva (*Innov-X System*). Com este equipamento é possível identificar e obter a concentração de vários elementos presentes na amostra. O funcionamento do equipamento consiste em fazer incidir sobre a amostra uma fonte de radiação (Raios X) que excita os elementos e como estes emitem radiações específicas, que são posteriormente detetadas pelo equipamento, permitindo a sua identificação.

3.2.3. Ensaio de Precipitação

A precipitação pode ser considerada como um sistema ativo de tratamento da drenagem ácida. As tecnologias ativas envolvidas no tratamento implicam que as águas ácidas geradas sejam processadas com o objetivo de aumentar o pH e assim precipitar os metais pesados na solução.

Para que se possa selecionar convenientemente o processo mais eficiente da precipitação é necessário dispor de informação prévia [11]:

- O débito a tratar;
- O pH;
- Os metais existentes na água e a suas concentrações;
- A qualidade final desejada para a água.

Neste trabalho o débito a tratar é proveniente do ensaio de neutralização. Os parâmetros físicos e químicos foram previamente determinados e avaliados para a seleção do processo de tratamento ativo mais eficiente para o caso em estudo. Por conseguinte, foi adotado o seguinte esquema de tratamento:

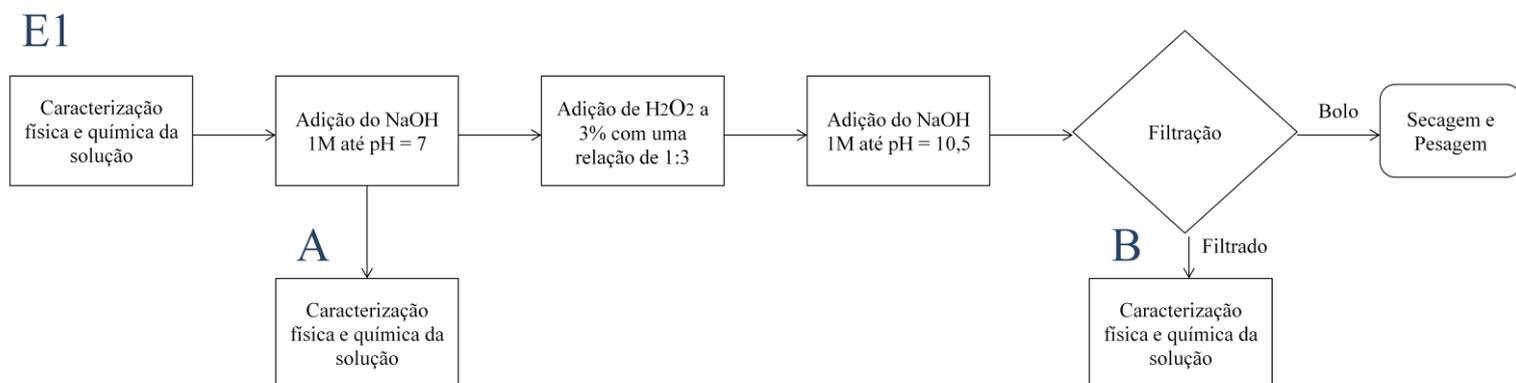


Figura 10 - Esquema adotado para a realização do ensaio de precipitação.

O hidróxido de sódio (NaOH) é normalmente o reagente escolhido quando as concentrações em Mn são elevadas pois este possui uma eficiência de neutralização de 100%. O NaOH é muito solúvel na água, dispersa-se rapidamente, e também eleva rapidamente o pH. A concentração de NaOH utilizada é de 1M.

O peróxido de hidrogénio (H₂O₂) é usado para acelerar a oxidação. A utilização do reagente é seguida por uma relação 1:3 de H₂O₂ a 3%.

A qualidade final desejada para a água foi definida conforme os VLE definidos no Anexo XVIII e os VMA definidos no Anexo XXI do decreto-lei n.º 236/98 de 1 de Agosto de 1998.

3.2.3.1. Materiais e Equipamentos

Para este procedimento foram necessários os seguintes materiais e equipamentos:

- NaOH 1M;

- H_2O_2 a 3%;
- Solução a tratar;
- Bureta de 25mL;
- Pipeta 20mL;
- Vareta de Vidro;
- Gobelé de 200mL;
- Medidor de pH (WTW pH 3210);
- Medidor da condutividade elétrica (WTW Cond 3110);
- Medidor de oxigénio dissolvido (WTW Oxi 3205);
- Medidor de potencial redox (WTW Inolab ORP 900);
- Papel de filtro com 150mm de diâmetro, 0,185mm de espessura e 43-48 μm de porosidade;
- Estufa de secagem (Binder FD).

3.2.3.2. Método

Inicia-se o processo com a colocação do NaOH na bureta e adiciona-se a solução a tratar no gobelé juntamente com o medidor de pH e a vareta de vidro.

Gota a gota e com agitação contínua, vai-se adicionando o NaOH a partir da bureta no gobelé até o pH da solução atingir o valor de 7, pára-se o processo e procede-se á medição do resto dos parâmetros físicos. Retira-se uma pequena amostra para a determinação dos parâmetros químicos.

De seguida adiciona-se o H_2O_2 com o auxílio da proveta com uma relação S/L de 1:3 agitando sempre a solução.

Volta-se a colocar o NaOH na bureta e o medidor de pH e a vareta de vidro são colocados juntamente com a solução.

De novo, gota a gota e com agitação contínua vai-se adicionando o NaOH a partir da bureta no gobelé até o pH da solução atingir o valor de 10,5.

Usa-se o papel de filtro e filtra-se o precipitado formado, separando a fase sólida da líquida. Coloca-se a fase sólida na estufa a uma temperatura de aproximadamente 60 °C durante 1h. A fase líquida da filtração procede à medição dos parâmetros físicos e químicos.

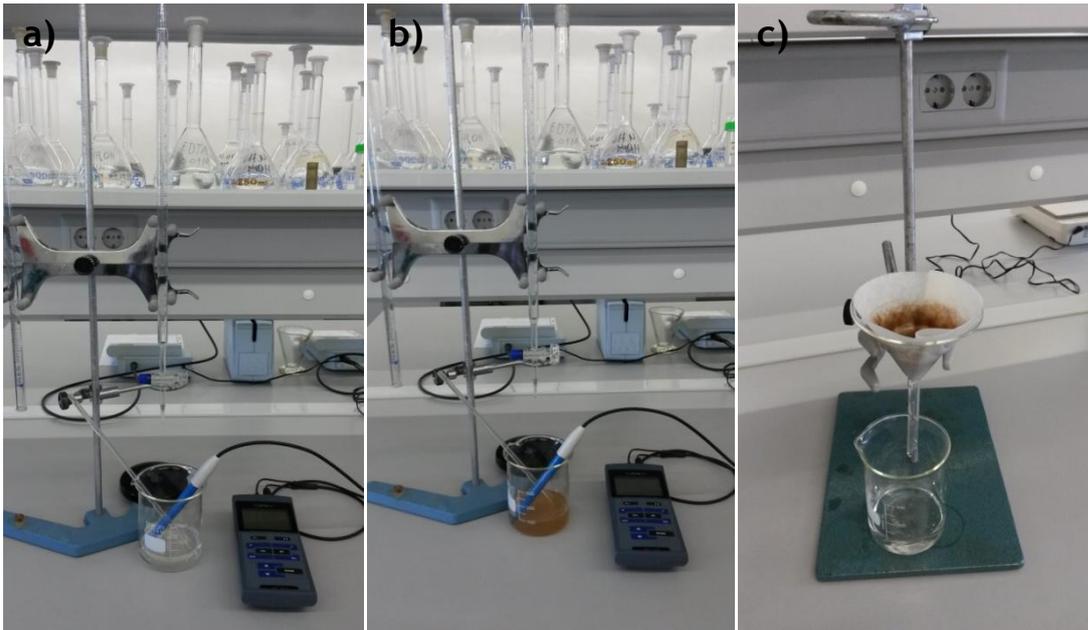


Figura 11 - a) Etapa A do ensaio de precipitação; b) Etapa B do ensaio de precipitação; c) Filtragem da solução.

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo vão ser apresentados os resultados de toda a metodologia experimental realizada. Serão também feitas comparações entre os resultados dos ensaios experimentais de modo a compreender e interpretar os fundamentos de cada um.

4.1. Análise Física e Química da Água Subterrânea Contaminada

Na tabela 1 encontram-se indicados os valores dos parâmetros físicos, nomeadamente *in situ* e em laboratório. Os valores do oxigénio dissolvido e da temperatura são os que apresentam maior dispersão entre si, o que é comum pois são parâmetros que em contacto com a atmosfera tendem a aumentar.

Tabela 1 - Parâmetros físicos da Água Subterrânea Contaminada.

	<i>In situ</i>	Em Laboratório
pH	3,569	3,260
Oxigénio Dissolvido (mg/L)	1,41	2,43
Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	4300	4230
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	17,9	25,6

Geologicamente, a área envolvente da ASC é formada predominantemente por xistos e grauvaques pouco metamorfizados, o que implica valores reduzidos de pH e a ação redutora por parte do carvão que também envolve a área, provoca baixos valores em oxigénio dissolvido. Pela análise da tabela 1, observa-se que estes conceitos encontram-se em conformidade com os resultados.

A condutividade apresenta valores bastante elevados, indicando presença de contaminantes ativos, algo que será discutido no seguimento do trabalho.

Relativamente aos parâmetros químicos foi feita uma comparação entre os valores da ASC e os valores legais admissíveis de descarga de efluentes contaminados. Na tabela 2 e figura 12 observa-se os resultados obtidos.

Tabela 2 - Parâmetros químicos da Água Subterrânea Contaminada e valores legais admissíveis.

	ASC	VLE e VMA (*)
[Al] em mg/L	159,70	10
[Zn] em mg/L	8,03	0,5
[Fe] em mg/L	44,45	2
[Mn] em mg/L	205,80	2

(*) Valores definidos no Anexo XVIII e XXI do decreto-Lei nº 236/98 de 1 de Agosto de 1998.

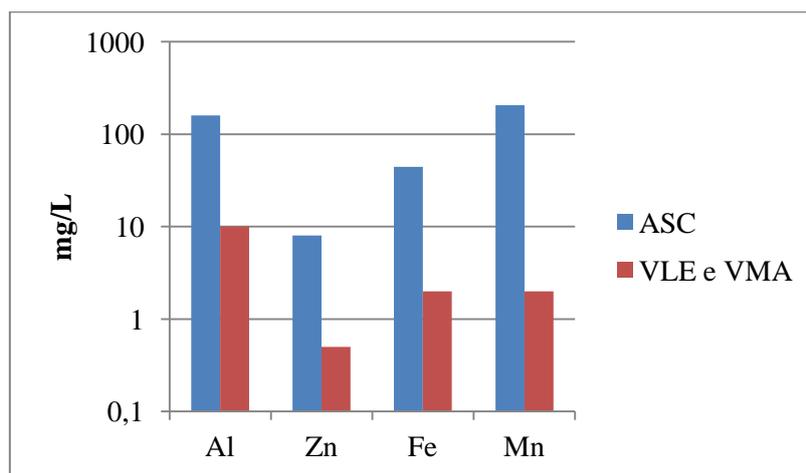


Figura 12 - Comparação entre as concentrações dos parâmetros químicos.

A contaminação por parte dos metais pesados, especialmente do Mn é bastante evidente neste caso de estudo. Todos os parâmetros estão abundantemente acima do limite declarado o que vai implicar uma necessidade de tratamento bem fundamentada.

4.2. Ensaio de Neutralização

Como já referido na metodologia experimental, foram conduzidos 3 ensaios de Neutralização de modo a produzir em laboratório um sistema passivo de tratamento, nomeadamente baseado numa lagoa anaeróbia.

Em cada ensaio mediram-se diferentes parâmetros físicos e químicos de caracterização com intervalos de tempos pré-definidos. Os parâmetros físicos medidos foram os seguintes: pH, Eh, oxigénio dissolvido, condutividade elétrica e temperatura. A medição, com exceção do Eh, foi feita a cada 0,5 h, 1 h, 2 h, 4 h, 6 h, 8 h, 10h, 12 h, 24 h, 30 h, 36 h, 48 h e 72 h incluindo o início (0 h) de cada ensaio de neutralização. O potencial redox foi retirado apenas no início e fim (72 h). Os parâmetros químicos medidos foram os seguintes: concentrações em Al, Fe, Zn e Mn. A medição foi feita no início e fim de cada ensaio de neutralização.

No final de cada ensaio foi efetuada uma filtração onde se separou a fase sólida (calcário e eventuais precipitados) da líquida. A fase sólida foi para análise da composição química, após secagem em estufa, e a fase líquida seguiu para a medição dos parâmetros mencionados anteriormente.

Primeiramente serão referidos e discutidos os resultados dos parâmetros físicos e posteriormente os parâmetros químicos.

4.2.1. Parâmetros Físicos

Os valores de pH medidos ao longo dos ensaios de neutralização encontram-se no anexo C., estando resumidos na Figura 13.

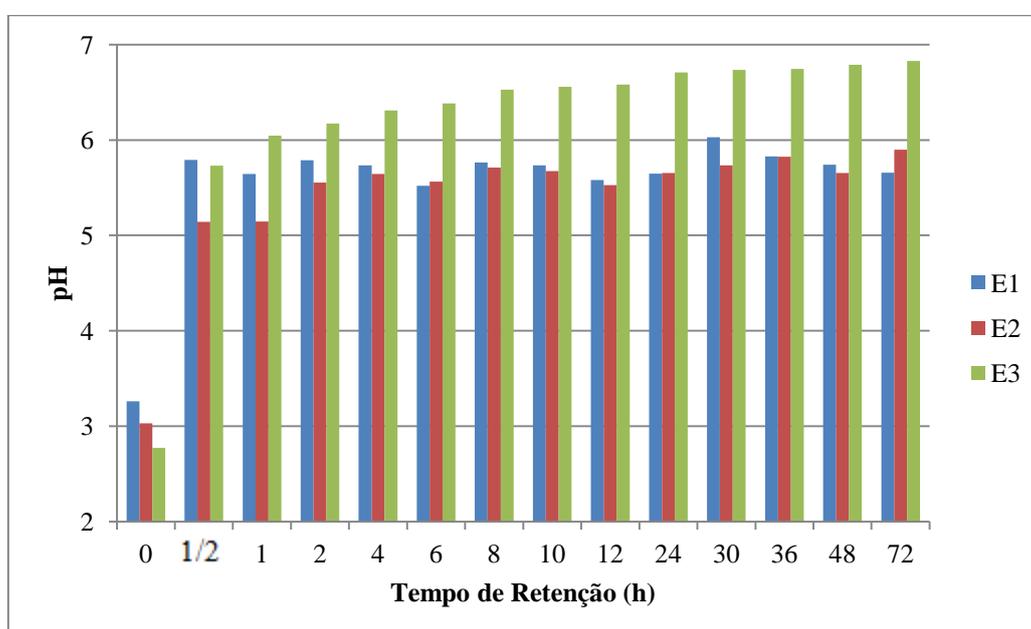


Figura 13 - Evolução temporal do pH.

Nos primeiros 2 ensaios efetuados, observa-se que os valores de pH ao longo do tempo de retenção não se alteram significativamente entre eles, excetuando o valor inicial ($t=0$ horas), o que é comum pois ainda não ocorreu percolação do líquido pela camada orgânica e calcário. Facto, que já nos dita, que estes materiais aumentam imediatamente a alcalinidade da água, o que é propício á precipitação da maior parte dos metais contaminantes presentes.

Relativamente ao terceiro ensaio este, como visto anteriormente, só possui uma camada de calcário e os seus resultados apenas enfatizam o aumento de pH pela camada do material alcalino.

Em geral, os valores finais de pH rondam o valor de 5,5, exceto o ensaio 3 que ronda o valor de 6,5 a 7, o que é de se esperar, pois a percolação líquida ocorre apenas num material extremamente alcalino. Com este ensaio pode-se referir que, apesar da adoção de configurações

diferentes nos primeiros 2 ensaios, os valores de pH são bastante concordantes, por isso não existe uma relação direta em que, o aumento de áreas ocupantes pelos materiais irá proporcionar um aumento de pH mais acentuado. Também podemos referir que a presença do composto orgânico funciona como regulação do pH, pois nos ensaios 1 e 2 tem-se um aumento abrupto inicial do pH mas que se torna constante ao longo do tempo. No ensaio 3 temos na mesma esse aumento inicial, mas os valores de pH continuam a aumentar ao longo do tempo.

No anexo D., estando resumidos na figura 14, encontra-se os valores obtidos para o oxigénio dissolvido.

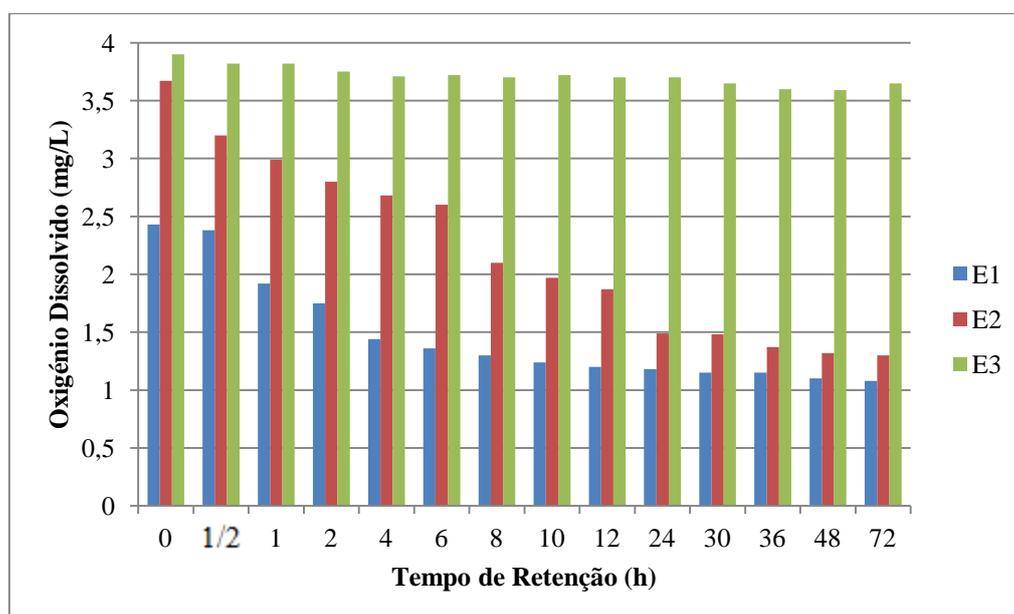


Figura 14 - Evolução temporal do oxigénio dissolvido.

Nesta experiência, a colocação de uma camada de composto orgânico no caminho da percolação do fluido, proporciona um aumento da atividade biológica consumidora de oxigénio o que vai fazer reduzir a oxidação dos contaminantes presentes na ASC.

Os resultados dos 3 ensaios realizados enfatizam bastante este fato. A colocação do composto orgânico reduziu o oxigénio dissolvido presente no sistema ao longo do tempo. A falta deste, como visualizado no ensaio 3, manteve a concentração de oxigénio dissolvido constante.

No ensaio 2 a diminuição do oxigénio dissolvido deu-se de forma mais abrupta comparativamente com o ensaio 1. Esse facto deve-se à existência de uma maior espessura da camada de composto orgânico, o que implica, uma maior atividade biológica presente e, conseqüentemente maiores reduções de oxigénio dissolvido no sistema.

Na figura 14 também é possível observar que existem períodos de tempo em que o sistema deixa de consumir o oxigénio, como se ocorresse uma saturação de consumo por parte da atividade biológica. Tal facto vê-se a partir das 10 h no ensaio 1 e a partir das 24 h no ensaio 2. Com base nas concentrações de oxigénio dissolvido pode concluir-se que as estruturas com camada de substrato orgânico permitem criar um ambiente redutor, fortemente anóxico, neutralizando a solução, o que evita a precipitação dos metais e o revestimento do calcário. Também se conclui que a precipitação não ocorreu no procedimento E3 o que se deve ao facto de o efluente ter naturalmente pouco oxigénio dissolvido.

De seguida, presente no anexo E., e resumido na figura 15, temos os valores obtidos para a condutividade elétrica.

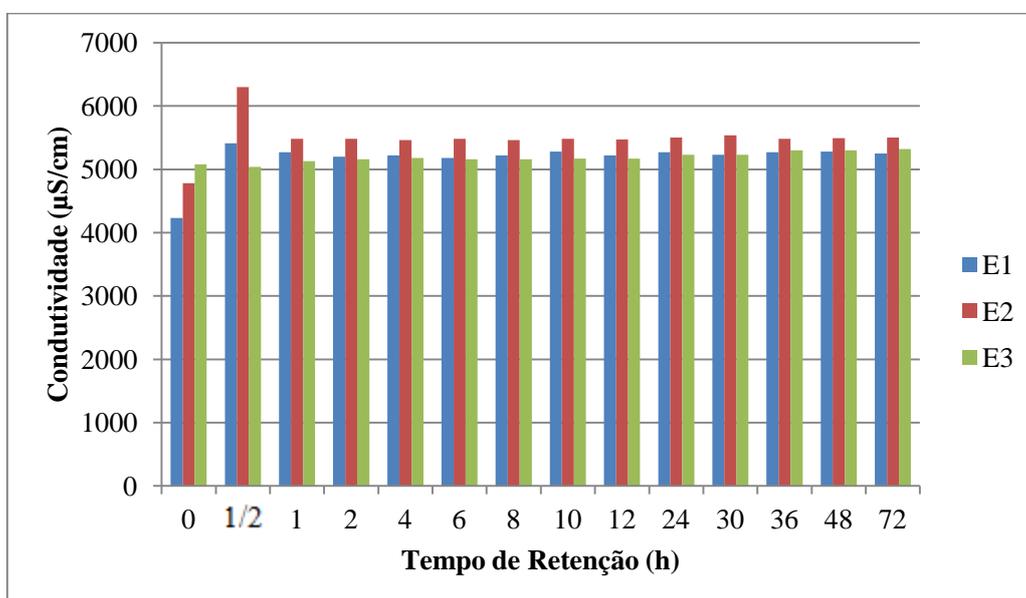


Figura 15 - Evolução temporal da condutividade elétrica.

A condutividade elétrica é correlacionável com a presença, concentração e a valência dos iões presentes na água, sendo afetada pela libertação de iões de metais pesados pelos drenados mineiros ácidos. Quanto mais pura for a solução, maior a sua resistência à corrente elétrica, a qual é refletida por um valor baixo de condutividade.

Observa-se na figura 15, que a condutividade elétrica não sofreu variações significativas nos 3 ensaios realizados. Os valores rondam os 4500 a 5300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ o que nos aponta para a evidente presença de metais pesados na água.

Temos presente no segundo ensaio de neutralização, uma irregularidade num dos valores de condutividade elétrica, nomeadamente na medição das 0,5 h, mas que pode ser interpretada como um erro de leitura uma vez que a mesma anomalia não ocorre em mais tempo algum.

Em anexo F., e resumido na figura 16 são apresentados os valores obtidos para a temperatura.

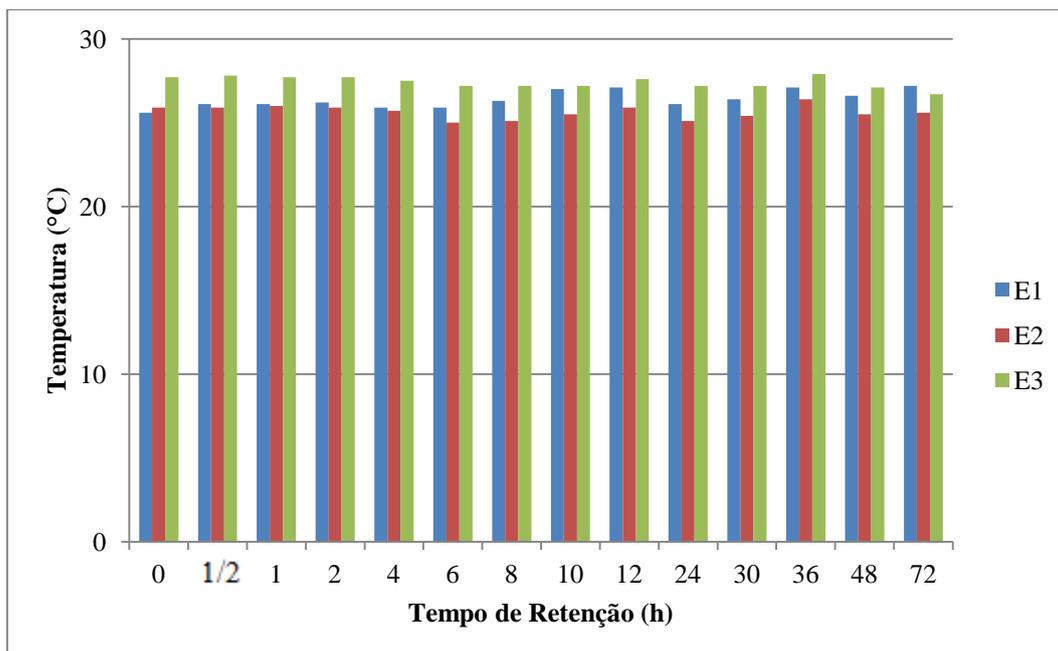
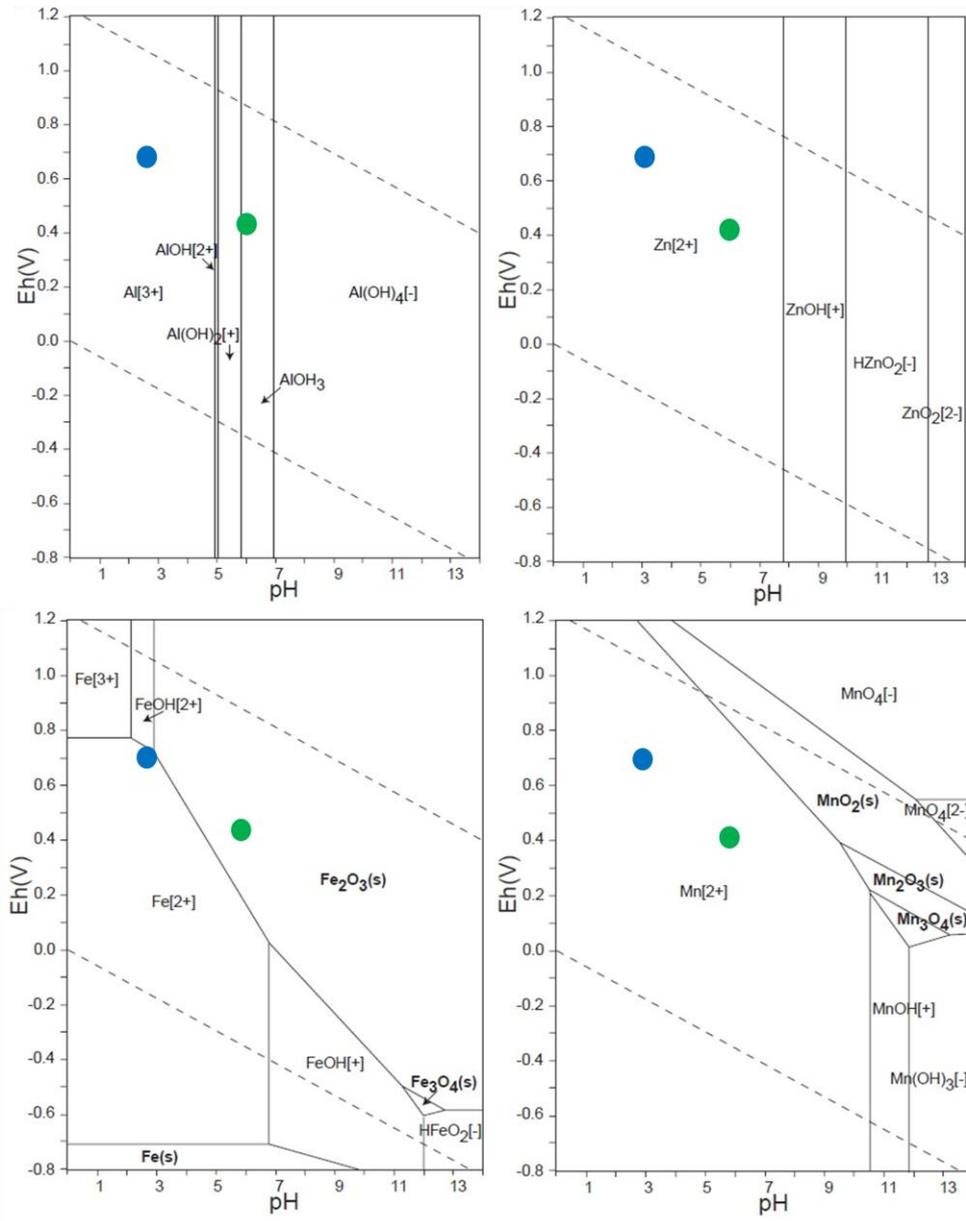


Figura 16 - Evolução temporal da temperatura.

A temperatura é um parâmetro que pode influenciar a aceleração das reações químicas na solução. No nosso caso de estudo, a preocupação com a temperatura refletiu-se na interpretação dos valores de Eh, mas não deixa de ser relevante referir a sua evolução durante os ensaios realizados. Esta esteve concentrada em torno dos 25 °C, atingindo os menores valores no Ensaio 2 e os maiores no Ensaio 3.

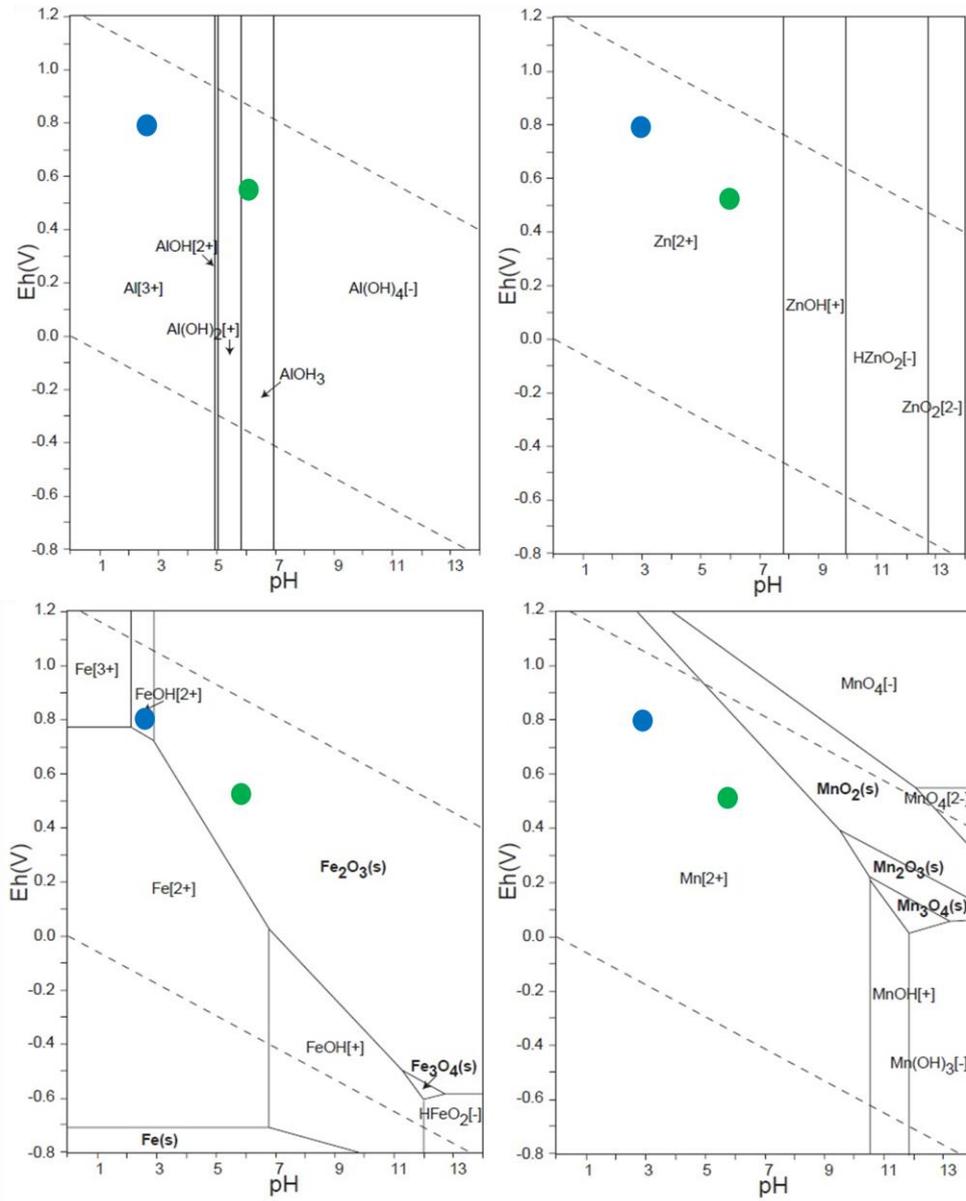
Por último, serão apresentados os resultados do potencial redox em diagramas de Eh/pH. Este foi um dos parâmetros físicos a ter em consideração porque oferece a possibilidade de observar a mobilidade dos elementos envolvidos e se, existe ocorrência de precipitação por parte de alguns dos contaminantes presentes.

De seguida, nas figuras 17, 18 e 19, são apresentados os diagramas Eh/pH correspondentes a cada ensaio de neutralização realizado, estando presente no anexo G., os seus valores correspondentes.



t = 0 horas
t = 72 horas

Figura 17 - Diagramas Eh/pH correspondentes ao E1.



t = 0 horas
t = 72 horas

Figura 18 - Diagramas Eh/pH correspondentes ao E2.

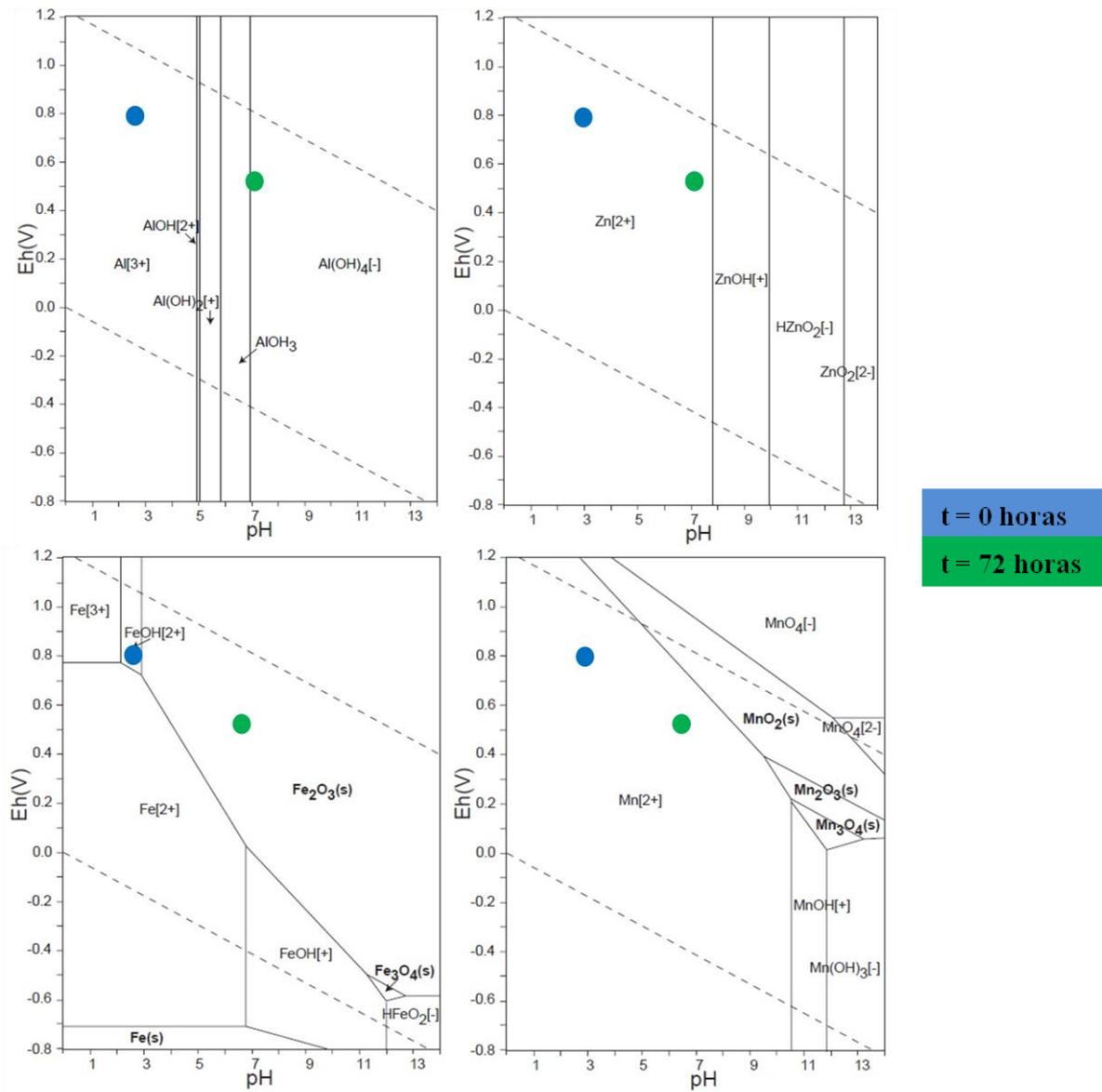


Figura 19 - Diagramas Eh/pH correspondentes ao E3.

Observa-se pelos diagramas que todas as espécies metálicas sofreram mobilidade, devido essencialmente ao aumento do pH no meio. E por essa mesma causa, alguns dos metais sofreram precipitação, nomeadamente o Al e o Fe. No caso do Al temos o aparecimento do hidróxido de alumínio, o que é comum pois este tende a precipitar na presença de valores $\text{pH} > 5$. O Fe, no ensaio 1 encontra-se na forma ião ferroso e precipita para a óxido de Ferro. Nos ensaios 2 e 3, já não temos presente o Fe^{2+} , possivelmente por entrada não controlada de oxigénio na solução, ocorrendo a precipitação do hidróxido para óxido de ferro. As espécies metálicas Zn e Mn, embora tenham sofrido mobilidade não sofreram qualquer alteração química.

4.2.2. Parâmetros Químicos

De seguida (Figura 20) são apresentados os valores obtidos para as concentrações de Alumínio na fase líquida.

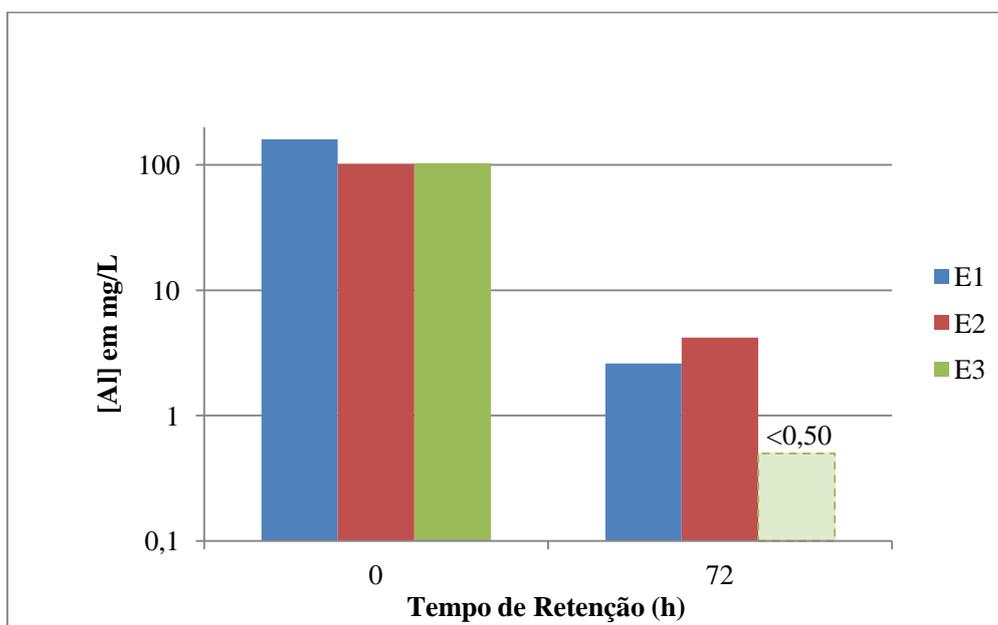


Figura 20 - Evolução temporal da concentração do Al.

Pelos resultados obtidos, o Alumínio foi a espécie que sofreu maior diminuição de concentração, o que é expectável, pois o hidróxido de Alumínio precipita a valores de $\text{pH} > 5$, como já visto anteriormente no diagrama Eh/pH. Este facto é concordante com o pH obtido ao longo dos ensaios, especialmente com o ensaio 3. Este foi o que obteve valores mais elevados de pH no meio (6-7) e o Al foi quase totalmente eliminado da solução, tendo uma concentração final de $<0,50$ mg/L.

Seguidamente (Figura 21) são apresentados os valores obtidos para as concentrações de Zinco na fase líquida.

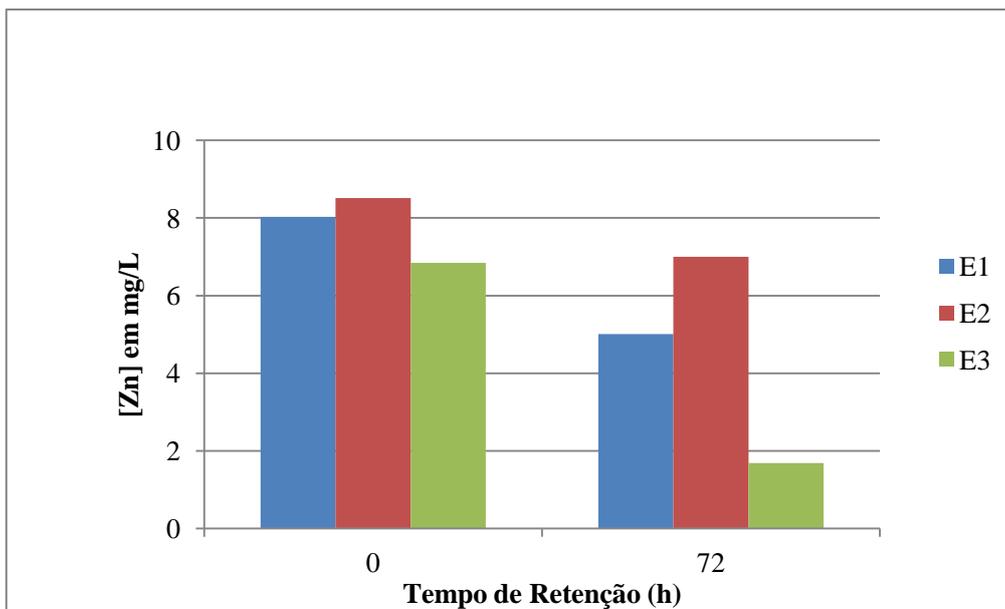


Figura 21 - Evolução temporal da concentração do Zn.

O Zinco foi a espécie metálica que sofreu menor diminuição de concentração. Este normalmente está associado a processos de adsorção com os óxidos de Fe e/ou Mn, ou seja, é removido juntamente com eles. Este facto pode ser observado especialmente no ensaio 3, pois foi o ensaio que mais diminuiu a concentração de Fe e por consequência, ocorre a maior diminuição do Zn nos ensaios realizados.

Também para que ocorra a sua precipitação o meio tem de estar com $\text{pH} > 7,5$, o que com apenas processos de neutralização não foi possível obter.

Na figura 22 são apresentados os valores obtidos para as concentrações de Ferro na fase líquida.

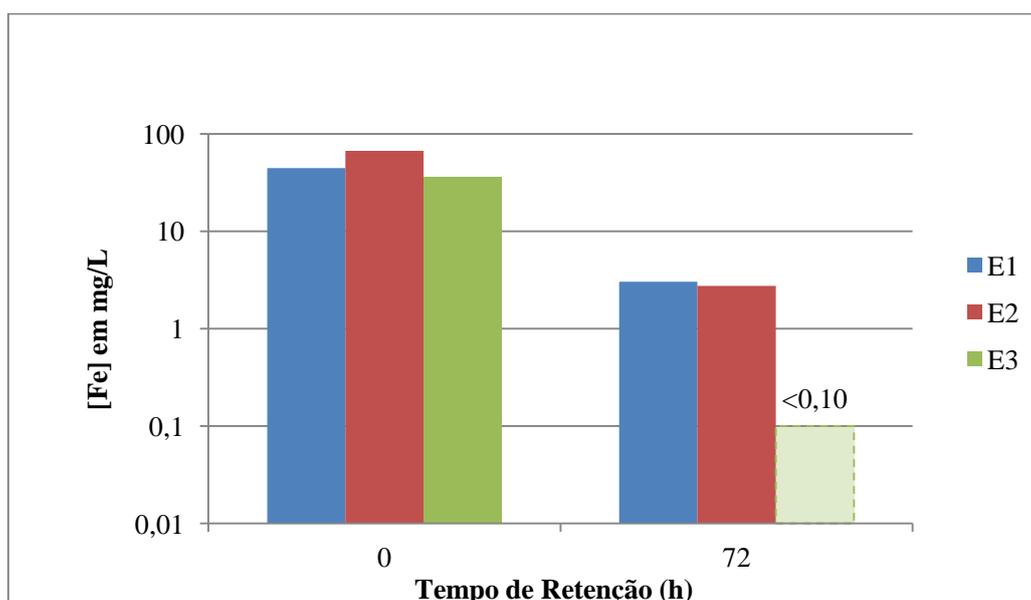


Figura 22 - Evolução temporal da concentração do Fe.

O Ferro também sofreu diminuições significativas durante os ensaios, nomeadamente pelo aumento do pH no meio. O hidróxido Férrico precipita entre valores de 6-7 o que é coerente com o pH obtido no ensaio de neutralização 3. Apenas com uma camada alcalina, esta promoveu a sua remoção quase total, ficando grande parte do precipitado retido na camada de CAL (verificado posteriormente na análise da composição química do CAL no ensaio 3).

Seguidamente na figura 23 são apresentados os valores obtidos para as concentrações de Manganês na fase líquida.

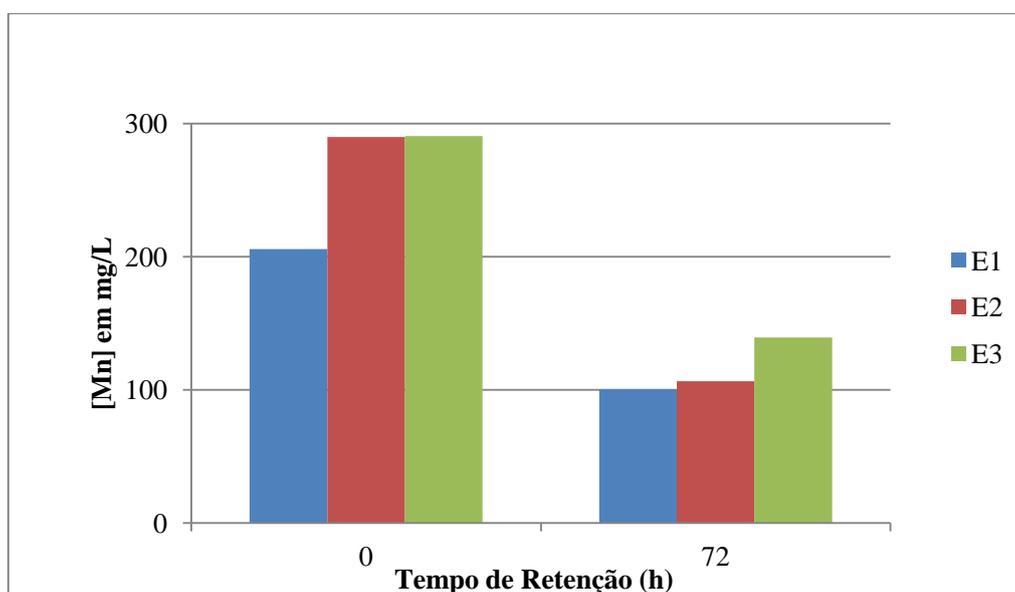


Figura 23 - Evolução temporal da concentração do Mn.

O Mn sendo a espécie mais ativa na solução e com precipitação mais complexa, sofreu diminuição de concentração, mas pouco significativa para o problema. O que é perfeitamente habitual pois trata-se de uma espécie metálica que precipita a $\text{pH} > 9,5$, algo que não foi possível obter nos ensaios de neutralização.

Especialmente para o Al e o Fe, estas experiências foram bastantes elucidativas, pois provam que com apenas a colocação de uma camada bastante alcalina a sua precipitação é quase absoluta. Já o Zn e o Mn precisam de processos alternativos para a sua remoção, algo que será descrito mais adiante.

4.2.3. Composição Química do Calcário

Presente em anexo H., e resumidos na Figura 24, encontram-se representados os resultados da análise química do calcário após a realização dos ensaios de neutralização.

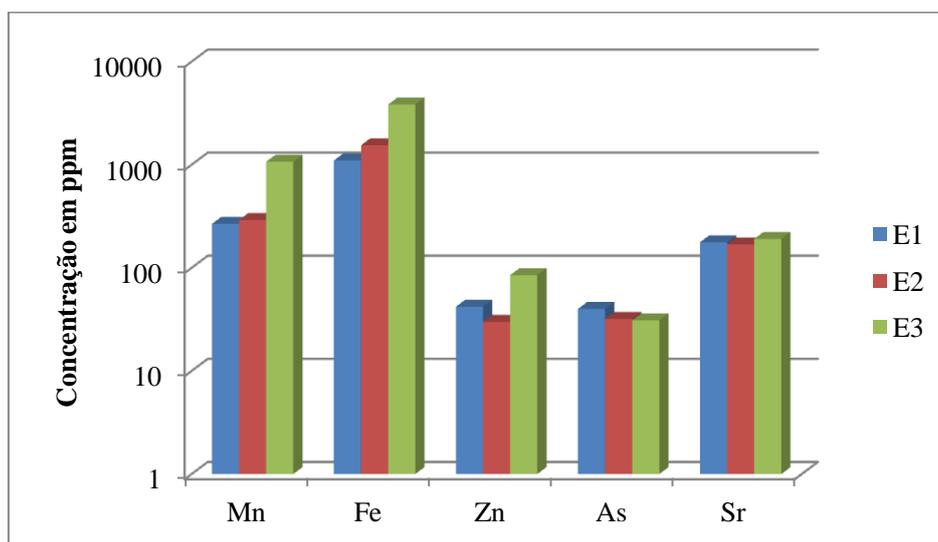


Figura 24 - Composição química do calcário.

Por observação da figura 24, dos elementos relevantes para o trabalho, verifica-se a presença de Zn, de Mn, mas especialmente de Fe. Como já visto anteriormente, nos ensaios de neutralização, a redução do Fe foi quantitativamente maior da que do Zn e Mn devido aos seus estados de oxidação, o que se visualiza nos resultados apresentados.

Esta análise da composição química fortalece o papel do calcário na precipitação dos metais pesados, uma vez que existe precipitado retido na camada alcalina (Figura 25). Facto especialmente bem visto e representado pelos resultados do ensaio 3.

Mais uma vez, observa-se a precipitação do Zn associada à precipitação do Fe e/ou Mn. A presença do Zn nos resultados apresentados indicia a sua adsorção por estes contaminantes metálicos.



Figura 25 - Precipitados Retidos na camada de calcário no início (t=0 horas) e fim (t=72 horas) do E3, respetivamente.

4.3. Ensaio de Precipitação

Foi apenas conduzido um ensaio de precipitação, nomeadamente com a solução proveniente do primeiro ensaio de neutralização (E1) após as 72 h de retenção, onde a sua caracterização física e química já foi devidamente discutida. O objetivo do ensaio de precipitação foi reduzir todas as espécies metálicas contaminantes presentes de modo a satisfazer os valores estabelecidos no decreto-Lei, uma vez, que com apenas o ensaio de neutralização essa condição não foi possível satisfazer, algo avaliado anteriormente. O fundamento essencial do ensaio foi elevar os valores de pH e observar o comportamento das espécies contaminantes presentes.

Como já referido na metodologia experimental, o ensaio foi conduzido conforme o esquema da figura 10, relembrando:

E1 - Caracterização física e química da solução retirada após 72 h de retenção do primeiro ensaio de Neutralização;

A – Caracterização física e química da solução após a adição do NaOH 1M até pH=7;

B – Caracterização física e química da solução filtrada proveniente da adição do NaOH 1M até pH=10,5.

Primeiramente serão referidos os resultados dos parâmetros físicos e posteriormente discutidos os parâmetros químicos.

4.3.1. Parâmetros Físicos

Na tabela 3, observa-se os resultados obtidos.

Tabela 3 - Parâmetros físicos das soluções envolvidas no ensaio de precipitação.

	Resultados		
	E1	A	B
pH	5,657	7,034	10,536
Condutividade ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	5250	5690	4820
Oxigênio Dissolvido (mg/L)	1,08	4,28	3,92
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	27,2	25,0	25,0

De seguida, na figura 26, são apresentados os diagramas Eh/pH. Os respetivos valores estão presentes no anexo I.

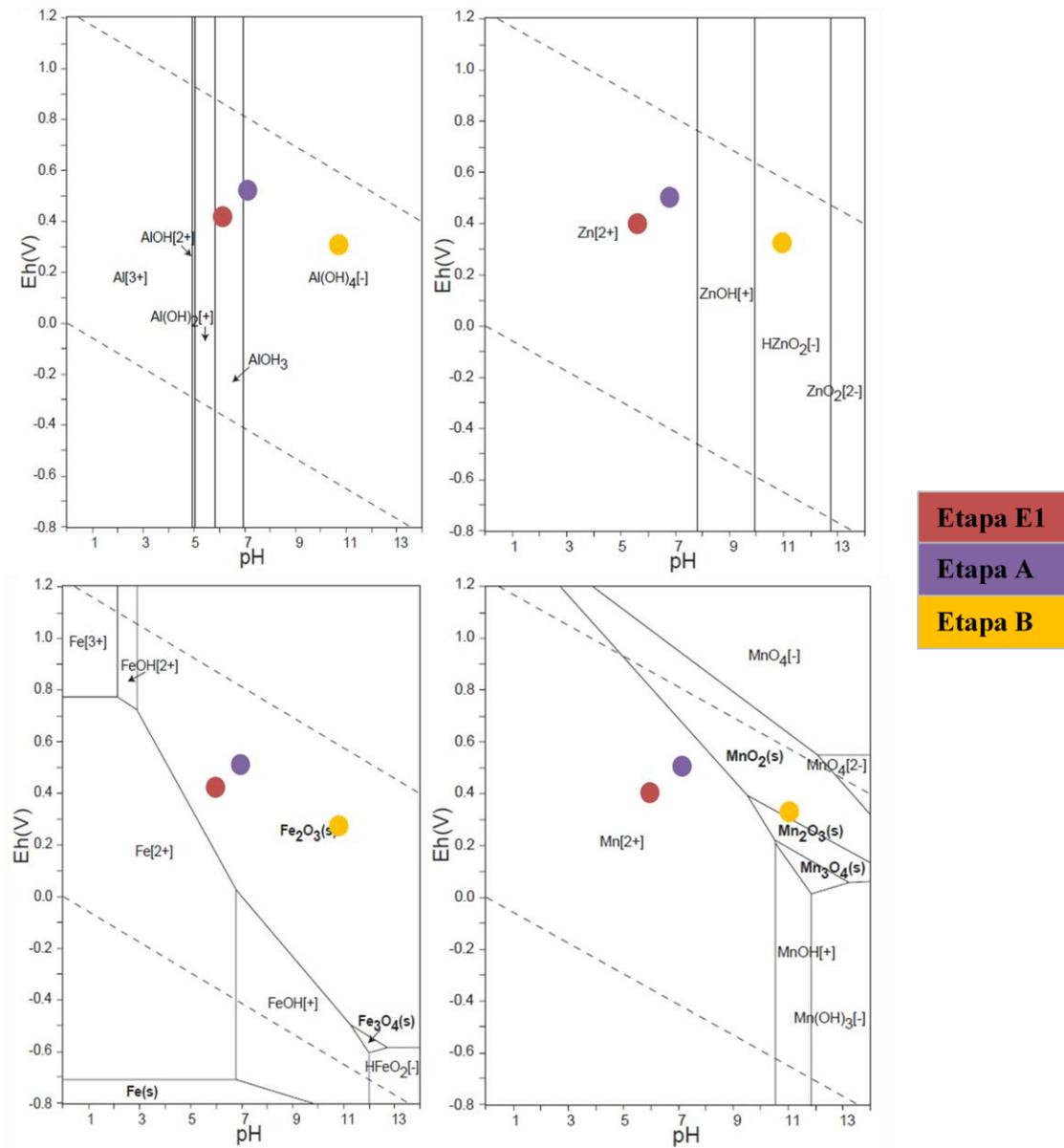


Figura 26 - Diagramas Eh/pH correspondente ao ensaio de precipitação.

Como observado nos resultados dos ensaios de neutralização, o grande problema reside na precipitação por parte do Zn e Mn. No aumento do pH até 7, as espécies metálicas que se encontram precipitadas, continua a ser o Al e o Fe, e nesta fase o Zn e Mn não sofrem qualquer processo de precipitação.

Ao aumentar o pH até 10,5 ocorre precipitação, quase completa, de todos os metais contaminantes presentes no meio. O Al atinge a sua espécie solúvel Al(OH)₄, o Fe continua precipitado na forma de Óxido de Férnico (Fe₂O₃), o Zn precipita para a sua forma de Hidróxido e o Mn para a sua forma de Óxido.

Nesta fase do trabalho sabemos que as concentrações de todas as espécies metálicas presentes sofreram diminuições significativas, mas até que ponto esta diminuição ocorreu, vai ser discutida de seguida com a avaliação dos parâmetros químicos.

4.3.2. Parâmetros Químicos

Como já visto anteriormente cada espécie metálica tem a sua própria cinética de reação e deve ser tratada conforme a sua complexidade. Avaliar os parâmetros químicos tem grande importância no estudo da precipitação pois através deles conseguimos controlar as suas concentrações, e também avaliar as interações existentes entre os contaminantes metálicos.

Como já visto, durante o ensaio de neutralização, alguns dos contaminantes sofreram reduções significativas, promovendo uma qualidade de água mais próxima á ideal. Mas, também como já estudado, certas espécies metálicas exigem um tratamento ativo por exigirem valores ainda mais elevados de pH no meio.

Os valores dos parâmetros químicos obtidos são de seguida apresentados na figura 27.

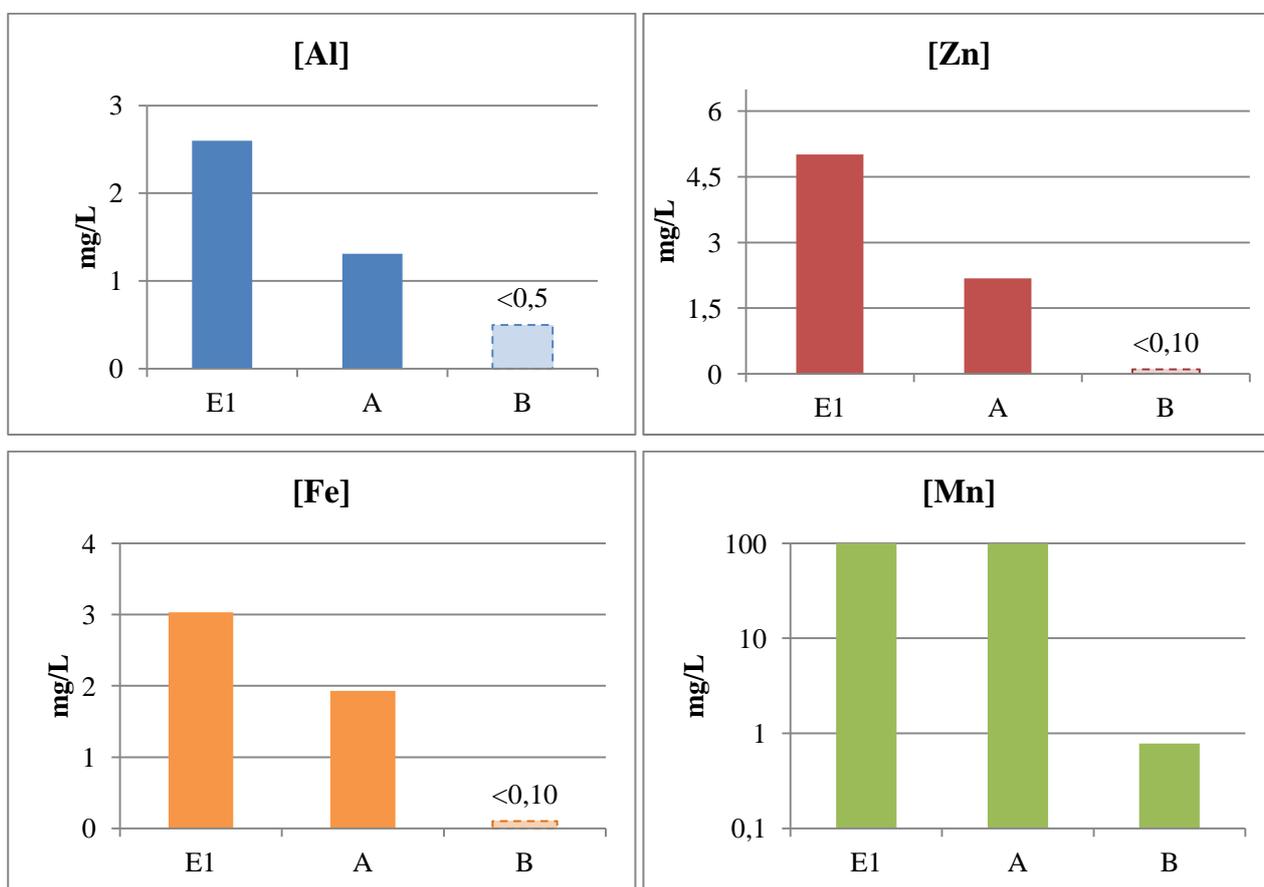


Figura 27 – Evolução dos parâmetros químicos ao longo das etapas do ensaio de precipitação.

Observa-se pelos resultados obtidos, que todos os elementos químicos avaliados sofreram diminuições de concentração significativas. No aumento do pH para 7, obtém-se diminuições por parte do Al, Fe e Zn, componentes que, como visto anteriormente, precipitam a esse valor

de pH, embora teoricamente, o Zn seja apenas reduzido a $\text{pH} > 7,5$ este parece ter sofrido adsorção com o Fe e, grande parte foi eliminada juntamente com este. Os valores da concentração do Al e Fe já se encontram dentro dos limites de descarga, mas o Zn e principalmente o Mn encontram-se ainda muito acima do expectável.

No aumento do pH até 10,5 observa-se uma diminuição de concentração abrupta de todas as espécies metálicas, principalmente por parte do Zn e Mn, o que é de esperar pois são parâmetros que sofrem diminuição com pH bastante elevado.

Nesta etapa final, foi realizado tal como no ponto 4.1., uma comparação entre os valores dos parâmetros químicos da etapa B (que pode ser considerada como solução final tratada) e os valores legais admissíveis de descarga. Na tabela 4 e figura 28 observa-se os resultados obtidos.

Tabela 4 - Parâmetros químicos de B e valores legais admissíveis.

	B	VLE e VMA
[Al] em mg/L	<0,50	10
[Zn] em mg/L	<0,10	0,5
[Fe] em mg/L	<0,10	2
[Mn] em mg/L	0,78	2

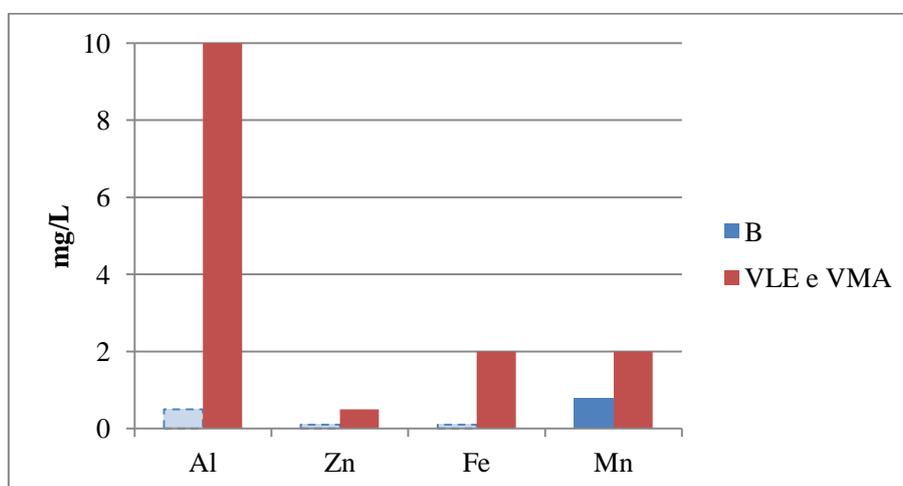


Figura 28 - Comparação entre as concentrações dos parâmetros químicos.

Observa-se uma significativa remoção por parte dos contaminantes metálicos presentes. Todas as concentrações das espécies metálicas inserem-se muito abaixo do limite máximo admissível e apresentam condições para a descarga desta fonte contaminante.

4.4. Taxas de Remoção dos Contaminantes Metálicos

A realização de percentagens de remoção ao longo dos ensaios torna-se uma ferramenta de interpretação bastante vantajosa. Esta fornece informações relativas às espécies metálicas que são removidas em cada passo ou etapa dos ensaios, oferecendo uma possibilidade de otimizar os processos de tratamento.

É de notar, que algumas das concentrações apresentadas não são valores absolutos, mas para efeito de cálculo, admite-se que se trata de resultados totais.

4.4.1. Ensaio de Neutralização

Nas tabelas 5 e 6 apresenta-se as concentrações das espécies metálicas avaliadas em cada ensaio de neutralização realizado, associado com o seu tempo de retenção, e as percentagens de remoção dessas mesmas espécies.

Tabela 5 - Resultados dos parâmetros químicos dos ensaios de Neutralização.

	E1		E2		E3	
	t = 0 horas	t = 72 horas	t = 0 horas	t = 72 horas	t = 0 horas	t = 72 horas
[Al] (mg/L)	159,70	2,60	101,50	4,20	102,90	<0,50
[Zn] (mg/L)	8,03	5,01	8,51	7,00	6,84	1,69
[Fe] (mg/L)	44,45	3,03	66,80	2,75	35,90	<0,10
[Mn](mg/L)	205,80	100,50	289,80	106,50	290,60	139,30

			
	% de Remoção	% de Remoção	% de Remoção
Al	98,37	95,86	99,51
Zn	37,61	17,74	75,29
Fe	93,18	95,88	99,72
Mn	51,17	63,25	52,06

Tabela 6 - Valores percentuais de remoção.

Pela análise das tabelas 5 e 6, verifica-se que em todos os ensaios, as percentagens de remoção mais elevadas residem no Al e Fe, tendo a sua remoção quase completa no ensaio 3: 99,51 e 99,72%, respetivamente. O Zn é a espécie que possui menores valores percentuais, exceto no ensaio 3, onde obteve uma percentagem de remoção bastante significativa, possivelmente

associada á taxa do Fe. O Mn obteve taxas apreciáveis, tendo percentagens de remoção acima dos 50% mas ainda insuficientes, indicando que apenas a neutralização não é suficiente.

Os resultados obtidos elucidam em dois aspetos fundamentais:

- A presença da matéria orgânica destina-se apenas a formar um ambiente anóxico evitando a precipitação prematura dos metais, daí as taxas de remoção dos ensaios 1 e 2 serem substancialmente diferentes das taxas do ensaio 3;
- A importância da camada alcalina no sistema, fato confirmado através das taxas de remoção do ensaio 3, onde apenas o Mn não apresenta os valores mais elevados entre todos os ensaios.

Com os valores apresentados pode-se avaliar a importância dos ensaios de neutralização no tratamento destas espécies metálicas, especialmente por parte do Al e Fe. Este dita, que apenas com um tratamento passivo com base numa camada alcalina e com um tempo de retenção específico, reduzimos imediatamente estes dois contaminantes ativos no sistema, sem necessidade de tratamento químico.

4.4.2. Ensaio de Precipitação

Nas tabelas 7 e 8 apresenta-se as concentrações das espécies metálicas avaliadas em cada etapa realizada no ensaio de precipitação e as percentagens de remoção dessas mesmas espécies.

Tabela 7 - Resultados dos parâmetros químicos do ensaio de precipitação.

	E1	A	B
[Al] (mg/L)	2,60	1,31	<0,5
[Zn](mg/L)	5,01	2,18	<0,1
[Fe] (mg/L)	3,03	1,93	<0,1
[Mn](mg/L)	100,50	99,0	0,78



	% de Remoção	% de Remoção
Al	49,62	61,83
Zn	56,49	95,41
Fe	36,30	94,82
Mn	1,49	99,21

Tabela 8 - Valores percentuais de remoção.

Neste ponto do trabalho, como já referido, a maior preocupação reside na remoção do Zn e Mn. Observa-se pelos resultados obtidos, que a etapa A do ensaio continua com taxas significativas de remoção, especialmente por parte do Zn, espécie que obteve valor percentual mais elevado, mas o mesmo não se reflete na taxa do Mn. Com apenas 1,49% de remoção, o Mn ainda continua bastante presente no sistema daí a etapa B do ensaio ser fundamental. Mais uma vez, temos taxas significativas de remoção por parte de todos os contaminantes, especialmente por parte do Zn e Mn. Com 95,41 e 99,21% respetivamente, observa-se a sua remoção quase total, oferecendo condições de descarga ideais.

4.4.3. Taxa Global de Remoção

Como observado anteriormente, cada espécie metálica contaminante presente no sistema possui a sua própria taxa de remoção. Mas, não deixa de ser importante apresentar uma taxa global de remoção desde o início até ao fim da metodologia experimental adotada neste trabalho. Nas tabelas 9 e 10 apresentam-se as concentrações das espécies metálicas avaliadas no início e fim de todo o processo experimental e a percentagem de remoção que essas espécies sofreram.

Tabela 9 - Resultados dos parâmetros químicos da Água Subterrânea Contaminada e etapa B.

	ASC	B
[Al] (mg/L)	159,70	<0,5
[Zn](mg/L)	8,03	<0,1
[Fe] (mg/L)	44,45	<0,1
[Mn](mg/L)	205,80	0,78



	% de Remoção
Al	99,69
Zn	98,75
Fe	99,78
Mn	99,62

Tabela 10 - Valores percentuais de remoção.

Os resultados apresentados foram excepcionalmente satisfatórios. Obteve-se taxas de remoção das espécies contaminantes próximas de 100%, o que valoriza a eficiência e viabilidade dos processos de tratamento utilizados.

4.5. Proposta de uma Metodologia de Tratamento

Mediante todas as interpretações realizadas ao longo desta dissertação, é possível nesta fase do trabalho, criar uma proposta de tratamento aplicável numa escala de campo para o problema da DMA em questão.

O fundamento essencial deste subcapítulo é, mediante os valores recolhidos ao longo de todo o processo experimental realizado em laboratório, construir uma adaptação, para o campo, do que foi produzido (*Scale-up*).

Com base neste fundamento, inicia-se o processo com a realização de um esquema genérico de tratamento. O esquema de tratamento adotado foi o seguinte:

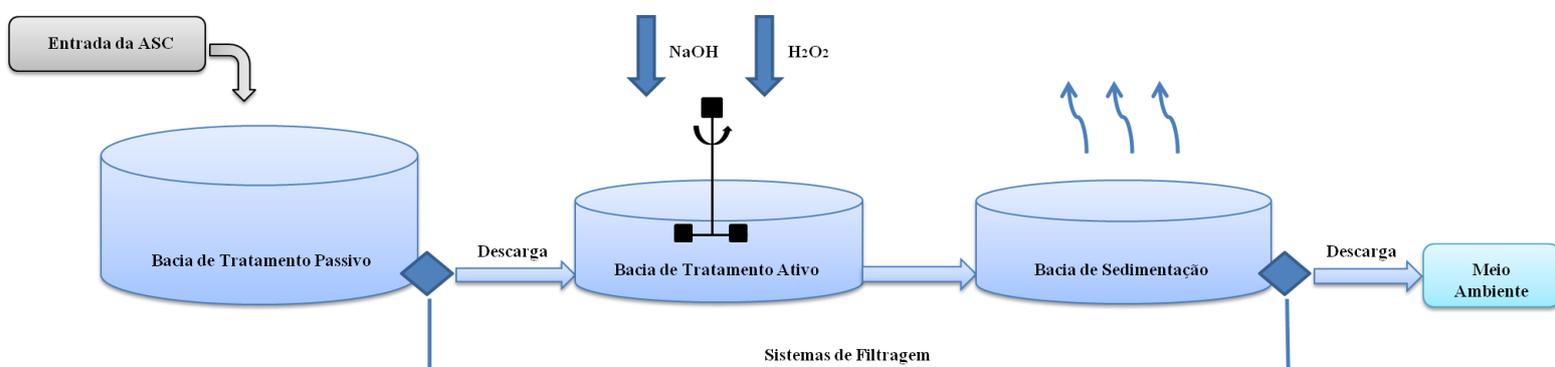


Figura 29 - Esquema de tratamento para a Água Subterrânea Contaminada.

Algumas considerações a ter na execução do esquema apresentado:

- Todas as bacias de tratamento devem ser estanques, sem fugas indesejadas por parte do fluido;
- Na parte inferior da bacia de tratamento passivo e da bacia de sedimentação tem de estar presente um sistema de filtragem adequado, de modo a que a solução recolhida em cada bacia não possua partículas em suspensão desnecessárias;
- Na bacia de tratamento ativo tem de estar inserido um sistema de agitação, de modo a obter homogeneização por parte da solução, durante a colocação dos reagentes químicos;

De seguida nas tabelas 11 e 12, observa-se valores obtidos em laboratório para o tratamento passivo e ativo, respetivamente. Os valores correspondem ao E1, pois trata-se do ensaio que se submeteu a todas as etapas de tratamento.

Tabela 11 - Condições obtidas em laboratório.

Tratamento Passivo		
Material	SI	Valores observados em Laboratório
ASC	mL	410
CO	g	58,7
CAL	g	171,8

Tabela 12 - Quantidades obtidas em laboratório.

Tratamento Ativo		
Quantidade	SI	Valores observados em Laboratório
Solução a tratar	mL	100
NaOH (A)	mL	0,5
Solução a tratar	mL	100,5
H2O2	mL	30,2
Solução a tratar	mL	130,7
NaOH (B)	mL	1,7

Os valores determinados para o tratamento em campo são todos calculados conforme os resultados obtidos em laboratório, observados anteriormente. Partimos de um volume pré-definido de $0,1 \text{ m}^3$ de ASC, definindo um tempo de residência de 3 dias.

Algumas observações a realizar na interpretação dos resultados:

- Foi considerado uma perda líquida de 10% na descarga entre as bacias de tratamento associada ao material presente na bacia de tratamento passivo;
- O poder redutor e neutralizante dos materiais (CO e CAL) não é facilmente esgotado ou seja, pode tratar volumes superiores a $0,1 \text{ m}^3$, pelo que os valores extrapolados encontram-se sobredimensionados;
- Está evidenciado na coluna das quantidades do tratamento ativo as etapas (A e B) seguidas e já referidas na figura 10 inserida na metodologia experimental;
- Observa-se também nas tabelas 13 e 14, custos associados. Estes estão na base dos preços de mercado ligados a este tipo de materiais e reagentes, e foram calculados especificamente para cada material/quantidade referida. O CAL não possui custo

associado pois é um material que pode ser adquirido de rejeitados de pedreiras associadas á exploração de calcário.

Nas tabelas 13 e 14, observam-se os valores obtidos para o campo para o tratamento passivo e ativo, respetivamente.

Tabela 13 - Condições calculadas para o campo.

Tratamento Passivo			
Material	SI	Valores extrapolados para o Campo	Custo Associado
ASC	L	100	
CO	Kg	14,3	€ 4,30
CAL	Kg	41,9	€ -

Tabela 14 - Quantidades calculadas para o campo.

Tratamento Ativo			
Quantidade	SI	Valores extrapolados para o Campo	Custo Associado
Solução a tratar	L	90	
NaOH (A)	L	0,5	€ 0,16
Solução a tratar	L	90,5	
H2O2	L	27,1	€ 74,89
Solução a tratar	L	117,6	
NaOH (B)	L	1,6	€ 0,56
			€ 79,91

Observa-se que neste sistema de tratamento não é necessário grandes quantidades de material e de reagentes químicos, o que torna vantajosa a sua execução. O processo é seguro, não se entra em contacto com materiais perigosos de manusear, nem com reagentes tóxicos. É pouco dispendioso, o custo associado não é elevado, e oferece, como já visto, condições ótimas de descarga.

5. Considerações Finais

5.1. Conclusões

A deposição prolongada das cinzas de carvão no aterro tornou-se um problema ambiental grave constituindo uma fonte de contaminação da água subterrânea.

Com base em diversos métodos de remediação, foram selecionadas as técnicas de tratamento mais adequadas e vantajosas, de maneira a que as concentrações das espécies metálicas contaminantes presentes (Al, Fe, Zn e Mn) possam estar contidas nos limites admissíveis de descarga estabelecidos pela legislação vigente.

A metodologia experimental aplicada foi realizada por fases, iniciando-se com um tratamento passivo e posteriormente ativo.

Os ensaios de neutralização estiveram na base do tratamento passivo. A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que:

- A presença do composto orgânico revelou-se eficiente na diminuição do oxigénio dissolvido no sistema, promovendo um ambiente redutor, fortemente anóxico;
- A presença do calcário mostrou-se eficiente no aumento do pH e na remoção das espécies metálicas, nomeadamente por parte do Al e Fe.

Embora os ensaios de neutralização tenham tido um impacto positivo na diminuição das concentrações dos contaminantes metálicos presentes no sistema, estes mostraram-se insuficiente, uma vez que as concentrações finais ainda se encontram muito acima dos limites legais admissíveis.

O ensaio de precipitação esteve na base do tratamento ativo. Este foi conduzido com o objetivo principal de baixar as concentrações dos contaminantes até aos limites de descarga admissíveis.

Dos resultados obtidos do ensaio de precipitação salienta-se o seguinte:

- A eficiência do NaOH como agente neutralizador, sendo este um reagente de fácil manuseamento e com baixo custo;
- A eficiência do H₂O₂ na aceleração das reações de oxidação por parte dos sulfuretos.

Após o ensaio de precipitação, as concentrações das espécies metálicas contaminantes ficaram muito abaixo do limite máximo admissível, apresentando condições favoráveis para a descarga no meio ambiente.

Através dos valores das taxas de remoção foi possível distinguir as fases ou etapas de tratamento necessárias para cada contaminante, com vista à otimização do processo.

A extrapolação dos valores de laboratório para a escala de campo, revelou que as técnicas de tratamento utilizadas são passivas de ser implementadas no local em estudo.

Como conclusão geral pode-se afirmar que os resultados obtidos indicam a viabilidade e a eficiência dos processos de tratamento aplicados.

5.2. Perspetivas Futuras

O trabalho realizado revelou novos assuntos, nomeadamente a nível da continuidade dos ensaios realizados. Deste modo, sugere-se:

- A realização de estudos de campo para viabilizar uma aplicação do tratamento *in situ*, nomeadamente realizar uma proposta de dimensionamento para as bacias de tratamento tendo em conta as características hidrogeológicas do local e o espaço disponível para sua possível implementação;
- A realização de mais ensaios de precipitação de modo a otimizar as quantidades de reagentes químicos utilizados, uma vez que as concentrações dos contaminantes metálicos ficaram muito abaixo dos limites de descarga admissíveis;
- Realizar análises químicas de mais parâmetros referidos na legislação vigente, nomeadamente os sulfatos, e outros metais pesados na fonte de contaminação, e caso estes estejam presentes, desenvolver uma metodologia de tratamento.

Referências Bibliográficas

- [1] *International Energy Agency – IEA (2005). “Energy Statistic Manual”*. IEA e EUROSTAT. Disponível em: http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/statistics_manual.pdf
- [2] *International Energy Agency – IEA (2014). “International Energy Outlook with Projections to 2040”. Independent Statistics and Analysis. DOE/EIA – 0484. US: Energy Information Administration.*
- [3] *Environmental Protection Agency – EPA, (1994). “Acid Mine Drainage Prediction”*. Documento Técnico. EPA 530-R-94-036. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/amd.pdf>
- [4] *Kontopoulos; A., (1998). “Effluent Treatment in the Mining Industry”. Castro, S.H.; Vergara, F.; Sánchez, M.A.; (Eds.). University of Concepción (Chile).*
- [5] *Fiúza; A., (2009). “Apontamentos teóricos para a disciplina de Impacte Ambiental Mineiro”*. Departamento de Engenharia de Minas: FEUP.
- [6] *Schneider; C. H., (2007). “Controle da drenagem ácida de minas na mineração de carvão de Santa Catarina: caso da Mina UM II – verdinho”*. Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais. Porto Alegre (Brasil): UFRGS.
- [7] *Krauskopf; K. B., (1972). “Introdução à Geoquímica”*. São Paulo (Brasil): USP, 2º Vol.
- [8] *Skousen; J. G., (1990). “Overview of Passive Systems for Treating Acid Mine Drainage”*. Apontamentos Teóricos. Morgantown (WV): WVU.
- [9] *Skousen; J. G. et al., (1990). “Acid Mine Drainage Treatment Systems: Chemicals and Costs”*. West Virginia Reclamation Association. Green Lands, Charleston (WV), 20º Vol.
- [10] *Walton-Day; K., (1999a). “Geochemistry of the processes that attenuate acid mine drainage in wetlands”*. Littleton (Colorado): Society of Economic Geologists.

- [11] Walton-Day; K., (1999b). “*The environmental geochemical of mineral deposits. Part A: processes, techniques and health issues*”. 6A: 215-228. Littleton (Colorado): Society of Economic Geologists.
- [12] Younger; P. L., (2002). “*Mine Water Pollution from Kernow to Kwazulu-Natal: geochemical remedial options and their selection in practice*”. *Geo-science in south-west England*, p. 255-266.
- [13] Younger; P. L., Banwart, S. A., Hedin; R. S., (2002). “*Mine Water. Hydrology, Pollution, Remediation*”. Dordrecht (Holand): Kluwer Academic Publishers, 441 pp.
- [14] Skousen; J. G., (1998). “*Acid Mine Drainage Treatment, Division of Plant and Soil Science*”. Artigo Científico. Morgantown (WV): College of Agriculture and Forestry.
- [15] Possa; M. V., Santos; M. D. C., (2003). “Tratamento de drenagem ácida de mina por processo de neutralização controlada”. Documento de Contribuição técnica. Seminário Brasil-Canadá de Recuperação Ambiental de Áreas Mineradas: Florianópolis (Santa Catarina), Brasil.
- [16] Amaral; F. A., (2007). “Neutralização Ácida de Minas com Escória de Aciaria Elétrica do Forno-Panela”. Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais. Porto Alegre (Brasil): UFRGS.
- [17] Takeno; N., (2005). “*Atlas of Eh-pH diagrams – Intercomparison of thermodynamic databases*”. Open File Report No. 419. Geological Survey of Japan: National Institute of Advanced Industrial Science and Technology.
- [18] Barbosa; J. P. et al., (2002). “Assessoria na Implantação de Tecnologias para Mitigação e Controle de Drenagens Ácidas”. Relatório Final. CETEM: Ministério da Ciência e Tecnologia, 3º Vol.
- [19] Collon; P., (2003). “*Evolution de la qualité de l'éua dans les mines abandonnés du bassin ferrifère lorrain. De l'expérimentation en laboratoire à la modedélisation in situ*”. Tese de Doutorado. Lorraine (France): Institut National Polytechnique de Lorraine.
- [20] World Health Organization – WHO, (2011). “*Guidelines for drinking water quality*”. 4º edition. Switzerland.

[21] Santos; R. M., (2008). “Caracterização Hidrogeológica e Hidrogeoquímica da Área Mineira de Germunde, Pejão”. Dissertação para obtenção do grau de Doutor/a em Engenharia de Minas: IST.

[22] Ribeiro; J. P., (2011). “*Characterization of Materials Resulting from Douro Coalfield Coal Mining and Consumption – Potencial Environmental Impacts*”. Dissertação para obtenção do grau de doutor/a em Filosofia das Ciências da Terra: FCUP.

[23] Medeiros; A. C., Pilar; L., Fernandes; A. P., (1964). “Carta Geológica de Portugal na escala de 1/50000. Notícia Explicativa da Folha 13B - Castelo de Paiva”. Lisboa: Serviços Geológicos de Portugal, 61 pp.

[24] Carvalho; J., et al., (2011). “Maciço Calcário Estremenho – Caracterização da Situação de Referência”. Relatório Interno. Lisboa: LNEG.

[25] (2010). Síntese sobre o estado do Aterro de Cinzas da Ex-Central Termoelétrica. Relatório Confidencial. Porto.

[26] Dinis; M. L., Fiúza; A., Góis; J., Carvalho J. S., Castro; A. M., (2012). “*Assessment of heavy metals in the surroundings of coal-fired power plant*”. *Environmental science and technology Conference, Huston (USA): ACS Publications*.

[27] *Environmental Protection Agency – EPA*, (2000). “*Abandoned Mine Site Characterization and Cleanup Handbook*”. EPA 910-B-00-001. Disponível em: https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/2000_08_pdfs_amsch.pdf

[28] *Environmental Protection Agency – EPA*, (2001). “*Coal Remining - Best Management Practices*”. Manual de Orientação. EPA 821-B-01-010. Disponível em: https://www.epa.gov/sites/production/files/201408/documents/coal_remining_bmp_guidance_2001.pdf.

[29] Fiúza; A., (1991). “Apontamentos teóricos para a disciplina de Hidromineralurgia”. Departamento de Engenharia de Minas: FEUP.

[30] Fiúza; A., Vila; M., Silva; A., Leite; A., Góis; J., Matos; C., (2008). “Respirometria da libertação de ácidos e a utilização de coberturas consumidoras de oxigénio como método de prevenir emissões a partir de armazenamento de resíduos minerais”. Relatório Final de

Execução Material do Projeto nº POCI/ECM/60438/2004. Fundação para a Ciência e Tecnologia. Programa Operacional Ciência e Inovação: Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior.

[31] Nunes; C. I., (2015). “Co-deposição em Pasta de Resíduos de Tratamento de Minérios de Ouro com Incorporação de Cinzas de Carvão”. Dissertação para obtenção do grau de mestre em Engenharia de Minas e Geo-Ambiente: FEUP.

[32] Teixeira; L. A., Queiroz; J. P., Marquez-Sarmiento; C., (2016). “*Oxidative Precipitation of Manganese from Dilute Waters*”. Artigo Científico. DOI 10.1007/s10230-016-0411-7. Universidade Católica do Rio de Janeiro (Brasil) e Quimtia (Peru).

[33] Tobianson; J. E., et al. (2016). “*Manganese Removal from Drinking Water Sources*”. Artigo Científico. DOI 10.1007/s40726-016-0036-2. *Department of Civil and Environmental Engineering: University of Massachusetts, USA.*

[34] DECRETO-LEI N.º 236/1998 de 1 de Agosto. Diário da República nº176, I Série-A. Ministério do Ambiente. Lisboa, p. 3676 - 3722.

[35] DECRETO-LEI N.º 183/2009 de 10 de Agosto. Diário da República nº153, 1º Série. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional. Lisboa, p. 5170 – 5198.

[36] Toda a Energia em Portugal: Centrais Elétricas – disponível em: <http://wikienergia.com/>.

[37] Portal do Ambiente e do Cidadão: ETAR de Parada (Maia) – disponível em: <http://ambiente.maiadigital.pt/>.

[38] *A Resource for Canadian Mining Information: Environment* – disponível em: <http://www.miningfacts.org/>.

Anexos

Anexo A.: Protocolos Experimentais

A.1. Determinação do Eh

A determinação deste parâmetro físico iniciou-se com a colocação do eletrodo ORP (*Oxidation Reduction Potential*) na solução durante aproximadamente 30 minutos.

Ao fim do tempo estabelecido, toma-se nota do valor presente no monitor do aparelho. Esse valor será posteriormente utilizado para o cálculo do Eh, sendo este:

$$E_h = E_{\text{medido}} + E_{\text{referência}}$$

onde E_{medido} é o potencial lido no monitor do aparelho e $E_{\text{referência}}$ é o potencial referente ao eletrodo de referência, neste caso um eletrodo 3mol/L KCl.

É de notar que o $E_{\text{referência}}$ é um valor relativo, este depende do tipo de eletrodo utilizado e da temperatura a que se encontra a solução. Nestes casos, os valores observam-se no manual de instruções do aparelho que se utilizou na medição.

Conforme o postulado e para o caso em estudo, os valores observados foram:

Temperatura (°C)	$E_{\text{referência}}$ (mV)
20	+211
25	+207
30	+203

Nota: No caso de as temperaturas não estarem na gama apresentada, é realizada uma interpolação de modo a obter o $E_{\text{referência}}$ mais próximo possível ao real.

Anexo B.: Análise da Composição Química do Composto Orgânico

Os valores seguidamente apresentados foram lidos no catálogo (Especificações Técnicas) da AGRONAT.

		%			mg/Kg
Azoto Total	N	1,5	Boro Total	B	16,9
Azoto Amoniacal	NH4	0,07	Cádmio Total	Cd	<6
Fósforo total	P2O5	1,5	Crómio Total	Cr	<23
Potássio total	K2O	0,25	Cobre Total	Cu	133
Magnésio Total	Mg	1,69	Mercúrio Total	Hg	0,7
Cálcio Total	Ca	0,27	Níquel Total	Ni	<31
Enxofre Total	S	0,46	Chumbo Total	Pb	<160
			Zinco Total	Zn	526

Anexo C.: Análise da evolução temporal do pH

Seguidamente são apresentados os valores de pH obtidos para cada ensaio de neutralização realizado.

Tempo Retenção (h)	pH		
	E1	E2	E3
0	3,26	3,031	2,774
0,5	5,792	5,142	5,73
1	5,645	5,146	6,045
2	5,787	5,554	6,174
4	5,733	5,645	6,309
6	5,521	5,563	6,384
8	5,764	5,711	6,527
10	5,734	5,675	6,557
12	5,58	5,525	6,582
24	5,648	5,654	6,709
30	6,03	5,733	6,733
36	5,828	5,825	6,744
48	5,742	5,653	6,787
72	5,657	5,899	6,829

Anexo D.: Análise da evolução temporal do Oxigénio Dissolvido

Seguidamente são apresentados os valores de oxigénio dissolvido, em mg/L, obtidos para cada ensaio de neutralização realizado.

Oxigénio Dissolvido (mg/L)			
Tempo Retenção (h)	E1	E2	E3
0	2,43	3,67	3,90
0,5	2,38	3,20	3,82
1	1,92	2,99	3,82
2	1,75	2,80	3,75
4	1,44	2,68	3,71
6	1,36	2,60	3,72
8	1,30	2,10	3,70
10	1,24	1,97	3,72
12	1,20	1,87	3,70
24	1,18	1,49	3,70
30	1,15	1,48	3,65
36	1,15	1,37	3,60
48	1,10	1,32	3,59
72	1,08	1,30	3,65

Anexo E.: Análise da evolução temporal da Condutividade Elétrica

Seguidamente são apresentados os valores da condutividade, em $\mu\text{S}/\text{cm}$, obtidos para cada ensaio de neutralização realizado.

Condutividade Elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)			
Tempo Retenção (h)	E1	E2	E3
0	4230	4780	5080
0,5	5410	6300	5040
1	5270	5480	5130
2	5200	5480	5160
4	5220	5460	5180
6	5180	5480	5160
8	5220	5460	5160

10	5280	5480	5170
12	5220	5470	5170
24	5270	5500	5230
30	5230	5540	5230
36	5270	5480	5300
48	5280	5490	5300
72	5250	5500	5320

Anexo F.: Análise da evolução temporal da Temperatura

Seguidamente são apresentados os valores da temperatura, em °C, obtidos para cada ensaio de neutralização realizado.

Tempo Retenção (h)	Temperatura (°C)		
	E1	E2	E3
0	25,4	25,9	27,7
0,5	26,1	25,9	27,8
1	26,1	26,0	27,7
2	26,2	25,9	27,7
4	25,9	25,7	27,5
6	25,9	25,0	27,2
8	26,3	25,1	27,2
10	27,0	25,5	27,2
12	27,1	25,9	27,6
24	26,1	25,1	27,2
30	26,4	25,4	27,2
36	27,1	26,4	27,9
48	26,6	25,5	27,1
72	27,2	25,6	26,7

Anexo G.: Análise dos Diagramas Eh/pH

Seguidamente são apresentados os valores de Eh e pH calculados e/ou obtidos para cada ensaio de neutralização realizado.

E1

Tempo Retenção (h)	Temperatura (°C)	E _{medido} (mV)	E _{referência} (mV)	Eh (V)	pH
0	25	510,5	207,0	0,7	3
72	27	188,5	205,4	0,4	6

E2

Tempo Retenção (h)	Temperatura (°C)	E _{medido} (mV)	E _{referência} (mV)	Eh (V)	pH
0	26	563,1	206,2	0,8	3
72	26	266,7	206,2	0,5	6

E3

Tempo Retenção (h)	Temperatura (°C)	E _{medido} (mV)	E _{referência} (mV)	Eh (V)	pH
0	28	559,0	204,6	0,8	3
72	27	298,0	205,4	0,5	7

Anexo H.: Análise da composição química do Calcário

Seguidamente são apresentadas concentrações em ppm, da composição química do calcário após a realização dos ensaios de neutralização, obtidas por fluorescência de raios-X.

	E1	E2	E3
[Mn] em ppm	267	291	1070
[Fe] em ppm	1100	1545	3845
[Zn] em ppm	42	30	85
[As] em ppm	40	32	31
[Sr] em ppm	177	169	191

Anexo I.: Análise dos Diagramas Eh/pH

Seguidamente são apresentados os valores de Eh e pH calculados e/ou obtidos para cada etapa realizada no ensaio de precipitação.

E1				
Temperatura (°C)	E_{medido} (mV)	E_{referência} (mV)	Eh (V)	pH
27	188,5	205,4	0,4	6

A				
Temperatura (°C)	E_{medido} (mV)	E_{referência} (mV)	Eh (V)	pH
25	269,5	207,0	0,5	7

B				
Temperatura (°C)	E_{medido} (mV)	E_{referência} (mV)	Eh (V)	pH
25	113,5	207,0	0,3	11
