



FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

Mestrado Engenharia de Minas e Geo-Ambiente

Utilização de escórias siderúrgicas no tratamento de drenados mineiros ácidos

Ana Rita Ferreira Pinto

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

Orientador: **Maria Cristina da Costa Vila**

(Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia de Minas
da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto)

Coorientador: **Joana Maia Moreira Dias**

(Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da Faculdade de Engenharia da
Universidade do Porto)

Julho 2021

Editado por

FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO

Rua Dr. Roberto Frias

4200-465

PORTO

Portugal

Tel. +351-22-508 1400

Correio eletrónico: feup@fe.up.pt

Endereço eletrónico: <http://www.fe.up.pt>

©Reproduções parciais deste documento serão autorizadas na condição que seja mencionado o Autor e feita referência a Mestrado em Engenharia de Minas e Geo-Ambiente – 2020/2021 – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2021.

Resumo

Os drenados mineiros ácidos (*Acid Mine Drainage* – AMD) são um problema comum associado à indústria extrativa, os quais resultam da exposição de minerais sulfurosos aos agentes atmosféricos (principalmente ar e água). Geralmente, as áreas afetadas pelos AMD apresentam valores de pH baixos e elevadas quantidades de metais dissolvidos. Quando libertados para o ambiente sem tratamento, os AMD poluem a água e podem levar à degradação de ecossistemas. As escórias siderúrgicas são consideradas resíduos ou subprodutos gerados durante o processo de produção de aço. Devido às suas características, as escórias negras têm bastantes aplicações, nomeadamente na engenharia civil e na agricultura. Por outro lado, as escórias brancas constituem um resíduo para a siderurgia uma vez que a sua utilização como subproduto é limitada.

O objetivo deste trabalho é avaliar a eficiência da utilização da escória branca no tratamento de AMD. Na primeira fase foi realizada a caracterização dos AMD provenientes da Mina de Neves - Corvo (Somincor) e das escórias da Siderurgia da Maia (SN Maia – Megasa). Para ambos os produtos realizou-se a caracterização físico-química. As escórias foram analisadas quanto à sua granulometria, assim como foram determinados o pH, a capacidade de neutralização, o teor em metais, enxofre e cal livre (CaO) equivalente. Os AMD foram submetidos à determinação do pH, condutividade, potencial redox, oxigénio dissolvido e concentração em Cu, Mn, Fe e Zn. A segunda fase consistiu na realização de testes *batch* utilizando 50 mL de AMD e duas dosagens de escória diferentes (2 g e 10 g), as quais foram mantidas sob agitação durante 48 h. Durante esse período de tempo, as fases sólida e líquida foram analisadas após 0,5 h, 2h, 24h e 48h, tendo-se determinado a sua composição química e o registo dos valores de pH e condutividade elétrica. Na última fase, foram realizados testes em colunas de 5 cm de diâmetro e 50 cm de altura, nas quais se fez circular 1,5 L de AMD através das escórias. Nos diferentes estágios dos testes foram recolhidas e analisadas amostras da fase líquida. Nestes ensaios foram testadas diferentes configurações e quantidades de escórias. Os resultados obtidos nos ensaios *batch* confirmam o potencial de neutralização de escórias brancas no tratamento de drenados mineiros ácidos, tendo-se verificado ao fim de 48 horas um aumento de pH de 3,1 para 8,1 com a dosagem de 40 g de escória branca por litro de drenado.

Palavras – chave. Drenados mineiros ácidos, escórias, lixiviação, agente neutralizante

Abstract

Acid Mine Drainage (AMD) is a common environmental problem associated to mining industry which is a result of the exposure of sulphide minerals to the atmospheric agents (mainly air and water). In general, areas affected by AMD present low pH values, high content of dissolved metals and high acidity. When released into the environment without treatment, these AMD pollute the waters and can lead to the degradation of ecosystems. Steel slag is considered a waste or sub-product generated during the steelmaking process. Due to its characteristics, the EAF slags have a lot of applications, for example, in civil engineering and agriculture. On the other hand, the EAF slag is a waste for steel industry since its use as a by-product is limited.

The aim of this work is evaluating the efficiency of steel slags in AMD treatment. In the first phase was performed the characterization of AMD from Neves – Corvo's Mine (Somincor) and the steel slags from steel mills of Maia (SN Maia - Megasa). For both products physicochemical characterization was performed. The steel slag was submitted to the particle size analyze, determination of pH, neutralizing capacity, equivalent free lime (CaO) and sulfur content. The AMD were characterized for pH, conductivity, redox potential, dissolved oxygen and content of Cu, Mn, Fe and Zn. The second phase consisted of batch tests using 50 mL of AMD and two different dosages of steel slag (2 g and 10 g) which were kept under agitation for 48 h. During that time, the liquid and solid phases after 0,5 h, 2 h, 24 h and 48 h were chemically analyzed and the values of pH and electrical conductivity were registered. In last phase, column tests were performed using columns with 5 cm diameter and 50 cm height where 1.5 L of AMD were circulated through steel slag material. Samples of the liquid phase were collected and analyzed at different stages of the test. In these experiments different columns configuration and amounts of slags were tested. The analyze of chemical and physical results are encouraging for the use of steel slag in the treatment of acid mine drainage. The results obtained in the batch tests confirm the potential of neutralization of LMF slags in acid mine drainage treatment, with an increase in pH from 3.1 to 8.1 after 48 hours with a dosage of 40 g of LMF slag per liter of drainage.

Keywords. Acid mine drainage, slags, leaching, neutralizing agent

À minha avó, Maria Rosa,
que, de longe, me viu crescer.

Agradecimentos

Agradeço à minha orientadora, Professora Maria Cristina Vila, por toda a disponibilidade, transmissão de conhecimento e orientação ao longo de todo o meu percurso académico. À Professora Joana Maia Dias por todas as críticas construtivas que me permitiram o enriquecimento deste trabalho. À Doutora Mafalda Oliveira pela disponibilidade de transmissão de conhecimento. À Engenheira Célia Ferreira por todo o auxílio prestado.

Agradeço às empresas Megasa, Somincor e Geosin pelo fornecimento de amostras que permitiram o desenvolvimento desta dissertação. Este trabalho teve o apoio dos projetos UIDP/04028/2020 – Centro de Investigação em Recursos Naturais e Ambiente (CERENA) e UIDB/00511/2020 - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia – LEPABE, financiados por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC).

Para os meus pais, Lucília e Manuel, o meu sincero agradecimento por toda a dedicação, empenho e paciência demonstrada ao longo de toda a minha vida. Obrigada por me incentivarem na concretização dos meus objetivos.

Um especial agradecimento ao meu namorado, João, que nunca me deixou desistir. Por ter sido um companheiro presente na minha ausência. Por estar sempre disponível para me ouvir e aconselhar. Agradeço às minhas amigas de infância, Diana e Jéssica, que não me recordo da minha existência sem vocês. Às minhas grandes amigas Beatriz, Carolina, Mariana, Rita e Solange, um grande obrigado por todos os momentos juntas. Obrigada Patrícia por toda a força que me deste quando a ansiedade apertava. Um obrigada a todas vós por poder contar convosco nos piores e melhores momentos.

Agradeço a todos que me acompanharam no meu percurso académico, em especial, aos meus colegas e agora amigos Paula Rita e Rúben Fernandes por ao longo destes anos me ouvirem frequentemente a lamentar.

Obrigada a todos que direta ou indiretamente contribuíram para o fecho de mais uma etapa.

Índice

1. Introdução	11
1.1 Enquadramento	11
1.2 Objetivos	12
1.3 Estrutura	12
2. Estado da arte	13
2.1 Processos industriais de produção de aço	13
2.2 Escórias de aço	14
2.2.1 Composição química	14
2.2.2 Composição mineralógica	16
2.2.3 Características físicas	17
2.2.4 Reciclagem interna e externa da escória	19
2.3 SN Maia	21
2.3.1 Produção de aço	21
2.3.2 Escórias	22
2.4 Drenados mineiros ácidos (<i>Acid Mine Drainage</i> – AMD)	23
2.4.1 Mecanismos de produção	23
2.4.2 Fatores que influenciam a geração de AMD	25
2.4.3 Precipitação de metais	28
2.4.4 Tecnologias de tratamento de drenados ácidos	33
2.4.4.1 Sistemas de tratamento ativos	34
2.4.4.2 Sistemas de tratamento passivos	36
2.4.5 Drenados da Mina de Neves – Corvo (Somincor)	38
2.5 Tratamento de drenados mineiros ácidos utilizando escórias da siderurgia	41
3. Materiais e métodos	43
3.1 Amostragem	43
3.2 Caracterização de amostras – escórias	45

3.2.1	Análise granulométrica	45
3.2.2	Determinação do pH	46
3.2.3	Determinação do CaO livre equivalente – método etilenoglicol	46
3.2.4	Determinação da quantidade de enxofre	47
3.2.5	Determinação da capacidade de neutralização	48
3.2.5.1	Ensaio preliminar	48
3.2.5.2	Teste da capacidade de neutralização.....	48
3.3	Caracterização de amostras - drenados	48
3.3.1	Condutividade, pH, TDS, temperatura e potencial redox	48
3.3.2	Determinação da carência bioquímica em oxigénio (CBO)	49
3.4	Ensaio de lixiviação <i>batch</i>	50
3.5	Ensaio em coluna	50
4.	Resultados e discussão	53
4.1	Caracterização de amostras – escórias	53
4.1.1	Caracterização inicial das amostras de drenados	53
4.1.2	Análise granulométrica.....	54
4.1.3	Determinação do pH	54
4.1.4	Determinação da cal livre – método do etilenoglicol	54
4.1.5	Determinação da quantidade de enxofre	55
4.1.6	Determinação da capacidade de neutralização	55
4.1.7	Carência bioquímica em oxigénio (CBO)	57
4.1.8	Ensaio de lixiviação <i>batch</i>	58
4.1.8.1	Dosagem 200 g/L - análise da evolução do pH, condutividade e potencial redox	58
4.1.8.2	Dosagem 40 g/L - análise da evolução do pH, condutividade e potencial redox	60

4.1.8.3	Comparação das dosagens de 200 g/L e 40 g/L de escórias no tratamento de AMD - análise da evolução do pH, condutividade e potencial redox	62
4.1.8.4	Dosagem 200 g/L – composição química das fases sólida e líquida	63
4.1.8.5	Dosagem 40 g/L – análise química da fase sólida e líquida	65
4.1.8.6	Comparação das dosagens de 200 g/L e 40 g/L – análise química da fase sólida e líquida.....	67
4.1.8.7	Comparação das dosagens de 200 g/L e 40 g/L – diagramas Eh – pH....	69
4.1.9	Ensaio em coluna	71
5.	Considerações Finais	75
5.1	Conclusão	75
5.2	Perspetivas futuras	76
	Referências Bibliográficas	78
	Anexos	83
	Anexo A.: Dosagem 200 g/L – composição química das fases sólida e líquida	83
	Anexo B.: Dosagem 40 g/L – composição química das fases sólida e líquida	83
	Anexo C.: Ensaio em coluna E1 e E2 - composição química - fase líquida.....	84

Lista de figuras

Figura 1 – Solubilidade de diferentes hidróxidos metais baseado no cálculo do equilíbrio químico utilizando o software MINEQL ⁺ . Condições de simulação: T=25°C, [CI] _i = 10 ⁻² M e [metal] _i = 10 ⁻³ M (Blais et al., 2008)	29
Figura 2 - Diagrama EH-pH do Sistema Cu-O-H. Concentração total do [Cu] = 10 ⁻¹⁰ mol/kg, 298,15 K (25° C), 105 Pa (Takeno, 2005)	30
Figura 3 - Diagrama EH-pH do Sistema Fe-O-H. Concentração total do Fe = 10 ⁻¹⁰ mol/kg, 298,15 K (25° C), 105 Pa (Takeno, 2005)	31
Figura 4 - Diagrama EH-pH do Sistema Zn-O-H. Concentração total do Zn = 10 ⁻¹⁰ mol/kg, 298,15 K (25° C), 105 Pa (Takeno, 2005)	32
Figura 5 - Diagrama EH-pH do Sistema Mn-O-H. Concentração total do Mn = 10 ⁻¹⁰ mol/kg, 298,15 K (25° C), 105 Pa (Takeno, 2005)	33
Figura 6 – Instalação de tratamento convencional para o tratamento de AMD (Saha & Sinha, 2018) – Adaptado	35
Figura 7 - Esquema de tratamento de águas fluviais (Oliveira, 2021)	40
Figura 8- Localização das amostras de drenados. Imagem satélite proveniente da aplicação Google Maps. Escala 1:50000. INA2.1480-05 (37,563431,-7,927224), Vala perimetral MD (37,560031,-7,924180), CAC (37,555607, -7,936550) e Escombreira (37,571606,-7,962554).....	44
Figura 9 - Quadro – resumo dos ensaios realizados	44
Figura 10 - Curva granulométrica da amostra de escórias	54
Figura 11 - Ensaio preliminar de neutralização da escória e da cal	56
Figura 12 - Carência bioquímica em oxigénio (CBO).....	58
Figura 13 - Ensaio de lixiviação batch - 200g/L - pH e Eh	59
Figura 14 – Ensaio de lixiviação em batch – 200 g/L – condutividade elétrica: à esquerda Ensaio 1 e à direita Ensaio 2	60
Figura 15 - Ensaio de lixiviação batch - 40g/L - pH e Eh.....	61
Figura 16 - Ensaio de lixiviação em batch – 40 g/L – condutividade elétrica.....	61
Figura 17 - Ensaio de lixiviação batch – 200 g/L e 40g/L - pH e Eh	62
Figura 18 - Ensaio de lixiviação batch – 200 g/L e 40g/L – condutividade elétrica	63
Figura 19 - Ensaio de lixiviação em batch – 200 g/L – análise química da fase sólida	64
Figura 20 - Ensaio de lixiviação em batch – 200 g/L – análise química da fase líquida	65

Figura 21 - Ensaio de lixiviação em batch – 40 g/L – análise química da fase sólida ..	66
Figura 22 - Ensaio de lixiviação em batch – 40 g/L – análise química da fase líquida .	67
Figura 23 - Ensaio de lixiviação em batch – 200 g/L e 40 g/L – análise química da fase líquida	68
Figura 24 - Ensaio de lixiviação em batch – 200 g/L e 40 g/L – análise química da fase sólida	68
Figura 25 – Diagrama EH-pH do Sistema metal-O-H. Concentração total do [metal] = 10^{-10} mol/kg, 298,15 K (25° C), 105 Pa– dosagens 200 g/L e 40 g/L – Adaptado (Takeno, 2005)	70
Figura 26 - Ensaio em coluna E1 e E2 - pH	72
Figura 27 - Ensaio em coluna E1 e E2 – condutividade elétrica.....	72
Figura 28 - Ensaio em coluna E1 e E2 - composição química - fase líquida	73

Lista de tabelas

Tabela 1 - Ensaio de lixiviação em coluna – configurações e dosagens	51
Tabela 2 - Caracterização inicial das amostras de drenados (pH, condutividade elétrica, TDS e T)	53
Tabela 3 - Resultados do ensaio da determinação da cal livre equivalente pelo método do etilenoglicol.....	55
Tabela 4 – Teste da capacidade de neutralização da escória e da cal	57

Abreviaturas, siglas e símbolos

Lista de abreviaturas e siglas

AAS	<i>Atomic absorption spectroscopy</i> (Espectrometria de Absorção Atómica)
Ab100	Albite
Ab30	Labradorite
AMD	<i>Acid Mine Drainage</i> (Drenados Mineiros Ácidos)
AOD	<i>Argon Oxygen Decarburization</i>
BAC	Barragens de Águas Contaminadas
BEL	Barragem de Emergência das Lavarias
BOF	<i>Basic Oxygen Furnace</i>
CAC	Canal de Águas Contaminadas
CBO	Carência bioquímica em oxigénio
EAf	<i>Electric Arc Furnace</i> (Forno de Arco Elétrico)
ETAI	Estação de Tratamento de Águas Industriais
ETAM	Estação de Tratamento de Água da Mina
FRX	Fluorescência de Raio-X
INA	Indicadores do Nível de Água
IRCL	Instalação de Resíduos do Cerro do Lobo
LMF	<i>Ladle Metallurgy Furnace</i> (Forno de Panela)
PEZ	Projeto de Expansão do Zinco
OFL	<i>Overflow</i> (leitura acima do limite de deteção do equipamento de medida)
T	Temperatura
TAI	Tanque de Águas Industriais
TDS	<i>Total Dissolved Solids</i> (Sólidos Dissolvidos Totais)
RCM	Reservatório do Cerro da Mina

Lista de símbolos

mg/g	Miligrama por grama
mg/L	Miligrama por litro
mV	Milivolt
$\mu\text{S/cm}$	Micro-Siemens por centímetro

1. Introdução

1.1 Enquadramento

A atividade mineira representa um papel muito importante no desenvolvimento da história humana desde o período Neolítico. No entanto, este desenvolvimento foi sempre acompanhado por conflitos sociais relacionados com geo-recursos. Apesar da indústria mineira desde o século XVII ter uma contribuição importantíssima para a economia e tecnologia, o seu desenvolvimento está, atualmente, a enfrentar graves dificuldades, uma vez que os seus aspetos negativos têm tomado mais ênfase num mundo globalizado, afetando assim a obtenção de licenças para o desenvolvimento de novos projetos (Dold, 2017). Os drenados mineiros ácidos (*Acid Mine Drainage* – AMD) são um dos principais problemas associados à indústria mineira, durante e/ou após a atividade industrial. No SW Europeu, os maiores problemas associados aos AMD encontram-se na Faixa Piritosa Ibérica (*Iberian Pyrite Belt* – IPB) na qual, as condições climáticas, geologia e histórico de atividade mineira têm promovido um cenário onde inúmeros reservatórios de água apresentam sinais de contaminação de AMD (Valente et al., 2015). Atualmente, existem diversas soluções possíveis para o tratamento dos AMD, tais como o controlo de pH através da neutralização dos drenados e lagoas aeróbias e anaeróbias. No entanto, estes métodos são frequentemente dispendiosos devido aos custos associados à sua implementação e manutenção (Matsumoto et al., 2018).

O acréscimo da produção de aço no mundo tem vindo a gerar uma grande quantidade de produção de escórias, as quais, se não forem devidamente valorizadas, resultam no aumento da quantidade de resíduos a serem tratados e depositados em aterro (Adegoloye et al., 2016). A quantidade de escória branca resultante do processo de aciaria é muito variável, encontrando-se na literatura valores entre 10 e 110 kg por cada tonelada de aço produzido (Carneiro, 2021; Vaverka & Sakurai, 2014). Devido à regulamentação europeia mais rigorosa e aos custos de eliminação cada vez mais elevados, as indústrias têm intensificado os seus esforços no sentido de melhorar a taxa de reciclagem dos seus subprodutos e resíduos (Branca et al., 2020). Desta forma, diversos estudos têm vindo a ser desenvolvidos com o intuito de reaproveitar e valorizar estas escórias da aciaria, nomeadamente na engenharia civil, na agricultura ou na

indústria mineira (Graffitti, 2002). Com o objetivo de minimizar o custo associado aos agentes neutralizantes, a escória poderá então surgir no tratamento dos AMD como substituto da cal e da dolomite, sendo este o âmbito desta dissertação.

1.2 Objetivos

A presente dissertação encontra-se focada na avaliação da viabilidade da utilização de escórias brancas provenientes da aciaria no tratamento de AMD, as quais, quando assumindo a natureza de resíduo, se não devidamente tratadas, poderão originar diversos problemas ambientais devido, nomeadamente, à destruição de ecossistemas, à sua toxicidade para os microrganismos aquáticos, corrosão de infraestruturas e contaminação de águas. Numa fase inicial foram realizados ensaios a fim de caracterizar física e quimicamente os materiais utilizados, seguindo-se ensaios em *batch* e ensaios em coluna, de forma a avaliar a utilização da escória no tratamento de drenados mineiros ácidos.

1.3 Estrutura

A dissertação encontra-se organizada em cinco capítulos. No primeiro capítulo é realizado o enquadramento do tema, assim como os principais objetivos e estrutura do trabalho.

No segundo capítulo é feita uma pequena revisão bibliográfica, na qual são abordados temas importantes que ajudam à interpretação e compreensão dos resultados, nomeadamente, os processos de produção de aço, as principais características das escórias da aciaria elétrica, os mecanismos de produção de drenados mineiros ácidos e fatores contribuintes, assim como os mecanismos de tratamento passivos e ativos de AMD.

No terceiro capítulo são referenciados os materiais e metodologia utilizada para a caracterização física e química da escória e dos AMD, ensaios de lixiviação *batch* e ensaios em coluna.

No capítulo quarto são apresentados, interpretados e discutidos os resultados dos ensaios mencionados no terceiro capítulo.

No quinto e último capítulo apresentam-se as conclusões com base nos resultados obtidos anteriormente, assim como a necessidade da realização de trabalhos futuros.

2. Estado da arte

2.1 Processos industriais de produção de aço

A tecnologia moderna implementada na produção de aço recorre à utilização de fornos básicos de oxigénio (*BOF* - Basic Oxygen Furnace) e fornos de arco elétrico (*EAF* – *Electric Arc Furnace*), seguindo a afinação do aço em fornos de panela (*LMF* – *Ladle Metallurgy Furnace*). Outros processos de afinação, tal como o de descarbonização oxigénio argon (*AOD* - *Argon Oxygen Decarburization*) podem seguir-se aos anteriores, dependendo do tipo de aço que se pretende produzir. De notar que todos estes processos variam não só no modo de funcionamento, mas também no material utilizado como alimentação, assim como nos agentes adicionados (Brand & Fanijo, 2020; Masindi et al., 2021).

O processo do BOF inicia-se com a fusão do metal em alto – forno, onde ocorre a adição do minério de ferro, do coque (derivado da hulha) e o calcário ou dolomite na parte superior do forno, enquanto que o ar pré-aquecido é introduzido pelo fundo. A injeção de ar inflama o coque, o qual reage formando monóxido de carbono (CO) que, por sua vez reduz o óxido de ferro a ferro elementar. Ao mesmo tempo, o calcário ou dolomite reage para formar CO₂ e CaO, sendo este último utilizado para remover os silicatos do ferro (Simmons et al., 2002). O ferro fundido e o respetivo fundente (cal e calcário dolomítico), juntamente com as sucatas ferrosas, as quais permitem manter a temperatura do forno, são posteriormente adicionados ao BOF (Shi, 2004). Tipicamente, a carga destes fornos consiste em, aproximadamente, 10 a 20 % de sucata ferrosa e 80 a 90% de ferro fundido. (Yildirim & Prezzi, 2011). De seguida, o oxigénio com uma pureza de 99% é injetado de forma a criar calor, derreter a sucata e oxidar as impurezas, entre as quais o monóxido de carbono, silício, manganês, fósforo e ferro, que, quando

combinado com a cal e cal dolomítica formam as escórias, as quais flutuam até ao topo do aço fundido (Shi, 2004).

Ao contrário dos BOF, o EAF não utiliza metal fundido proveniente do alto – forno, iniciando o processo recorrendo a sucata ou aço reciclado (Brand & Fanijs, 2020). Estes fornos encontram-se equipados com um arco elétrico constituído por elétrodos de grafite que penetram a carga, permitindo que esta seja fundida (Simmons et al., 2002). O CaO, é introduzido na alimentação juntamente com a sucata ou à posteriori durante a fusão do metal. Durante o período de refinação, o oxigénio é adicionado de forma a produzir calor adicional e reagir com as impurezas (Yildirim & Prezzi, 2011). Nesta fase ocorre a oxidação do fósforo, silício, manganês, carbono e outros materiais constituintes das escórias que flutuam sobre o metal fundido (Simmons et al., 2002).

O LMF é considerado um processo secundário na produção de aços de alta qualidade, sendo por isso considerado um processo de afinação após o BOF e o EAF (Brand & Fanijs, 2020). Este processo de refinação tem como principais funções a dessulfurização, desgaseificação de oxigénio, azoto e hidrogénio e remoção de impurezas. O LMF, cujo processo é semelhante ao EAF, permite a redução da concentração dos sulfuretos a valores inferiores a 0,0002% graças à adição de agentes, tais como Ca, Mg, CaSi e CaC₂, que promovem a dessulfurização. Durante o processo de desoxidação, graças à adição de silício e alumínio, ocorre a formação de sílica (SiO₂) e alumina (Al₂O₃) (Yildirim & Prezzi, 2011).

2.2 Escórias de aço

2.2.1 Composição química

A escória é um subproduto, predominantemente constituído por silicatos e óxidos, resultante dos processos inerentes à produção de aço (Piatak et al., 2015). Devido à variabilidade existente entre os diferentes processos e às alterações sofridas ao longo destes, as escórias resultantes da produção de aço apresentam mudanças na sua composição química e mineralógica (Brand & Fanijs, 2020). As escórias são constituídas essencialmente por CaO (cal livre), Al₂O₃ (alumina), FeO, SiO₂ (sílica), MgO e MnO (Guo et al., 2018). Em média, a composição dos produtos anteriores varia entre 15 a 36 %

para a CaO, 2 a 14% para a Al_2O_3 , 7 a 9 % para a MgO e, aproximadamente, 23% para o FeO, 17% para SiO_2 e 4% para o MnO (Piatak et al., 2015).

A composição das escórias resultantes do BOF e do EAF são bastante semelhantes, sendo que, devido ao modo de produção, estas dependem fundamentalmente das propriedades químicas do aço reciclado e da sucata adicionada (Oluwasola et al., 2014). Por outro lado, as escórias provenientes do forno de panela resultam de um processo de afinação no qual são adicionadas ligas de forma a produzir o aço com as características desejadas. Por esta razão, os constituintes desta escória diferem das anteriores (Yildirim & Prezzi, 2011).

As escórias provenientes do BOF apresentam grande quantidade óxidos de Si, Mn e P, contendo igualmente silicatos de Ca e óxidos de Al, Fe, Ca e Mg (Simmons et al., 2002). Quando analisamos a percentagem de óxido de ferro na forma de FeO e Fe_2O_3 , isto é a quantidade de ferro oxidado que não foi possível de recuperar no aço, este valor é de, aproximadamente, 35% (Yildirim & Prezzi, 2011). A relação CaO/ SiO_2 , comumente utilizada para caracterizar a basicidade da escória, varia entre 2,5 – 4,0 e a % de cal livre corresponde a 7% (Simmons et al., 2002).

Apesar de a sua composição ser semelhante às escórias do BOF, uma vez que os processos de EAF recorrem essencialmente a sucatas, a sua composição é bastante variável (Yildirim & Prezzi, 2011). Comparativamente com as escórias do BOF, estas apresentam menor basicidade e maiores concentrações de FeO e P_2O_5 (Simmons et al., 2002). Na sua composição podem apresentar valores entre 3,3 a 30% de FeO, 23 a 60% de CaO, 8-32,2% de SiO_2 e 2 a 18% de Al_2O_3 (Oluwasola et al., 2014)

As escórias provenientes do LMF apresentam uma composição bastante diferente das anteriores (Shi, 2004). Estas são constituídas essencialmente por óxidos de cálcio, sílica e óxidos de magnésio (Serjun et al., 2013). Apresentam baixas quantidades de óxidos de ferro (FeO) e, dado que alguns processos recorrem ao alumínio para a refinar o aço, podem evidenciar elevadas quantidades de alumina (Al_2O_3) (Shi, 2004). Na sua constituição é igualmente exibida a presença de óxidos de Fe, Ti, Mn, Cr, P, Na e K em

menores quantidades (Serjun et al., 2013). A relação CaO/SiO_2 encontra-se em torno de 2 (Shi, 2002).

Na SN Maia o sistema usado na produção do aço é a utilização de forno elétrico, seguida de uma etapa de afinação no forno de panela. Deste processo resultam dois produtos principais, a escória negra e a escória branca. Um subproduto é um produto secundário derivado de um processo de produção que tem valor comercial e pode ser útil para nova utilização (APA 2021 *apud* (Carneiro, 2021)). A escória branca é já considerada um subproduto, no entanto a sua valorização e comercialização não tem um impacto significativo, quando comparada com a da escória negra (Yamini 2004 *apud* (Carneiro, 2021)). A escória negra já é considerada como um produto valorizado e certificado chamado ASIC (Carneiro, 2021).

2.2.2 Composição mineralógica

A composição mineralógica das escórias é dependente da sua composição química, assim como da velocidade de arrefecimento e do forno utilizado. Estes fatores influenciam o grau de cristalinidade, o tamanho das partículas e o teor de CaO livre, contribuindo assim para uma grande variedade mineralógica entre as escórias (Brand & Fanijo, 2020). As principais fases minerais comumente encontradas nas escórias são a merwinite ($3\text{CaO}, \text{Mg}, 2\text{SiO}_2$), a olivina ($2 \text{MgO}, 2\text{FeO}, \text{SiO}_2$), a larnite ($2\text{CaO}, \text{SiO}_2$), o silicato tricálcico ($3\text{CaO}, \text{SiO}_2$), a calcite ($\text{Ca}(\text{CO}_3)$), o tetra-cálcio aluminoferrite ($4\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$), o di-cálcio ferrite ($2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{C}_2\text{F}$), a CaO livre e as fases RO (soluções sólidas de CaO-FeO-MnO-MgO) (Brand & Fanijo, 2020; Scott & Penn, 2021; Shi, 2004; Yildirim & Prezzi, 2011). As escórias BOF e EAF apresentam ambas elevadas quantidades de óxidos de ferro, tipicamente encontrando-se soluções sólidas de FeO (wustite) como fase principal. Por outro lado, as escórias LMF contêm baixas quantidades de FeO , observando-se como fase principal os polimorfos de C_2S (Yildirim & Prezzi, 2011).

2.2.3 Características físicas

A densidade da escória varia entre, aproximadamente, 3,1 e 3,6 g/cm³ (Bing et al., 2019). Devido à presença de fases mineralogicamente instáveis, nomeadamente o CaO e o MgO, as quais contribuem para a expansão volumétrica após hidratação, as escórias podem apresentar também instabilidade volumétrica. Na presença de água, ocorre a rápida hidratação do CaO livre que forma portlandite (Ca (OH)₂) (Yildirim & Prezzi, 2011). Ao contrário do CaO, o MgO hidrata a uma taxa bastante menor, causando mudanças de volume significativas ao fim de meses ou anos. Dado que o volume dos hidratos e carbonatos é o dobro do volume dos óxidos, as reações provocadas pela hidratação, assim como carbonatação, podem levar à ocorrência de um aumento de volume das escórias em 100%. A presença de C₂S, principal mineral constituinte das escórias resultantes do LMF, para além da expansão volumétrica, provoca igualmente a desintegração da escória a um pó fino (Serjun et al., 2013; Yildirim & Prezzi, 2011). Verifica-se igualmente que, uma vez que a cal se encontra incorporada no interior da escória, a superfície da escória reage com a água e com o ar formando rapidamente uma camada fina e dura (Guo et al., 2018).

Atendendo a que as escórias possuem uma quantidade significativa de cal livre na sua composição, sendo que esta pode levar à degradação das suas propriedades devido à expansão volumétrica, é relevante a determinação de cal livre existente na sua constituição. A cal livre encontra-se diretamente relacionada com a relação CaO/SiO₂, sendo que esta aumenta com o aumento da mesma (Reddy et al., 2006). A determinação dos óxidos e hidróxidos de cálcio livres (CaO + Ca(OH)₂), designados por CaO equivalente é normalmente realizada através do método de extração com etilenoglicol, o qual não é um método direto uma vez que não distingue a forma química do cálcio (Vaverka & Sakurai, 2014). Este método pode ser complementado com uma análise termogravimétrica, a qual permite a diferenciação dos teores de CaO e Ca(OH)₂. Assim, considerando as reações de desidratação a 450°C do Ca(OH)₂ (1) e descarbonatação a 700-800°C do CaCO₃ (2) são calculadas as quantidades de Ca(OH)₂ e CaCO₃ através de balanços de massas e, posteriormente, é deduzido o teor de CaO considerando o resultado obtido pelo método do etilenoglicol (Belhadj et al., 2012).



O CaO livre toma valores entre 7-13%, 0,9 – 3,4% e 1,2 – 1,4% para as escórias provenientes dos processos BOF, LMF e EAF, respetivamente (Li et al., 2020; Reddy et al., 2006). No caso do MgO, para além de frequentemente se encontrar preso em soluções sólidas (silicatos e óxidos ricos em ferro e manganês), estando raramente livre, alguns autores defendem que até ao momento não existe um método rápido e fiável para a determinação do seu teor (Graffitti, 2002).

As propriedades cimentícias e a reatividade das escórias podem se avaliadas através da sua basicidade/alcalinidade, definida de várias formas por diferentes autores (equações 3, 4, 5 e 6). Assim, quando M_b excede o valor 1 a escória é considerada básica. Por outro lado, quando M é superior a 1,8, as escórias deverão ser consideradas um material cementício. No caso das escórias LMF o valor da basicidade é de, aproximadamente 2, 1,5, 0,45 - 2,4 utilizando as equações de V , M_b e B , respetivamente. (Serjun et al., 2013).

$$V = w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2) \quad (3)$$

$$B = w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2) \quad (4)$$

$$M = w(\text{CaO})/[w(\text{SiO}_2) + w(\text{P}_2\text{O}_5)] \quad (5)$$

$$M_b = w(\text{CaO} + \text{MgO})/w(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) \quad (6)$$

Sendo V , B , M e M_b as diferentes nomenclaturas utilizadas pelos autores para a definição de basicidade. Segundo Bing et al., as escórias provenientes do BOF, apresentam uma basicidade entre 3,1 e 3,5 e, segundo Adegoloye et al., este valor é de, aproximadamente 1,3 para as EAF.

A capacidade de neutralização das escórias é baseada na quantidade de minerais neutralizantes presentes. Desta forma, muitas das fases cristalinas das escórias, como são exemplo os silicatos, carbonatos e óxidos de cálcio, possuem potenciais de neutralização positivos, os quais superam os potenciais de geração de ácido dos sulfatos que poderão existir (Piatak et al., 2015).

2.2.4 Reciclagem interna e externa da escória

Uma vez que o consumo de aço é proporcional à produção das escórias, o recente aumento do consumo de aço levou ao aumento da produção de escória o que, graças às crescentes preocupações ambientais, contribuiu para o desenvolvimento de métodos para a reutilização da escória, a qual pode ser reciclada interna ou externamente (Oluwasola et al., 2014). De acordo com Guo et al. (2018), as partículas de escória com diâmetro superior a 25,4 mm possuem um elevado conteúdo metálico podendo ser reintroduzidas no processo como sucata. De notar que, quanto mais fino o material, maior a taxa de reciclagem do material magnético, assim como o custo de reciclagem. No entanto, para partículas inferiores a 12,5 mm, a sua utilização é dificultada devido à quantidade de impurezas (Guo et al., 2018).

A reciclagem interna corresponde ao aproveitamento da escória dentro do processo com o objetivo de recuperar metais, aumentar a eficiência de algumas etapas e reduzir o consumo energético. Um dos metais que pode ser recuperado é o Fe devido ao seu teor na escória, sendo que para tal, inicialmente é realizada uma separação magnética de forma a recuperar o metal, o qual segue para a fundição. Para além do ferro cuja recuperação poderá chegar a 8%, outros metais como o Mn, Cr e V poderão ser igualmente recuperados (Graffitti, 2002). As escórias possuem óxidos de cálcio, ferro e magnésio, os quais podem ser utilizados como fluxo nos processos de sinterização, isto é, em processos nos quais ocorre a aglomeração e compactação de partículas muito pequenas. Esta reutilização da escória possibilita a redução do consumo de dolomite ou cal, reduz a absorção térmica da decomposição do carbonato na sinterização, assim como o combustível utilizado neste processo (Bing et al., 2019).

A reciclagem externa, por sua vez, possui uma vasta gama de aplicações, sendo que grande parte da literatura remete para a sua utilização em aplicações de engenharia civil como base e sub-base de estradas, produção de cimento e na agricultura (Guo et al., 2018).

As escórias possuem uma superfície áspera, elevada densidade, uma boa resistência à abrasão e formam uma combinação firme com o asfalto, apresentando por isso características para que possam ser utilizadas na construção de estradas (Bing et al.,

2019). Para além disso, as escórias poderão ser reutilizadas como sub-base graças à boa fricção interna, capacidade de drenagem e boa compactação (Oluwasola et al., 2014). A utilização das escórias na produção de cimento (como agregado ou matéria – prima) ocorre essencialmente graças ao facto de a sua constituição ser semelhante à do cimento. No entanto, devido à variabilidade das suas propriedades físico-químicas a utilização das escórias poderá ficar condicionada (Bing et al., 2019). Para além da variabilidade das propriedades físico-químicas, grande parte dos autores cita a instabilidade volumétrica da escória como principal limitação para o seu reaproveitamento, a qual é o resultado das reações de hidratação, decomposição ou transformação estrutural (Graffitti, 2002). Para além da instabilidade volumétrica, um outro desafio para a utilização das escórias na construção de estradas é a ocorrência da formação de tufa, a qual corresponde a uma forma do carbonato de cálcio que obstrói os sistemas de drenagem, acelerando a degradação do pavimento. Este composto resulta das reações ocorrentes entre a cal livre e a água, formando hidróxido de cálcio que, por sua vez, ao reagir com o ácido carbónico resultante do tráfego automóvel, forma bicarbonato de cálcio ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$). Após a evaporação da água, a qual contém o bicarbonato de cálcio, e, posteriormente, do dióxido de carbono, dá-se a deposição do carbonado de cálcio, resultando na formação da tufa (Rohde, 2002).

A utilização das escórias na preparação de produtos cerâmicos e vitrocerâmicas resulta do facto de estas poderem apresentar na sua composição CaO , Al_2O_3 , SiO_2 e MgO (Bing et al., 2019). Na agricultura, a escória é utilizada essencialmente como fertilizante e modificador do solo (Guo et al., 2018). As escórias poderão incluir na sua composição silício, cálcio, fósforo e outros elementos, os quais são necessários para o crescimento das plantas (Bing et al., 2019). O teor de silicatos solúveis e a reatividade das escórias aumenta a mobilidade do fósforo no solo e, conseqüentemente, a eficiência dos fertilizantes de fósforo. No entanto, é necessário considerar a possibilidade da libertação de elementos tóxicos, tais como Cr, V e As. Apesar de a escória não ser considerada um resíduo perigoso dever-se-á ter em atenção a utilização de escórias contendo V, predominantemente encontrado no estado de oxidação 4^+ , o qual, após lixiviação, oxida para a sua forma pentavalente, a qual é considerada a mais tóxica (Guo et al., 2018). Graças à presença de cálcio e magnésio, as escórias poderão igualmente ser utilizadas como reguladoras do pH do solo. As escórias, para além de possuírem elevada

densidade, possuem igualmente elevada superfície específica, uma velocidade de sedimentação alta e substâncias alcalinas que possuem a capacidade de remover iões metais pesados, podendo por isso ser utilizadas para fins de proteção e regeneração ambientais (Bing et al., 2019).

Com o objetivo de mitigar as limitações anteriormente mencionadas, as escórias poderão ser submetidas a procedimentos que permitam a sua estabilização, os quais incluem métodos de desgaste natural, envelhecimento acelerado e tratamentos químicos (Guo et al., 2018).

2.3 SN Maia

2.3.1 Produção de aço

A SN Maia divide-se em dois setores produtivos: a aciaria e a laminagem (APA, 2017). No primeiro setor produtivo, ocorre a produção dos billetes, os quais podem ser vendidos para siderurgias de pequena dimensão que não tenham capacidade de produção. Por outro dado, no processo de laminagem, os billetes anteriormente produzidos são utilizados na produção de aço nervurado (Brites, 2016). De notar que, no âmbito desta dissertação, será apenas descrito o processo da aciaria uma vez que é através do mesmo que são obtidas as escórias utilizadas no desenvolvimento deste trabalho.

Na aciaria ocorre a receção e armazenamento de matérias-primas, as quais correspondem à sucata industrial, média e pré-reduzidos (HBI) que são inspecionadas visualmente de forma a determinar a quantidade de aditivos e corretores a adicionar *a posteriori* (Brites, 2016). As sucatas são posteriormente movimentadas em “cestos” metálicos através de pontes rolantes. Os cestos são abertos na parte inferior, permitindo que a matéria-prima seja depositada no forno (APA, 2017). A colocação da sucata nos cestos deverá ser realizada de acordo com o tamanho e a densidade da mesma, tendo em consideração a redução dos espaços vazios. Esta organização tem como objetivo formar rapidamente um pé de banho, garantindo a proteção das paredes e da abóbada da ação irradiante do arco elétrico, assim como a proteção dos próprios elétrodos e assegurar o processo de injeção de oxigénio. De notar que, ainda antes do carregamento do forno elétrico, o qual se encontra dimensionado para 120 ton de aço líquido, são

adicionadas 1 ton de cal dolomítica e 0,7 ton de cal. Posteriormente ao carregamento, ocorre a fusão da matéria – prima e, após a formação do banho fundido, é injetado oxigénio com o objetivo de reagir com o ferro, enxofre, carbono, fósforo, manganês, silício e alumínio (Marinho, 2000). Desta forma, a escória formada sobre o material fundido é constituída pelos óxidos resultantes das reações com o oxigénio, assim como impurezas. Esta possibilita o aumento da eficiência do processo de fusão, assim como a proteção do forno (Brites, 2016). Após a obtenção de um banho plano, é retirada uma amostra, à qual é realizada uma análise química e espectrométrica com o objetivo da determinação da quantidade de oxigénio a ser introduzido, assim como a preparação da mistura de ligas a adicionar no forno de panela (Marinho, 2000).

A afinação do aço ocorre no forno de panela, tendo em conta a quantidade de oxigénio e a mistura de ligas resultante da análise da amostra do forno elétrico. De forma a cumprir com as especificações do produto final, isto é, a composição química, são introduzidos elementos e ligas metálicas (APA, 2017). O processo de afinação tem como objetivo a remoção do fósforo, enxofre, silício, alumínio, manganês e carbono. No entanto, as condições de remoção do fósforo são opostas às que promovem a remoção do enxofre. Uma vez que a retenção do fósforo depende da temperatura, da basicidade e da quantidade de FeO, a escória não é removida na totalidade entre os vazamentos, permitindo a injeção de oxigénio a baixas temperaturas e o elevado teor de FeO do vazamento anterior. A remoção do enxofre ocorre durante a fase redutora da produção de aço quando os níveis de oxidação são baixos (Marinho, 2000).

Após a obtenção da composição desejada do aço, a panela é transportada através de uma ponte hidráulica para um torniquete hidráulico, permitindo a realização do vazamento contínuo. Assim, o aço é vazado em lingoteiras de dimensão correspondente à secção do bilete a produzir, permitindo a sua solidificação (APA, 2017).

2.3.2 Escórias

A escórias apresentam um papel fundamental na produção de aço, nomeadamente a incorporação dos contaminantes na sua constituição, permitindo a obtenção de aços com a composição química desejada.

A SN Maia processa as escórias resultantes do forno elétrico através da sua colocação num fosso onde ocorre o seu arrefecimento parcial numa zona impermeabilizada com recolha de água, sendo, posteriormente, transferida para umas baias de hidratação. De seguida, esta escória inerte (escória negra) é crivada com o objetivo da seleção das frações granulométricas adequadas a futuras aplicações como material de construção, e as partículas metálicas são eliminadas e reinseridas no processo. Após este processo, as escórias, agora designadas como Agregado Siderúrgico Inerte para a Construção (ASIC) são armazenadas para futura expedição como produto de construção (APA, 2017).

A escória branca é um subproduto gerado durante o processo de afinação de aço, que pode ter um relevante potencial de valorização. No entanto, a valorização deste tipo de escória é ainda limitada em comparação com outros resíduos produzidos nesta indústria, como a escória negra ou de alto forno (Carneiro, 2021).

A escórias poderão igualmente ser reintroduzidas no processo de fusão de aço dado que estas favorecem as reações químicas, reduzem o consumo de energia, protegem o material refratário no forno e reduzem o tempo de fusão (APA, 2017).

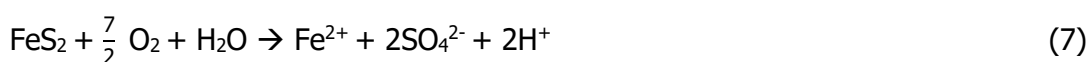
2.4 Drenados mineiros ácidos (*Acid Mine Drainage* – AMD)

2.4.1 Mecanismos de produção

Os minerais sulfurosos, tais como a pirite (FeS_2), calcopirite (CuFeS_2), galena (PbS) e esfalerite (ZnS), encontram-se estáveis sobre condições redutoras, no entanto, quando expostos ao oxigénio e à água, ou ainda graças à presença de microrganismos, ocorre a formação de drenados ácidos (Dold, 2017; Simate & Ndlovu, 2014). De notar que este processo ocorre naturalmente, porém, a atividade mineira acelera a cinética dos processos, expondo sulfuretos com áreas específicas elevadas a ambientes oxidantes. Assim, quando ocorre a influência das atividades mineiras neste processo, podemos designar o seu produto como drenados ácidos mineiros (*Acid Mine Drainage* - AMD) (Fiúza, 2015). A formação dos AMD é, portanto, extremamente complexa dado que a mesma envolve uma conjunto de reações químicas, biológicas e eletroquímicas, as quais variam de acordo com as condições do ambiente envolvente (Simate & Ndlovu, 2014).

A oxidação dos sulfuretos corresponde a uma série de reações, sendo que cada sulfureto possui uma cinética de oxidação e produção de protões (H^+) diferentes. Frequentemente, o processo de formação de AMD é exemplificado na bibliografia através da pirite (FeS_2), dado que este é o sulfureto mais comum, produzindo 4 moles de protões durante o processo de oxidação (Dold, 2017).

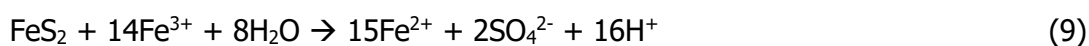
O primeiro passo ocorre com a presença do oxigénio, o qual reage diretamente com a pirite (FeS_2) formando o ião Fe^{2+} , sulfato (SO_4^{2-}) e hidrogénio (H^+), os quais induzem ao aumento do número total de sólidos dissolvidos e, caso não sejam neutralizados, induzem à diminuição do pH, tal como mostrado na equação 7 (Akcil & Koldas, 2006).



Caso o ambiente envolvente seja suficientemente oxidante, cuja condição depende da concentração de O_2 , do pH e da atividade bacteriana, grande parte do ferro ferroso (Fe^{2+}) irá oxidar para ferro férrico (Fe^{3+}) (Akcil & Koldas, 2006). Para valores de pH entre 2,3 e 3,5 parte do ferro férrico formado anteriormente precipita sobre a forma de $Fe(OH)_3$, sendo o remanescente responsável pela diminuição do pH – equação 8 (Simate & Ndlovu, 2014).



De notar que, tal como indicado na equação 9, no caso de o pH ser inferior a 2 os produtos da hidrólise férrica que não se encontram estáveis permanecem em solução sobre a forma de Fe^{3+} , os quais podem ser utilizados para oxidar pirite adicional e, posteriormente, serem reduzidos a iões ferrosos (Masindi et al., 2017; Simate & Ndlovu, 2014).



Apesar de o oxigénio ser considerado o oxidante primário, a oxidação da pirite através do ião férrico é 10 a 100 mais rápida do que a do oxigénio.

Assim, podemos considerar que a formação de AMD pode ocorrer, essencialmente, em três passos: (1) oxidação do sulfureto de ferro (a qual poderá aumentar graças à presença de ferro férrico); (2) oxidação do ferro ferroso; (3) Hidrólise e precipitação do ferro férrico e outros minerais (Simate & Ndlovu, 2014).

2.4.2 Fatores que influenciam a geração de AMD

A geração de AMD é influenciada por inúmeros fatores químicos, geológicos, hidrológicos e biológicos (Kleinmann, 2000), os quais poderemos agrupar em fatores primários, secundários e terciários (Fiúza, 2015).

Os fatores primários, encontram-se diretamente relacionados com a produção de ácido, incluem os minérios sob a forma de sulfuretos, o pH, a temperatura, o oxigénio, a atividade química do ião férrico, a área superficial de exposição, a energia de ativação química necessária para iniciar a geração de ácido e a atividade bacteriana (Akcil & Koldas, 2006). A água e o oxigénio são dois dos componentes necessários para a ocorrência de oxidação. Quando a concentração do oxigénio é inferior a 2 % a oxidação dos sulfuretos é extremamente reduzida. A água, por outro lado, para além de reagente, funciona igualmente como meio de transporte para os produtos das reações e para as bactérias envolvidas nos processos de oxidação. A atividade bacteriana existente no meio possui igualmente um papel fundamental, dado que esta é responsável pela catálise das reações de oxidação do processo. Desta forma, podem ser identificadas um conjunto de bactérias, tais como a *Acidithiobacillus ferrooxidans*, sendo que a sua adaptação depende do valor de pH, assim como de outras características químicas do ambiente, do solo e da água (Fiúza, 2015). A *Acidithiobacillus ferrooxidans* sobrevive numa escala de pH entre 0,8 – 7,0 e em temperaturas entre 15 – 40°C, permitindo que a oxidação da pirite ocorra através de dois mecanismos: o mecanismo direto, no qual a bactéria se fixa nas superfícies das partículas minerais, oxidando diretamente as frações de ferro e enxofre ou o mecanismo indireto, isto é, a oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} o qual, por sua vez, permite a oxidação dos sulfuretos (Kleinmann, 1979; Simate & Ndlovu, 2014). Poderá ainda ser identificado um terceiro mecanismo de contacto indireto no qual as bactérias se ligam à superfície das partículas minerais formando uma camada exopolimérica, onde dentro da mesma o ferro ferroso é oxidado a ferro férrico, sendo

que este último, ainda dentro deste compartimento, lixivia o mineral (Simate & Ndlovu, 2014). As taxas e potenciais de formação de ácido dos sulfuretos encontram-se diretamente relacionadas com a quantidade de Fe presente, sendo que os sulfuretos de ferro apresentam uma maior capacidade de geração de ácido. Por outro lado, os sulfuretos que não apresentam Fe na sua estrutura cristalina como, por exemplo, a galena, apesar de não constituírem uma fonte direta de geração de grandes quantidades de ácido são fontes de metais nocivos, tais como o Cd, Pb e Zn (Parbhakar-Fox & Lottermoser, 2015). Assim, os sulfuretos de ferro (pirite, marcassite ou pirrotite), os sulfuretos com proporções molares de metal/ enxofre <1 e os sulfossais (tal como a enargite) geram ácido quando reagem com o oxigénio e com a água. Por outro lado, sulfuretos com proporções molares de metal/ enxofre $= 1$, como por exemplo, esfalerite, galena ou calcopirite, tendem a não produzir acidez quando o oxigénio é o oxidante. No entanto, no meio aquoso, onde o ferro férrico é o oxidante, todos os sulfuretos possuem a capacidade de gerar ácidos (Simate & Ndlovu, 2014).

Os fatores secundários atuam no sentido de neutralizar o ácido gerado, os quais se encontram diretamente relacionados com os conceitos de acidez e alcalinidade, ambos expressos em mg CaCO_3 /L. Os principais componentes responsáveis pela acidez nos AMD correspondem à quantidade de iões H^+ , associados ao pH, e à acidez mineral, que afeta o conteúdo de metais dissolvidos. A alcalinidade, por sua vez, age no sentido da neutralização do ácido, cuja capacidade de neutralização resulta da presença de carbonatos (CO_3^{2-}), bicarbonatos (HCO_3^-) e hidróxidos (OH^-) (Gazea et al., 1996). Desta forma, os carbonatos, os hidróxidos e os silicatos podem ser utilizados como agentes neutralizantes (Dold, 2017). Os minerais carbonatados, nomeadamente a calcite, a magnesite e a dolomite, são os mais eficazes no consumo de ácido, dado que estes possuem elevada reatividade, permitindo a neutralização do sistema a valores de pH próximo do neutro. A calcite é um carbonato de dissolução rápida sendo por isso considerado o agente neutralizante mais importante em ambiente mineiro. Quando ocorre a dissolução deste mineral, tal como mostrado na equação $\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$ (10), irá ocorrer a libertação de bicarbonato (HCO_3^-), o qual é capaz de neutralizar uma mole de protões por cada mol de calcite dissolvida. As diferenças mineralógicas existentes entre os carbonatos deverão ser consideradas

dado que estes podem ter diferentes solubilidade e cinéticas de reação (Dold, 2017; Parbhakar-Fox & Lottermoser, 2015).



A neutralização poderá igualmente ocorrer, no entanto com uma taxa menor, através de minerais silicatados, tais como a olivina, wollastonite e fases de serpentinas (Parbhakar-Fox & Lottermoser, 2015). Os feldspatos apresentam uma capacidade de neutralização relativamente elevada, no entanto, é necessário considerar as diferentes cinéticas de reações existentes neste grupo, dado que, por exemplo, enquanto a anortite exibe uma reatividade relativamente alta nos processos de meteorização, apresentando, portanto, um potencial de neutralização alto, por outro lado, a plagioclase (Ab100 – Ab30) tem uma reatividade relativa muito baixa não sendo por isso considerado no potencial de neutralização geral (Dold, 2017). A argila, pertencente ao grupo dos filossilicatos, apresenta igualmente capacidade de neutralização, no entanto, quando comparada com a calcite, esta é bastante menor (Parbhakar-Fox & Lottermoser, 2015). Os principais hidróxidos neutralizantes são controlados pela presença de catiões metálicos com valência de 3⁺, ou seja, Fe³⁺ e Al³⁺, dado que estes, devido ao elevado potencial iónico, possibilitam reações de hidrólise formando minerais de hidróxidos. Assim, para faixas de pH próximos de 4,3, 3,5, 2,5 – 3,5 e 2 a neutralização ocorre preferencialmente graças à gibbsite, ferridrite e goethite, schwertmannite e jarosite, respetivamente (Dold, 2017).

Os fatores terciários encontram-se relacionados com a estrutura de armazenamento de resíduos que influenciam as reações de oxidação, a migração do ácido e o seu consumo. Desta forma, podemos identificar como fatores terciários as características físicas do material, a disposição dos materiais geradores e neutralizadores de ácido e o regime hidrológico. A granulometria do material é um parâmetro inversamente proporcional à área específica, sendo que ambos são importantes dado que estão diretamente relacionados com a área exposta à meteorização e oxidação, ou seja, um material de granulometria maior, apresenta uma área específica menor, no entanto possibilita a circulação do ar até camadas mais profundas, expondo um volume maior de material à oxidação. Por outro lado, um material fino, apesar de apresentar área superficial maior à oxidação, este retarda a circulação de ar e restringe a circulação de água (Fiúza, 2015).

O estudo da hidrogeologia é bastante complexo devido à litologia e diferenças de permeabilidade locais, as quais influenciam o fluxo de água subterrânea (Kleinmann, 2000). No caso de o material gerador de ácido localizar-se inferiormente à toalha freática, a difusão do oxigénio na água retarda a produção de ácido. Por outro lado, quando este ocorre superiormente ao nível freático, o fluxo de água e oxigénio pressupõe a geração de ácido. A disposição dos resíduos geradores de ácido com os agentes neutralizantes pode ocorrer de diferentes formas, ou seja, os resíduos neutralizantes podem ser colocados sobre os resíduos sulfurosos ou misturados com os mesmos, permitindo a alcalinização das soluções antes de estas contactarem com os materiais sulfurosos, ou, por outro lado, podem ser colocados de forma a que ocorra o encapsulamento, com o objetivo de isolar os materiais geradores de ácido da água e do oxigénio, reduzindo o seu potencial de geração de ácido (Fiúza, 2015).

2.4.3 Precipitação de metais

A química da solução aquosa de muitos elementos é complexa devido ao número de diferentes estados de oxidação e da ocorrência da precipitação dos metais sobre a forma de óxidos, hidróxidos, sulfuretos, carbonatos e fosfatos (Barnum, 1982; Blais et al., 2008). A precipitação de metais sobre a forma de hidróxido poderá ser descrita em três etapas: nucleação ou germinação, crescimento cristalino e floculação. O processo de precipitação inicia-se com a nucleação ou germinação, isto é, o aparecimento do primeiro germe por condensação, seguido do crescimento do mesmo até ao estágio de sobressaturação da solução resultando, por fim, na formação do sólido (Blais et al., 2008).

Os metais solúveis podem então ser recuperados em formas insolúveis como hidróxidos através da adição de reagentes alcalinos. As reações de precipitação em meio aquoso sob a forma de hidróxido são representadas pelas equações genéricas 11 e 12 que se seguem, nas quais M representa os iões metálicos em solução (Amaral, 2007).



A solubilidade mínima dos hidróxidos da maioria dos metais é atingida a pH de, aproximadamente, 9,5 – 10,0, tal como mostra a Figura 1 (Blais et al., 2008). A maioria dos metais, nomeadamente Cu, Mn e Zn precipitam em pH entre 6 e 9, permitindo a sua separação do ião férrico $[Fe^{3+}]$, o qual precipita em pH inferior a 4 (Amaral, 2007; Blais et al., 2008).

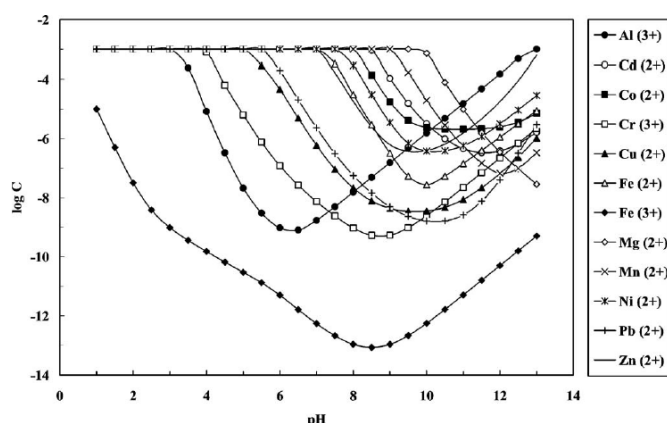


Figura 1 – Solubilidade de diferentes hidróxidos metálicos baseado no cálculo do equilíbrio químico utilizando o software MINEQL+. Condições de simulação: $T=25^{\circ}C$, $[Cl]_i = 10^{-2} M$ e $[metal]_i = 10^{-3} M$ (Blais et al., 2008)

Os diagramas Eh – pH ou Pourbaix são construídos sobre a suposição de que o sistema está em equilíbrio com a água, ou seja, os três componentes essenciais da mesma: H^+ , O_2 e e^- . Por convenção, as linhas a tracejado representam os limites de estabilidade termodinâmica da água, sendo que, acima do limite superior a água decompõe-se para originar oxigénio molecular à pressão de 1 atm – equação 13 (Osseo-Asake & Mishra, 1996):



Por outro lado, abaixo do limite inferior, ocorre a decomposição da água para formar hidrogénio molecular à pressão de 1 atm – equação 14 (Osseo-Asake & Mishra, 1996):



Analisando o diagrama Eh – pH do cobre na Figura 2 verifica-se que o Cu^{2+} encontra-se localizado no canto superior esquerdo do diagrama, o que implica que, de forma a manter a solubilidade do cobre, o ambiente deverá ser oxidante e a solução relativamente ácida o que significa, por outras palavras, que o Eh deverá ser elevado e o $\text{pH} < 7$. Com o aumento do pH, o Cu^{2+} é substituído pela espécie estável Tenorite (CuO) e o Cu^+ pela Cuprite (Cu_2O). Em soluções altamente básicas, aparecem espécies solúveis de $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$. O cobre elementar (Cu) ocorre em condições redutoras (Eh baixo) (Osseo-Asake & Mishra, 1996).

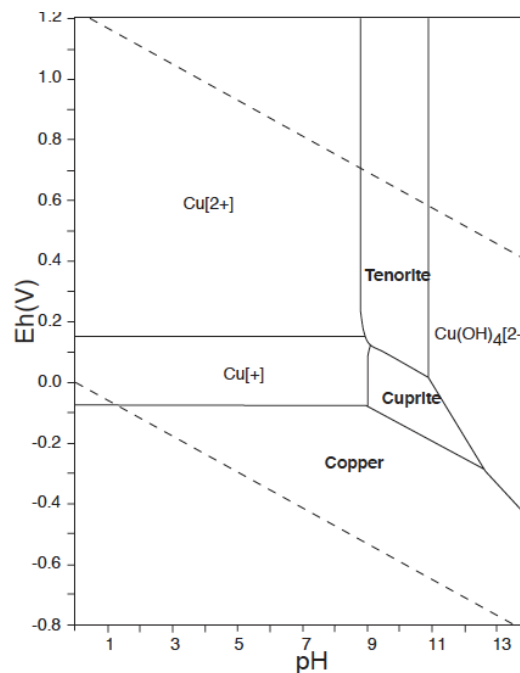


Figura 2 - Diagrama EH-pH do Sistema Cu-O-H. Concentração total do $[\text{Cu}] = 10^{-10}$ mol/kg, 298,15 K (25° C), 105 Pa (Takeno, 2005)

O ferro, cujo diagrama Eh-pH encontra-se representado na Figura 3 existe na solução aquosa em três estados de oxidação: 2+, 3+ e 6+. O ião Fe^{2+} hidrolisa em $\text{Fe}(\text{OH})^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ dissolvido, $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ dissolvido e $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$. O ferro (III) pode estar sobre a forma de Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dissolvido, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ e $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ (Barnum, 1982)

A precipitação do ferro sobre a forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, FeOOH e FeOH_2SO_4 ocorre quando o pH da solução é superior a 3,5 (Amaral, 2007). No entanto, antes da ocorrência da

precipitação, o Fe^{3+} sofre hidrólise na região de pH antes da ocorrência de precipitação levando à formação de espécies hidrolisadas complexas (Barnum, 1982). Graças à rapidez das reações de hidrólise do Fe^{3+} , os hidróxidos produzidos são de natureza amorfa e coloidal, ocorrendo a produção de lamas com baixo teor de sólidos, estabilidade química e velocidade de sedimentação, tornando-as uma fonte potencial de libertação de metais tóxicos. Nos AMD, uma vez que a taxa de oxigénio dissolvido é baixa, o ferro encontra-se sob a forma de Fe^{2+} , sendo que, de forma a que este precipite em hidróxido ferroso ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) o pH da solução deverá ser superior a 8,5. No entanto, arejando a solução, o Fe^{2+} oxida a Fe^{3+} que precipita sobre a forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ em pH entre 6 e 7 (Amaral, 2007).

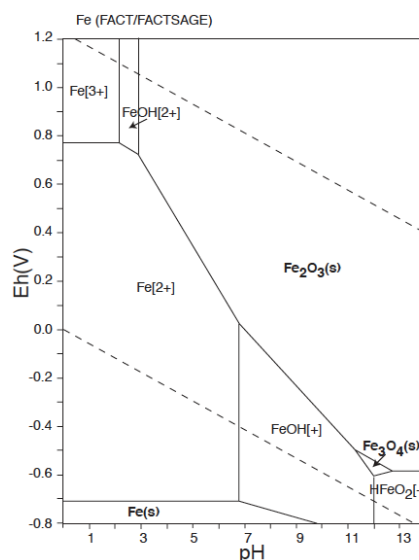


Figura 3 - Diagrama EH-pH do Sistema Fe-O-H. Concentração total do Fe = 10^{-10} mol/kg, 298,15 K (25° C), 105 Pa (Takeno, 2005)

O zinco (Figura 4) o qual precipita maioritariamente em $\text{pH} > 7,5$, é praticamente sempre encontrado no estado de oxidação 2+. Este é um metal altamente móvel presente nas águas subterrâneas na forma solúvel em pH neutro e ácido (Blais et al., 2008). A hidrólise do Zn^{2+} resulta na formação de ZnOH^+ , $\text{Zn}(\text{OH})_2$ dissolvido, $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ e $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ (Beverskog & Puigdomenech, 1997). O zinco permite a formação complexos com muitos ligantes orgânicos e inorgânicos. Desta forma, quando entra em contacto com óxidos hidróxidos de ferro e manganês, ocorre absorção e posterior precipitação e remoção com estes compostos (Ferreira, 2016).

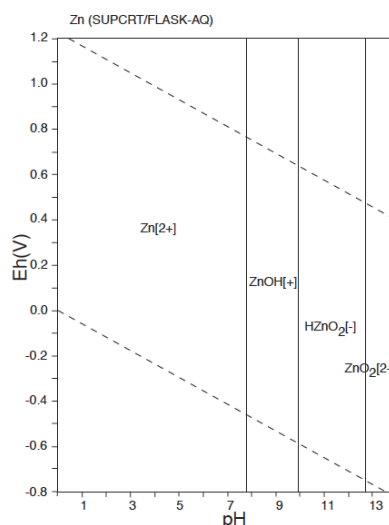


Figura 4 - Diagrama EH-pH do Sistema Zn-O-H. Concentração total do Zn = 10^{-10} mol/kg, 298,15 K (25° C), 105 Pa (Takeno, 2005)

A precipitação do manganês é bastante complexa graças aos seus estados de oxidação, os quais variam entre +1 e +7. Na água, ou perto da superfície terrestre, os estados predominantes são os +2, +3, +4 e +6, sendo que, este último ocorre em concentrações superiores a 0,01 ppm em pH > 13,5 (HEM, 1963). O diagrama Eh-pH para o manganês (Figura 5) inicia no canto superior esquerdo com a disponibilidade de Mn^{2+} em pH baixo, o qual reage progressivamente com o OH^- e, com o aumento de pH, ocorre a formação de hidróxidos e óxidos (Huang, 2016). Geralmente a precipitação deste metal ocorre em pH entre 9 e 9,5, no entanto, por vezes, é necessário elevar o pH a 10,5. A interação do manganês com outros metais, nomeadamente o ferro, leva à sua co-precipitação. Assim, caso a concentração de ferro seja muito superior à do manganês, isto é $[Fe]/[Mn] > 4$, então o manganês co-precipita com o ferro a pH 8 (Amaral, 2007).

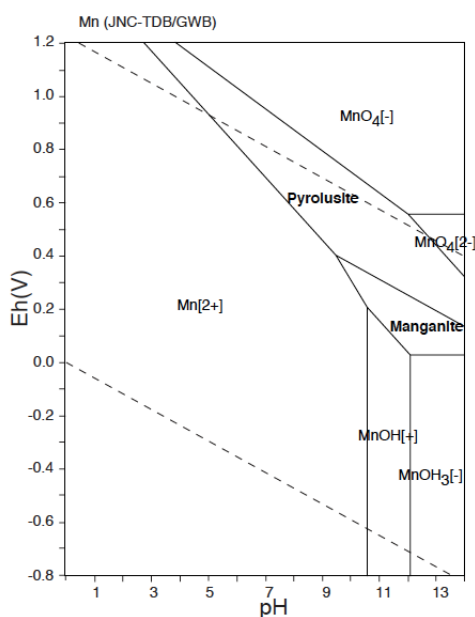


Figura 5 - Diagrama EH-pH do Sistema Mn-O-H. Concentração total do Mn = 10^{-10} mol/kg, 298,15 K (25° C), 105 Pa (Takeno, 2005)

2.4.4 Tecnologias de tratamento de drenados mineiros ácidos

Existem diversos métodos para o tratamento de drenados mineiros ácido, dependendo do volume do efluente e do tipo de concentração e contaminantes. De forma a serem considerados métodos efetivos, estes devem assegurar um pH neutro, baixa acidez e manterem os níveis de sulfatos, ferro e outros metais abaixo dos limites admissíveis pelas regulamentações ambientais (Gazea et al., 1996). As tecnologias de tratamento de AMD dividem-se em dois grandes grupos: as técnicas de prevenção e controlo na fonte e as técnicas de remediação. O primeiro grupo tem como objetivo a prevenção e geração de AMD, atuando na sua fonte, enquanto que, o segundo concentra-se na mitigação dos AMD (RoyChowdhury et al., 2015).

As tecnologias de prevenção de geração de AMD têm como principal mecanismo o isolamento das possíveis fontes de drenados ácidos da água e/ou do oxigénio dissolvido, dado que ambos são necessários para a formação de AMD. Uma possível alternativa é a inundação e selagem de minas subterrâneas abandonadas, uma vez que o oxigénio dissolvido presente nas águas da inundação será consumido por microrganismos e a sua reposição por transferência de massa e difusão é impedida graças à selagem. No entanto, esta técnica é viável apenas quando são conhecidas as localizações de todos

os poços, entradas, assim como todos os influxos de água (Johnson & Hallberg, 2005). O armazenamento em pilhas de resíduos seladas é uma técnica bastante comum para a prevenção de AMD, assim como o encapsulamento, cobertura e selagem de locais com potencial de geração de ácido. São, portanto, utilizadas uma ou várias camadas de solo de forma a assegurar o encapsulamento, limitando a entrada de oxigénio. Os materiais de cobertura correspondem a camadas de argila de forma a evitar a penetração do oxigénio e uma camada alcalina de forma a fornecer uma barreira rígida e evitar a percolação de água até à pilha de resíduos. Por fim, é ainda utilizada uma camada grosseira, permitindo a drenagem da água infiltrada e uma camada superior vegetal que fornece estabilidade e retém a humidade (RoyChowdhury et al., 2015). A prevenção de AMD pode igualmente ser alcançada através da mistura de materiais geradores e consumidores de ácidos, a solidificação total dos rejeitados e a utilização de biocidas de forma a inibir a atividade de bactérias oxidantes de ferro e enxofre, as quais contribuem significativamente para a produção de AMD (Johnson & Hallberg, 2005). No entanto, devido à dificuldade em controlar os AMD na fonte e ao facto das tecnologias de prevenção serem economicamente bastante caras e ineficazes a longo prazo, a abordagem alternativa é recolher e tratar os AMD (RoyChowdhury et al., 2015).

As tecnologias de remediação de AMD dividem-se em dois grupos: tratamento ativo e passivo. Ambos incluem trocas iónicas, absorção, biossorção, neutralização, coagulação e precipitação. Atualmente, as tecnologias de precipitação têm sido predominantemente utilizadas graças à sua versatilidade, facilidade de recuperação de minerais com valor económico e capacidade de tratamento de grandes volumes de drenados (Masindi et al., 2017).

2.4.4.1 Sistemas de tratamento ativos

Os métodos mais utilizados para mitigar AMD correspondem a sistemas de tratamento ativos, os quais incluem vários processos, tais como arejamento, adição de agentes neutralizantes, osmose inversa, troca iónica, eletrodiálise e zeólitos naturais (Saha & Sinha, 2018). Os sistemas de tratamento ativos recorrem, maioritariamente, à adição de agentes neutralizantes (Johnson & Hallberg, 2005). No entanto, apesar de estes sistemas serem rápidos e efetivos na remoção de acidez e de metais, assim como

apresentarem um baixo custo associado à gestão de lamas em comparação com as técnicas de tratamento passivo, estes apresentam limitações associadas à necessidade continua de fornecimento de produtos químicos e energia para que o processo seja eficiente. Para além disso, estes processos requerem manutenção regular, o que dificulta o tratamento remoto em minas abandonadas (RoyChowdhury et al., 2015). Desta forma, para que ocorra a neutralização e tratamento dos AMD, são adicionados agentes neutralizantes, aumentando o pH e diminuindo a solubilidade dos metais, permitindo que alguns destes precipitem sobre a forma de hidróxidos e carbonatos (Johnson & Hallberg, 2005). O arejamento, isto é, a introdução de ar nos efluentes, permite que os metais existentes na solução sejam oxidados graças ao oxigénio dissolvido na água através do ar, permitindo a sua precipitação (Fiúza, 2015). A taxa de sedimentação é, posteriormente, acelerada através da adição de floculantes e/ ou coagulantes. Assim, uma instalação convencional de tratamento de drenados ácidos utilizando tecnologias de tratamento ativo pode ser representada pela Figura 6, na qual a cal é adicionada a um tanque de agitação preenchido com AMD de forma a aumentar o seu pH, facilitando a precipitação dos metais presentes nos drenados. Posteriormente, o floculante é adicionado com o objetivo de aumentar a taxa de sedimentação dos metais precipitados num espessador. O resultado é um efluente tratado e uma lama rica em ferro e que também pode conter vários outros metais, dependendo da química dos AMD (Saha & Sinha, 2018).

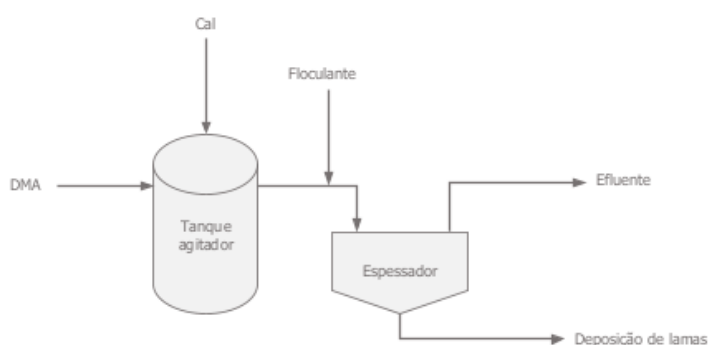


Figura 6 – Instalação de tratamento convencional para o tratamento de AMD adaptado de (Saha & Sinha, 2018)

2.4.4.2 Sistemas de tratamento passivos

Nos sistemas de tratamento passivos as reações químicas e biológicas que ocorrem naturalmente permitem o tratamento das soluções num ambiente controlado próximo da fonte, eliminando-se praticamente a utilização de agentes químicos e o consumo energético (Fiúza, 2015). A grande vantagem destes sistemas são os baixos custos operatórios e de manutenção (Name & Sheridan, 2014). No entanto, existem diversos problemas hidráulicos associados estes métodos devido à precipitação de metais que interferem com as atividades biológicas e microbiológicas (Simate & Ndlovu, 2014). As primeiras pesquisas realizadas neste âmbito ocorreram em lagoas naturais, as quais permitiam o aumento do pH e a diminuição da concentração de Fe em drenados ácidos, sem danos visíveis (Zipper et al., 2018). Num projeto de tratamento passivo, para além da compreensão da química de drenados ácidos é igualmente importante a medição do fluxo de drenados e determinação das concentrações dos seus constituintes durante, pelo menos, um ano de forma a avaliar as variações sazonais (Zipper et al., 2018). Os sistemas de tratamento passivo envolvem componentes discretos ou unitários, os quais executam uma ou mais funções específicas (Ferreira, 2016). O tratamento de AMD poderá recorrer, de acordo com as informações recolhidas para o projeto de tratamento passivo, às seguintes unidades (Fiúza, 2015):

- Lagoas aeróbias;
- Lagoas calcárias;
- Lagoa anaeróbias;
- Canais abertos com calcário;
- Drenos calcários anóxicos;
- Calcário granulado;
- Poços de desvio;
- Reatores de fluxo vertical;
- Bio - reabilitação;
- Sistemas produtores de alcalinidade.

As lagoas aeróbias correspondem a superfícies amplas, cuja função primária é permitir o arejamento dos drenados que fluem através da vegetação, permitindo a precipitação

dos metais sobre a forma de óxidos e hidróxidos. No entanto, dado que a precipitação do ferro provoca a formação de H^+ , o pH dos drenados à saída pode ser inferior ao da entrada (Zipper et al., 2018). Desta forma, as lagoas aeróbias deverão ser utilizadas no tratamento de águas alcalinas ou moderadamente ácidas, cuja contração de Fe é elevada (Fiúza, 2015). As lagoas anaeróbias, são semelhantes às anteriores, no entanto possuem na sua base um substrato permeável, o qual corresponde a uma mistura de solo e composto, ao qual é adicionado uma camada de calcário (Ferreira, 2016). A dissolução do calcário possibilita a formação de alcalinidade através do bicarbonato (HCO_3^-), o qual pode neutralizar o H^+ , aumentando o pH e, consequentemente a precipitação dos metais dissolvidos. A redução do sulfato corresponde a um processo microbiano que ocorre sob condições anóxicas, na presença de sulfatos e produtos orgânicos biodegradáveis (Zipper et al., 2018). A maior desvantagem das lagoas anaeróbias é o decréscimo da eficiência ao longo do tempo, ocorrendo a saturação dos substratos entre 1 a 7 meses (RoyChowdhury et al., 2015). As lagoas calcárias, contruídas em zonas de derrames ácidos ou locais de descarga de derrames subterrâneos, são lagoas contruídas com objetivo de receber drenados com baixa alcalinidade e metais dissolvidos (Fiúza, 2015; RoyChowdhury et al., 2015). Esta estrutura possui na sua base calcário e o seu design é realizado tendo em conta um tempo de retenção mínimo de 12 h (RoyChowdhury et al., 2015).

Os canais abertos com calcário podem ser construídos de dois modos. No primeiro é contruído um rego preenchido com calcário e os AMD passam através deste, por outro lado, no segundo, o calcário é colocado diretamente sobre a corrente de drenados (Fiúza, 2015). No entanto, de forma a garantir a sua eficácia no tratamento, o declive do terreno deverá ser superior a 20% e, periodicamente, deverão ser recebidos elevados fluxos de AMD de forma a remover o revestimento de Fe, o qual compromete a eficácia do tratamento (Zipper et al., 2018). Os drenos de calcário anóxico correspondem a sistemas subterrâneos tipicamente com 30 m de comprimento, 1,5 m de profundidade e 0,6 a 20 m de largura, preenchidos com calcário (RoyChowdhury et al., 2015). De forma a evitar o contacto dos AMD com o oxigénio, os drenos são tapados com argila ou um solo compactado. Estes são considerados um pré-tratamento, cujo objetivo é o aumento da alcalinidade e do pH antes de os AMD entrarem numa lagoa aeróbia, na qual ocorre a oxidação e precipitação dos metais. O calcário granulado, de granulometria

média na classe das areias, pode igualmente ser utilizado no tratamento de AMD, através da sua introdução nas correntes de drenados (Fiúza, 2015).

Os poços de desvio, possibilitam o aumento da alcalinidade dos drenados, sendo que, para tal, os AMD são transportados até um poço que contém calcário fragmentado. Posteriormente, os drenados tratados que saem do poço por transbordo são conduzidos novamente para a corrente (Fiúza, 2015). Os reatores de fluxo vertical são constituídos por três sistemas: o sistema de drenagem, a camada de calcário e a camada orgânica. À medida que os drenados fluem através da camada orgânica, o oxigénio dissolvido é removido através de bactérias aeróbias e o aumento da alcalinidade ocorre graças à dissolução do calcário e redução bacteriana dos sulfatos (Zipper et al., 2018). Posteriormente, uma série de tubos de drenagem, localizados por baixo da camada de calcário, possibilitam o transporte dos drenados para lagoas aeróbias, nas quais ocorrem a oxidação e precipitação de metais (RoyChowdhury et al., 2015).

A bio-reabilitação utiliza microrganismos que fomentam a biodegradação dos metais (promovendo o aumento do pH e geração de alcalinidade), assim como a precipitação de sulfuretos metálicos (Ferreira, 2016). Os sistemas de produção de alcalinidade combinam um dreno de calcário anóxico com um substrato orgânico. Os drenados, armazenados numa espessura entre 1 e 3 m, localizam-se sobre uma camada de estrato orgânico com 20 a 30 cm de espessura. Esta última camada encontra-se sobre uma camada de calcário com 0,1 a 1 m de espessura, sendo que, inferiormente a esta, existe um sistema de drenagem, responsável pelo transporte da água para uma bacia aeróbia na qual os metais são precipitados (Fiúza, 2015).

2.4.5 Drenados da Mina de Neves – Corvo (Somincor)

A mina de Neves-Corvo, situada no Alentejo, encontra-se localizada a, aproximadamente, 220 km a sudeste de Lisboa, na parte oeste da Faixa Piritosa Ibérica, a qual atravessa o sul da Espanha e Portugal (Newall et al., 2017). O jazigo de sulfuretos maciços vulcanogénicos polimetálicos compreende sete zonas massivas de corpos mineralizados: Neves, Corvo, Graça, Zambujal, Lombador, Semblana e Monte Branco

(Gomes, 2018). Os depósitos maciços de sulfuretos são geralmente muito grandes, regulares, contínuos e previsíveis, apresentando-se sob forma apresentam forma lenticular e estratiforme. O jazigo de Neves – Corvo, comparativamente com os restantes jazigos da Faixa Piritosa Ibérica, mostram características únicas graças às fortes zonalidades metálicas lateral e vertical, assim como à presença de teores anómalos de cobre, estanho e zinco (Gomes, 2018; Newall et al., 2017).

O processamento do minério inicia no fundo de mina, onde, após o desmonte, o minério é transportado até à britagem primária na qual ocorre a redução granulométrica do material até 200 mm. Posteriormente, o minério é encaminhado até às lavarias (superfície) as quais utilizam fluxogramas convencionais de britagem, moagem, classificação, flutuação e crivagem (Gomes, 2018; Newall et al., 2017).

A Mina de Neves Corvo – Somincor produz essencialmente dois tipos de resíduos mineiros: o rejeitado e o escombros. Os rejeitados, uma vez que estes resultam do processo de concentração, apresentam como fase mineral principal os sulfuretos, podendo assim, juntamente com a sua baixa granulometria, resultar num problema grave de AMD. Por outro lado, o escombros (o minério de baixo teor e a rocha encaixante estéril) é constituído essencialmente por rochas vulcânicas ácidas, xistos, grauvaques, jaspes e carbonatos. Em termos mineralógico, o escombros é constituído essencialmente por minerais silicatados, apresentando igualmente alguns sulfuretos disseminados (Gomes, 2018).

O escombros extraído é armazenado à superfície em dois tipos de depósitos - temporários e definitivos. Em 2020 o volume aproximado de escombros nestes dois tipos de depósitos foi de $1,2 \times 10^6 \text{ m}^3$ (Oliveira, 2021).

As águas pluviais contaminadas provenientes do complexo mineiro e da escombreira são captadas através de um sistema de drenagem que conduz ao seu armazenamento distribuído por 5 barragens: Barragens de águas contaminadas Nº1 (BAC.1), Nº2 (BAC.2), Nº3 (BAC.3), Nº4 (BAC.4), e Barragem de emergência das Lavarias (BEL). Os drenados mineiros ácidos são recolhidos na essencialmente na BAC.3. Posteriormente, os drenados são encaminhados para o IRCL juntamente com os rejeitados ou, no caso da linha de rejeitados não possuir capacidade, através de uma linha direta. De seguida,

por gravidade, são direcionados para a instalação Reservatório do Cerro da Mina (RCM) e, por bombagem, até à Estação de Tratamento de Águas Industriais (ETAI). Após tratamento, caso exista caudal na Ribeira de Oeiras, os efluentes são dirigidos para a Estação de Tratamento de Água da Mina (ETAM) e descarregados na Ribeira de Oeiras ou, por outro lado, são incorporados no Tanque de Água Industrial (TAI) e recirculados no processo ou na mina (Figura 7).

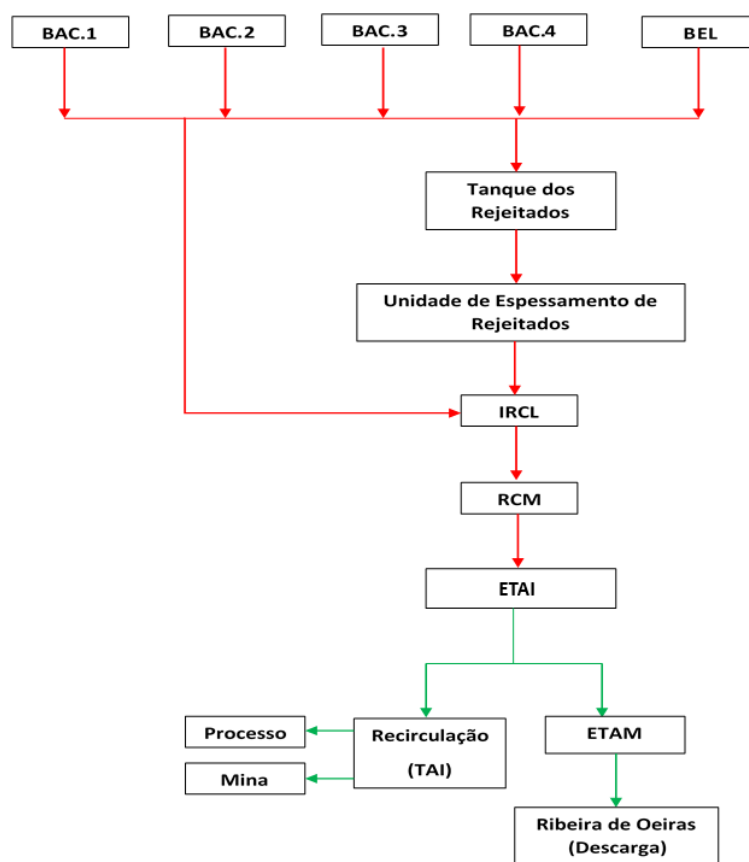


Figura 7 - Esquema de tratamento de águas contaminadas (Oliveira, 2021)

Desta forma, com o objetivo de evitar a descarga das águas pluviais que entraram em contacto com os resíduos existentes na escombreira para o exterior da área industrial e a contaminação da ribeira de Oeiras, encontra-se implementado um sistema de drenagem superficial, de forma que todas as águas pluviais contaminadas sejam recolhidas nas valas de drenagem, tanque de receção e BAC.3 e R5 – reservatório de emergência. De notar que, relativamente à BAC.3, o projeto de reabilitação dimensionou 240 m³/h (distribuído por 3 bombas 80 m³/h) de capacidade de bombagem instalada. No entanto, este sistema mostrou-se ineficiente para os caudais de pico, verificando-se

assim a necessidade de, em 2018, se instalar um sistema de bombagem constituído por uma bomba de 80 m³/h para o nível inferior e uma bomba de 190 m³/h para o nível intermédio/superior, permitindo assim uma capacidade máxima de 270 m³/h (Oliveira, 2021).

2.5 Tratamento de drenados mineiros ácidos utilizando escórias da siderurgia

Os tratamentos químicos descritos anteriormente encontram-se sujeitos a altos custos associados aos agentes neutralizantes. Desta forma, têm surgido pesquisas no sentido da procura de resíduos industriais tais como escórias, cinzas volantes, partículas de ferro zero valentes e pó do forno do cimento, que possibilitem o tratamento de AMD de forma eficiente e económica (Saha & Sinha, 2018).

A escória branca, contrariamente à cal, pode ser exposta ao CO₂ atmosférico sem diminuição significativa na produção de alcalinidade. Outras vantagens incluem o baixo nível de manutenção, assim como o facto de o reaproveitamento da escória evitar o seu envio para aterro como resíduo e impedir a extração de calcário bruto (Kruse et al., 2012). Alguns estudos mostraram que algumas escórias exibem potencial na lixiviação de elementos perigosos, tais como fluorite, crómio, vanádio, chumbo, cádmio e níquel. As escórias podem ser uma boa alternativa ao calcário, dado que estas apresentam uma carga alcalina diária maior do que leitos abertos e fechados de calcário (Kruse et al., 2012). Estudos comparativos, mostraram que escórias, no mesmo período de tempo, produziram 1500 mg/L de alcalinidade, enquanto os leitos de calcário aberto e fechado produziram 79 e 196 mg/L, respetivamente (Kruse et al., 2012).

A matriz da escória é capaz de se dissolver e libertar óxidos de cálcio e magnésio, os quais, permitem o aumento do pH dos drenados até 10-11 e a precipitação dos metais no leito de lixiviação (Saha & Sinha, 2018). O CaO reage com a água, formando hidróxido de cálcio (Ca (OH)₂), sendo a dissolução deste último componente que possibilita a formação de alcalinidade, tal como evidenciado nas equações (15) e (16) (Name & Sheridan, 2014).



Posteriormente, tal como mostrado na equação 17, dependendo do pH, diferentes formas de ferro reagem com o hidróxido, ocorrendo a sua precipitação (Name & Sheridan, 2014).



A remoção do sulfato, por outro lado, ocorre graças à formação de gesso - equação 18 - e outros precipitados de sulfato (Name & Sheridan, 2014).



Alguns estudos mostram que as escórias negras exibem capacidade de remover, em média, 88 a 100% de Fe (II), Mn, Co, Ni, Zn, Mg e SO_4^{2-} dos AMD (Masindi et al., 2021). Um estudo realizado por Masindi et al. (2021) refere que as escórias BOF podem ser utilizadas no tratamento de AMD, mostrando um aumento de pH de 2 para >9 e uma eficácia de remoção de metais pesados de 99% à exceção de sulfatos, os quais demonstraram uma eficiência superior a 50%. Um outro estudo conduzido por Saha et al. (2019) avaliou a influência de diferentes dosagens de escórias BOF no tratamento de AMD, sendo que para tal, foram realizados ensaios *batch* com diferentes doses de escórias (10, 20, 30, 40, 50 e 60 g/L). Concluiu-se que após 24 horas, o pH era 8,6 utilizando uma dosagem de 30 g/L e 10,9 com 40 g/L, tendo ocorrido a remoção de 95% de metais traço ao fim de 0,5 h com uma dose de 30 g/L. O tratamento de AMD depende da dose de escória e do tempo de contato com a mesma.

Apesar de os resultados experimentais da utilização das escórias no tratamento de AMD serem impressionantes, a utilização destes resíduos em leitos de tratamento mostra-se ineficaz num período prolongado de reação (Saha & Sinha, 2018). De acordo com Goetz & Riefler (2014) os seguintes aspetos deverão ser considerados na utilização de leitos de escórias para o tratamento de AMD:

- As fontes de alcalinidade e o CO_2 devem ser mantidos fora dos sistemas de drenagem de forma a evitar a precipitação de CaCO_3 responsável pela ocorrência de entupimento nas tubagens;
- A granulometria da escória deverá ser a apropriada dado que, granulometria mais fina, apesar produzir elevada alcalinidade, é propensa à ocorrência de obstrução de poros.
- A vida útil da escória, de aproximadamente 6,2 anos, deverá ser considerada no projeto e planos de operação e manutenção (Kruse et al., 2012).

3. Materiais e métodos

3.1 Amostragem

No âmbito desta dissertação foram utilizadas amostras de escória branca da tulha, proveniente dos processos de afinação no forno de panela, previamente recolhidas, tendo-se realizado, inicialmente, a remoção do material magnético. Para tal, espalhou-se a amostra num tabuleiro e, utilizando um íman, retirou-se o material magnético, correspondente a 5,90% da massa total (17,76 kg). Posteriormente, com um separador de Jones, procedeu-se à sua subdivisão em subamostras para os ensaios subsequentes.

As amostras de drenados, foram recolhidas na Somincor em três pontos diferentes da barragem (CAC, INA2.1480-05 e vala perimetral MD) e na escombreira (Figura 8). O CAC, designação para Canal de Água Contaminadas, recebe as drenagens superficiais de todos os rejeitados e escombros mais antigos, o INA2.1480-05 corresponde a um dos Indicadores de Nível de Água (INA) do depósito de rejeitados e escombros mais antigos e a vala perimetral MD, localizada na zona norte, recebe os drenados das coberturas do Cerro do Lobo. No âmbito desta dissertação foram utilizadas as amostras de drenados provenientes da escombreira.



Figura 8 - Localização das amostras de drenados. Imagem satélite proveniente da aplicação Google Maps. Escala 1:50000. INA2.1480-05 (37,563431,-7,927224), Vala perimetral MD (37,560031,-7,924180), CAC (37,555607, -7,936550) e Escombreira (37,571606,-7,962554)

Numa primeira fase do trabalho as amostras de escória e AMD foram ambas caracterizadas física e quimicamente, conforme ilustrado no esquema resumo da Figura 9.

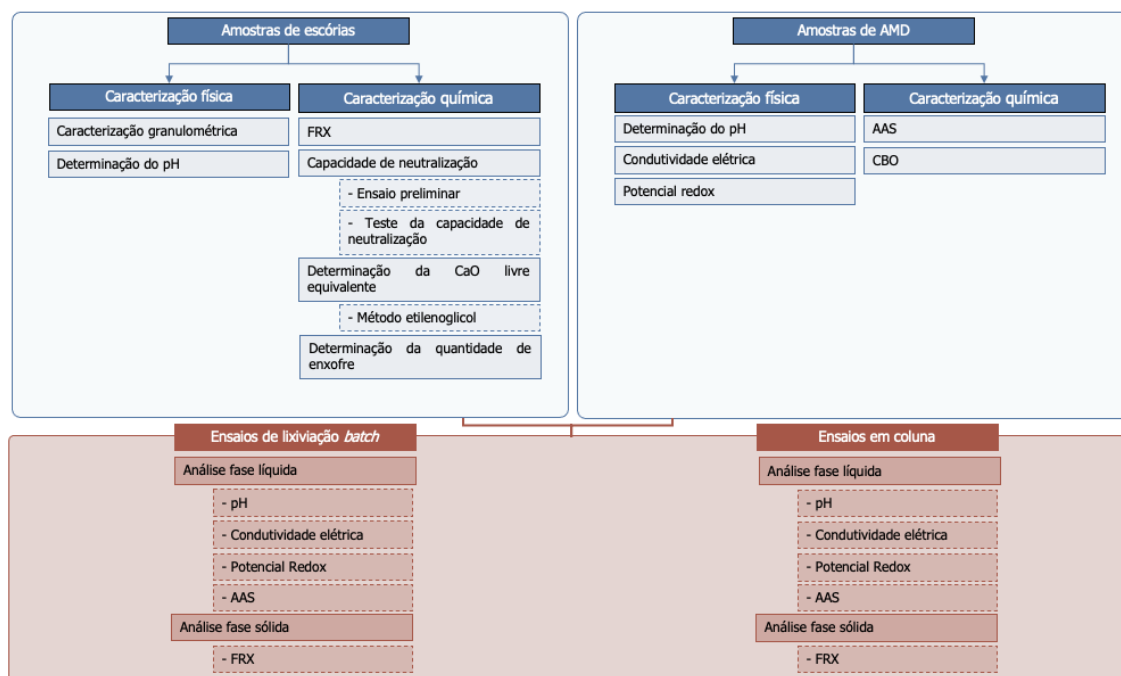


Figura 9 - Quadro – resumo dos ensaios realizados

Para as amostras de escória foram determinados a distribuição granulométrica, o pH, a capacidade de neutralização, a cal livre equivalente e quantidade de enxofre. A análise química aos elementos presentes na matriz da escória foi realizada utilizando a fluorescência de raio-X (FRX). Com o objetivo de caracterizar as amostras de AMD foi determinado o pH, a condutividade elétrica, carência bioquímica de oxigénio (CBO) e o potencial redox. A análise química relativamente aos metais presentes (Cu, Fe, Zn e Mn) foi realizada através da espectrometria de absorção atómica (AAS). Após a caracterização das amostras, foram realizados ensaios de lixiviação *batch* seguidos dos ensaios em coluna. Em ambos os ensaios, para fase líquida foram determinados o pH, condutividade elétrica, potencial redox e composição química através da AAS. A composição química da fase sólida foi igualmente determinada recorrendo ao FRX.

3.2 Caracterização de amostras – escórias

3.2.1 Análise granulométrica

A realização da análise granulométrica tem como objetivo estudar a distribuição granulométrica das partículas. Desta forma, inicialmente, recorreu-se à crivagem utilizando peneiros, sendo o infra-crivo posteriormente analisado recorrendo ao granulómetro laser. No final, os resultados anteriores foram compilados e consolidados de forma a obter a curva granulométrica da amostra total.

A crivagem foi concretizada utilizando uma sequência de 6 peneiros – torre de crivos – de acordo com a ASTM, devendo o maior localizar-se no topo. A sequência utilizada foi 4,45 mm (No.4), 3,35 mm (No.6), 2,36 mm (No.8), 1,70 mm (No.12), 1,18 mm (No.16) e 0,850 mm (No.20). A passagem do material pelos diferentes crivos foi realizada utilizando o equipamento *Retsch AS200* durante 30 minutos a uma amplitude de 1,70 mm/G. No final do ensaio os crivos foram cuidadosamente separados e mediu-se a massa do material retida em cada crivo. O infra-crivo, isto é, material com granulometria inferior a 0,850 mm, foi de seguida analisado utilizando o granulómetro laser *Mastersizer 2000, Hydro 2000 G*.

3.2.2 Determinação do pH

O ensaio da determinação do pH foi realizado de acordo com as alterações realizadas por (Carneiro, 2021) ao o método 9045D (EPA 2004), à exceção do tempo de repouso. Desta forma, foram utilizadas 20 g de escória, as quais foram transferidas para um gobelé de 200 mL ao qual foram adicionados 30 mL de água destilada. O gobelé foi posteriormente colocado sob agitação magnética utilizando o equipamento *Nahita MODEL 690-1*, a velocidade moderada, durante 30 min. Antes da medição do pH recorrendo ao equipamento *inoLab-WTW*, a solução foi colocada em repouso durante 15 min. De notar que o presente ensaio foi realizado para duas amostras de escórias.

3.2.3 Determinação do CaO livre equivalente – método etilenoglicol

A determinação da cal livre foi realizada através do método do etilenoglicol, no qual foram medidas 5 g de amostra de escória e transferida para um gobelé de 250 mL. O etilenoglicol foi aquecido até atingir a temperatura de aproximadamente 80°C (temperatura recomendada 60-100 °C) e, posteriormente adicionado ao gobelé, o qual foi mantido durante 30min, sobre agitação magnética à temperatura ~80 °C. De seguida, a solução foi centrifugada utilizando o equipamento *VWR himac CT6 E* durante 5 min a 3000 rpm. Lavou-se o gobelé usando 10 mL de etilenoglicol quente à temperatura aproximada de 80 °C. Este foi centrifugado durante o período de tempo e rpm mencionados anteriormente. Ambas as fases líquidas das filtrações foram juntas e o indicador de fenolftaleína de 0,1 M foi adicionado à solução até que esta adquirisse uma tonalidade rosa-carmim. Esta solução foi de seguida titulada utilizando HCl de 0,05 M até virar para incolor, registando-se o volume de HCl adicionado necessário para atingir o ponto de viragem. O ensaio foi realizado em duplicado, isto é, utilizando duas amostras de escória.

O CaO equivalente pode então ser obtida através da equação 19.

$$\% \text{ CaO livre equivalente} = \frac{V_{\text{HCl}} * M_{\text{HCl}}}{10 * m} * 28 \quad (19)$$

Onde m representa a massa de amostra inicial em gramas (g), M_{HCl} a molaridade da solução de HCl utilizada e V_{HCl} o volume de HCl utilizado em mililitros (mL).

3.2.4 Determinação da quantidade de enxofre

A determinação da quantidade de enxofre tem como princípio o ataque da amostra com HCl concentrado, seguida da precipitação do BaCl_2 , calcinação do BaSO_4 e determinação gravimétrica do precipitado. De notar que este procedimento é utilizado para a caracterização de solos tiomórficos, no entanto, no âmbito desta dissertação, o mesmo foi aplicado para as escórias. Assim, foram pesadas 10 g de escórias e colocadas num Erlenmeyer de 500 mL. Num condensador de refluxo, foram adicionados 50 mL de HCl às escórias, deixando-se ferver, utilizando uma manga de aquecimento, durante 30 min. De seguida, após arrefecimento, foram adicionados 50 mL de água destilada e a solução foi filtrada para um balão aferido de 250 mL, tendo-se completado o seu volume. Pipetou-se 50 mL do estrato para um gobelé de 250 mL e adicionou-se 10 gotas de HNO_3 concentrado tendo-se, de seguida, aquecido até início da ebulição. Atingido este ponto adicionou-se gota a gota 10 mL de solução de BaCl_2 , agitando-se a solução até que a precipitação do sulfato finalizasse. De seguida, filtrou-se a solução num papel de filtro isento de cinzas, lavando o mesmo até que este não apresentasse reação com o AgNO_3 . Por fim, o papel de filtro foi colocado num cadinho de porcelana e levado à mufla de forma a calcinar até à temperatura de 750°C . Após arrefecimento, o precipitado foi pesado com aproximação de 0,0001 g. A determinação da quantidade de enxofre foi realizada para duas amostras de escória.

A determinação do enxofre em g/Kg é dada pela seguinte equação:

$$S \text{ (g/kg)} = m * 68,65 \quad (20)$$

Onde m corresponde à massa do precipitado BaSO_4 em g e o valor 68,65 corresponde a ao fator de conversão de sulfato para enxofre.

3.2.5 Determinação da capacidade de neutralização

3.2.5.1 Ensaio preliminar

A capacidade de neutralização da escória foi determinada tendo por base a norma CEN/TS 15364. Tendo em consideração as equações indicadas ao longo do documento anterior, foram pesadas 15 g de escórias às quais foram adicionados 45 mL de água destilada num gobelé de 250 mL. Posteriormente, foi adicionada uma pequena porção de HNO_3 (2M) à solução anterior. O pH foi medido diretamente do gobelé, utilizando o equipamento *inoLab-WTW*, ao fim de 30 min de agitação e registado. Pequenas porções de ácido foram adicionadas entre cada 30 min de agitação até o pH medido ser igual ou inferior a 4. De notar que a relação L/S deverá ser igual ou inferior a 11. Os dados deverão ser representados graficamente com a quantidade de ácido consumido no eixo das abcissas em mol H^+ / kg de escória e o pH no eixo das ordenadas.

Este ensaio foi igualmente repetido para a cal, com a diferença de que o ácido adicionado (HNO_3) tinha uma concentração de 4M.

3.2.5.2 Teste da capacidade de neutralização

O teste da capacidade de neutralização, à semelhança do anterior, seguiu a norma CEN/TS 15364. Utilizando a informação do consumo de ácido em mol H^+ / kg de escória determinado no ponto anterior, foi preparada a solução, V_L , a adicionar à escória, a qual era composta por 129,225 mL de HNO_3 (2M) e 20,75 mL de água destilada. A solução V_L foi posteriormente dividida em três porções de 50 mL. A primeira porção foi adicionada à escória em t_0 , a segunda em $t_0 + 30$ min e a última em $t_0 + 2$ h. O pH da solução, mantida em agitação continua até $t_0 + 48$ h, foi medido e registado em $t_0 + 4$ h, $t_0 + 44$ h e $t_0 + 48$ h, tendo, entre cada agitação, deixado a solução repousar por 5 min. De notar que este ensaio foi igualmente repetido para a cal.

3.3 Caracterização de amostras - drenados

3.3.1 Condutividade, pH, TDS, temperatura e potencial redox

Após a recolha e transporte das amostras de drenados, foram analisados o pH, a condutividade, o potencial redox, TDS e a temperatura. A amostra da escombreira foi

transferida para frascos de vidro para a realização de futuros ensaios e as restantes amostras foram congeladas.

O pH é um parâmetro que representa as condições ácidas ou alcalinas existentes na solução devido à presença dos iões H^+ OH^- (NOGUEIRA et al., 2015). Este corresponde a uma medida de atividade dos iões de hidrogénio gerados pelas reações de dissociação de moléculas de água (Ferreira, 2016). O pH é, portanto, um indicador importante uma vez que contribui para a diminuição ou aumento da solubilidade das substâncias, assim como define o potencial de toxicidade de vários elementos (NOGUEIRA et al., 2015). A condutividade elétrica mede a capacidade de uma solução aquosa de conduzir corrente elétrica (Ferreira, 2016). Esta propriedade encontra-se relacionada com a concentração total de substâncias ionizadas dissolvidas, a temperatura e mobilidade e valência dos iões existentes (NOGUEIRA et al., 2015). O potencial redox é um indicador da maior ou menor tendência da ocorrência de uma reação entre substâncias ou elementos. Mede-se, portanto, a reatividade e mobilidade de um qualquer elemento envolvido numa reação química em meio aquoso (Ferreira, 2016). O TDS é constituído por partículas de diâmetro inferior a $10^{-3} \mu m$ e que permanecem em solução mesmo após a filtração. Este é um parâmetro importante para a definição das condições ambientais baseada na premissa de que estes podem causar danos na vida aquática (NOGUEIRA et al., 2015). A temperatura corresponde a um parâmetro relevante dado que esta tem influência nas reações químicas e biológicas, solubilidade da maioria dos metais, pH, Eh e condutividade elétrica (Ferreira, 2016).

3.3.2 Determinação da carência bioquímica em oxigénio (CBO)

A carência bioquímica em oxigénio (CBO) tem como objetivo a determinação da quantidade de matéria orgânica num efluente e água natural ou residual, representando o oxigénio consumido pelos microrganismos na oxidação de matéria orgânica em condições aeróbias. Como este processo de oxidação ocorre lentamente, convencionou-se como parâmetro representativo do teor em matéria orgânica de um efluente, o valor de CBO ao fim de 5 dias de incubação a uma temperatura constante de $20^{\circ}C$ - CBO_5 (De Souza, 2001). Para a determinação do CBO foi utilizado o sistema designado *OxiTop*, o qual mede a pressão da fase gasosa num sistema fechado. No caso da existência de

atividade aeróbia, o oxigénio é consumido e ocorre a formação de dióxido de carbono, o qual é aprisionado numa solução alcalina de NaOH. Assim, o consumo de oxigénio encontra-se relacionado com a queda de pressão medida, permitindo a medição do CBO em mg/L (Veeken et al., 2003).

Para este ensaio foram utilizados 432 mL de amostra, os quais foram colocados no sistema *OxiTop* e mantido a temperatura constante de 20°C em câmara termostática. Os resultados em mg/L de CBO foram registados diariamente durante um período de 5 dias. De notar que, para o volume de amostra utilizado o intervalo de medição encontra-se entre 0 e 40 mg/L.

3.4 Ensaios de lixiviação *batch*

Após a caracterização das amostras de AMD e das escórias foram realizados ensaios de lixiviação dinâmica *batch* com o objetivo de avaliar a capacidade de neutralização das escórias em sistemas de tratamento ativos. Assim, foram adicionados 10 g de escórias em frascos de Erlenmeyer contendo 50 mL de água destilada ou AMD (dosagem de 200 g/L). Os frascos foram mantidos sobre agitação magnética durante 0,5 h, 2h, 24h ou 48 h. Após a paragem de agitação num dos tempos indicados, foi medido o pH, condutividade elétrica e potencial redox da solução, a qual foi posteriormente filtrada e a fase líquida analisada em absorção atómica e a fase sólida, após secagem na estufa a 105 °C durante 24 h, analisada no FRX. Este ensaio foi igualmente repetido utilizando apenas AMD para uma dosagem de 40 g/L de cal e escória. Para os ensaios de lixiviação *batch* utilizando AMD, os mesmos foram realizados em duplicado, tendo-se representado os resultados como a médias destes.

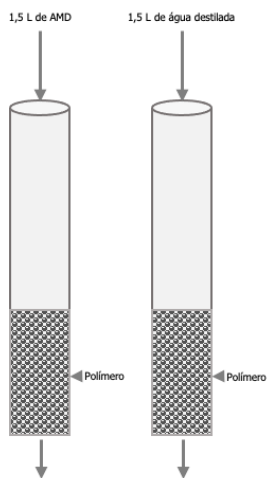
3.5 Ensaios em coluna

Estes ensaios de lixiviação, cujo objetivo era avaliar a capacidade de neutralização das escórias como um sistema de tratamento passivo de AMD, foram realizados utilizando colunas de 5 cm de diâmetro e 50 cm de altura, correspondente a um volume de 981,25 cm³. Desta forma, foram executados 5 ensaios em coluna (E0 – E4), nos quais foram avaliadas diferentes dosagens e configurações de escórias e cal para 1,5 L de AMD ou

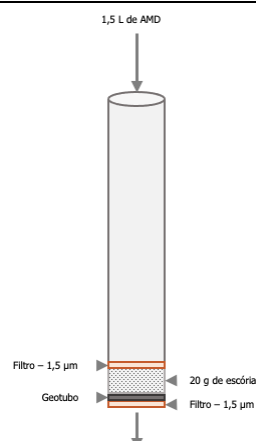
água destilada. Para a bombagem dos AMD / água destilada do recipiente original para a coluna foram utilizadas duas bombas peristálticas (uma para cada coluna) *ISMATEC BVP* e *Baoding Shenchen Precision Pump Co.,Ltd LabS3/UD15*. Os ensaios realizados encontram-se sumariados na

Tabela 1.

Tabela 1 - Ensaios de lixiviação em coluna – configurações e dosagens

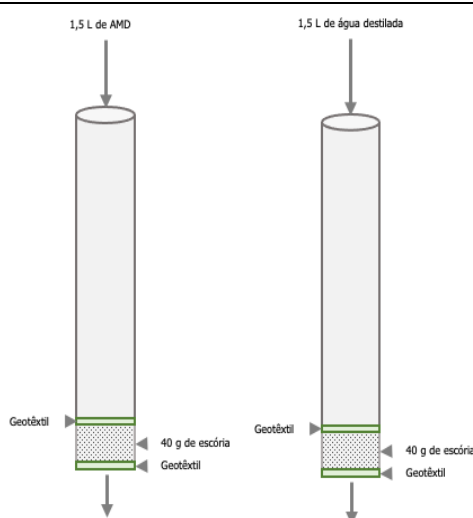
REF.	Configuração	Descrição
E0	 1,5 L de AMD 1,5 L de água destilada Polímero Polímero	Este ensaio foi realizado utilizando um polímero de poliuretano, no qual foi incorporada a escória. A utilização deste polímero tem como objetivo evitar o arrastamento da escória juntamente com os drenados, uma vez que se trata de um material fino. A preparação do polímero foi concretizada com a utilização de 5 g de escórias, a qual foi misturada com 12 g de poliol e mantida sob agitação durante 10 minutos. De seguida, foram adicionadas 19 g de isocianato à mistura, a qual foi agitada durante 10 minutos. Por fim, a mesma manteve-se em repouso durante 24h, após as quais o polímetro foi cortado em peças de dimensão cúbica com lado de, aproximadamente 1 cm, e adicionado à coluna. Este teste foi realizado com 1,5L de AMD e, para além da dosagem anterior, o mesmo foi repetido utilizando um polímero com 15g de escória na sua constituição. De notar que os testes indicados foram realizados utilizando água destilada como controlo.

E1



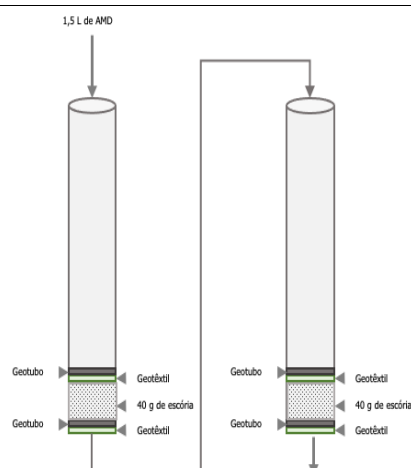
O ensaio E1 foi realizado utilizando 1,5L de AMD, os quais passaram por uma coluna composta por 20 g (equivalente a uma dosagem de 13,33 g/L) de escória – agente neutralizante. Foram utilizados dois filtros de porosidade 1,5 µm e um geotubo de forma a evitar o arrastamento da escória e avaliar a utilização do geotubo para este fim.

E2

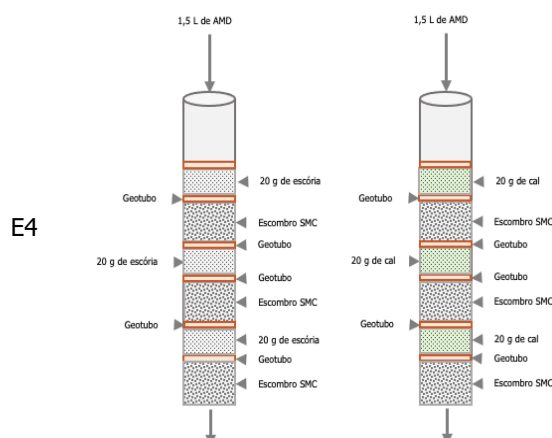


O ensaio foi realizado utilizando 1,5L de AMD, os quais passaram por uma coluna composta por 40 g (equivalente a uma dosagem de 26,67 g/L) de escória – agente neutralizante. Foram utilizados dois geotêxtil de forma a evitar o arrastamento da escória e avaliar a utilização do geotêxtil para este fim. Este ensaio foi igualmente realizado recorrendo a 1,5L de água destilada.

E3



O ensaio foi realizado utilizando 1,5L de AMD, os quais circularam em série por duas colunas com a mesma configuração. Cada coluna seria composta por 40 g de escória e dois geotubos e geotêxtil de forma a eficiência da combinação destes dois materiais no aprisionamento da escória no leito, evitando o seu arrastamento.



O ensaio foi realizado utilizando 1,5 L de AMD, os quais passaram por uma coluna constituída por três leitos de 20 g de escória suportados com escombros proveniente da Mina de Neves Corvo - Somincor. Foi utilizado geotubo de forma evitar o arrastamento da escória, após verificada a sua eficiência nos testes anteriores. Este ensaio foi realizado nas mesmas condições com três leitos de 20 g de cal.

4. Resultados e discussão

4.1 Caracterização de amostras

4.1.1 Caracterização inicial das amostras de drenados

Como referido anteriormente, após a recolha dos AMD, estes foram caracterizados em relação ao pH, condutividade elétrica, sólidos dissolvidos totais, potencial redox e temperatura, tendo-se obtido os resultados indicados na Tabela 2.

Tabela 2 - Caracterização inicial das amostras de drenados (pH, condutividade elétrica, TDS e T)

Amostra	pH	Condutividade elétrica [mS/cm]	TDS [mg/L]	Eh [mV]	T[°C]
Escombreira	2,951	43,8	OFL (>2000)	185,80	19,6
CAC	2,776	7,28	OFL (>2000)	206,60	18,2
INA	3,304	14,88	OFL (>2000)	206,70	18,6
Vala	2,825	13,04	OFL (>2000)	218,90	18,7

Como referido anteriormente, os AMD são caracterizados por valores de pH baixos e elevadas quantidades de metais dissolvidos. Analisando a Tabela 2 podemos então confirmar a afirmação anterior, uma vez que os valores de pH das amostras são em torno de 3 e a condutividade elétrica, em particular na amostra da escombreira, é alta, evidenciando a presença de iões metálicos. O potencial redox (Eh) medido revela a existência de um ambiente oxidante o qual favorece a formação de AMD.

4.1.2 Análise granulométrica

Da combinação dos resultados das análises granulométricas feitas a partir da crivagem e do granulómetro resultou a curva granulométrica representada na Figura 10. A partir destes dados determinaram-se os D_{10} , D_{50} , D_{80} e D_{90} os quais são, respetivamente, 9,63 μm , 53,07 μm , 140,9 μm e 302,2 μm . De notar que 50% das partículas da amostra apresentam um diâmetro inferior a 53,07 μm , isto é, relacionando com a escala de Wentworth, o equivalente a um silte grosseiro.

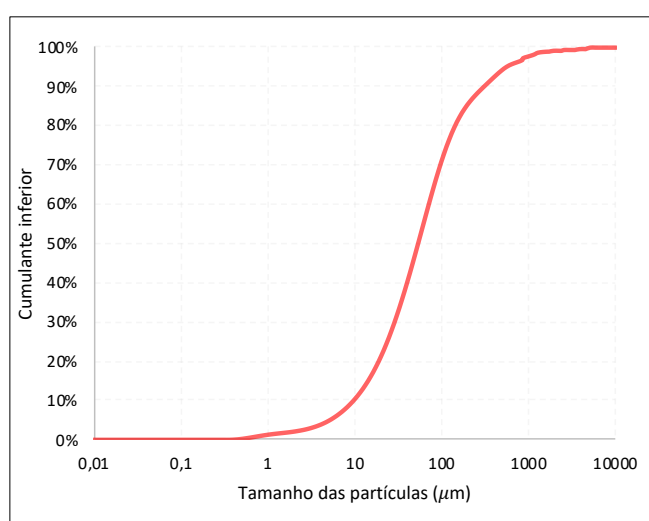


Figura 10 - Curva granulométrica da amostra de escórias

4.1.3 Determinação do pH

A determinação do pH, feita de acordo com o procedimento indicado no ponto 3.2.2, foi realizada em duplicado, tendo-se obtido o valor médio de 11,960. Estes valores, encontram-se relativamente próximos do pH da cal (CaO) a qual, de acordo com (Al-Mukhtar et al., 2010), possuiu a capacidade de gerar ambientes alcalinos com pH em torno de 12,4.

4.1.4 Determinação da cal livre – método do etilenoglicol

A determinação da CaO equivalente, isto é os óxidos e hidróxidos de cálcio livres ($\text{CaO} + \text{Ca(OH)}_2$) poderão ser obtidos utilizando o método do etilenoglicol o qual, tal como referido nas referências bibliográficas não distingue a forma química do cálcio. Assim, de forma a obter a diferenciação dos teores da CaO e Ca(OH)_2 , este ensaio deveria ser complementado com uma análise termogravimétrica, porém para o propósito da aplicação em estudo (neutralização) prescindiu-se deste complemento. Da aplicação do método anteriormente descrito, obteve-se a percentagem média de CaO livre equivalente da escória de 0,13 % (Tabela 3). Comparando com os resultados obtidos por Li et al. (2020), isto é, um intervalo entre 0,9 – 3,4 %, e com os obtidos por Carneiro (2021), cujos resultados foram 0,31% e 0,28 %, podemos inferir que o valor médio obtido é ligeiramente inferior aos indicados na bibliografia.

Tabela 3 - Resultados do ensaio da determinação da cal livre equivalente pelo método do etilenoglicol

Nº do ensaio	1	2
HCl adicionado na titulação (mL)	4,1	4,6
% CaO livre equivalente	0,12	0,13

4.1.5 Determinação da quantidade de enxofre

O ensaio para a determinação do enxofre, realizado em duplicado, resultou em 19,87 g/kg e 21,06 g/kg, isto é 1,987% e 2,106%, respetivamente. Comparando o valor médio dos ensaios anteriores, 2,047%, com os resultados obtidos por Li et al. (2020), o qual mostra que o teor médio de S em 10 amostras de LFS varia entre 0,542 - 0,994 %, verificamos que o valor obtido é superior aos indicados na bibliografia.

4.1.6 Determinação da capacidade de neutralização

Inicialmente, com o objetivo de determinar a capacidade de neutralização, foi realizado um ensaio preliminar no qual pequenas porções de HNO_3 eram adicionadas às soluções até que um pH de igual ou inferior a 4 fosse atingido sem que a relação de L/S ultrapassasse o valor de 11. Desta forma, analisando o gráfico da Figura 11, verifica-se que o pH da amostra de escória não atingiu o pH de 4 sem que a condição da relação L/S com um ácido e uma concentração de 2 M fosse ultrapassada. Assim, para um pH

de 4,67 foram necessários 17,23 mol H^+ / kg de escória. No entanto, de acordo com (Carneiro, 2021), foram necessárias 11 mol H^+ /kg escória para atingir o pH de 3, isto é, um valor inferior aquele obtido para um pH de 4,67.

Analisando a curva ilustrativa do comportamento da cal, é possível inferir que após o pH de 11,489, para o qual foram necessárias 20,85 mol H^+ / kg de cal, ocorre uma descida abrupta de pH com a adição de $[HNO_3] = 4M$. Por observação do gráfico, serão necessárias, aproximadamente, 26 mol H^+ / kg de cal para se obter um pH de 4,67. Podemos então concluir que, apesar de o pH inicial da escória e da cal serem semelhantes, a capacidade de neutralização da cal é superior à das escórias.

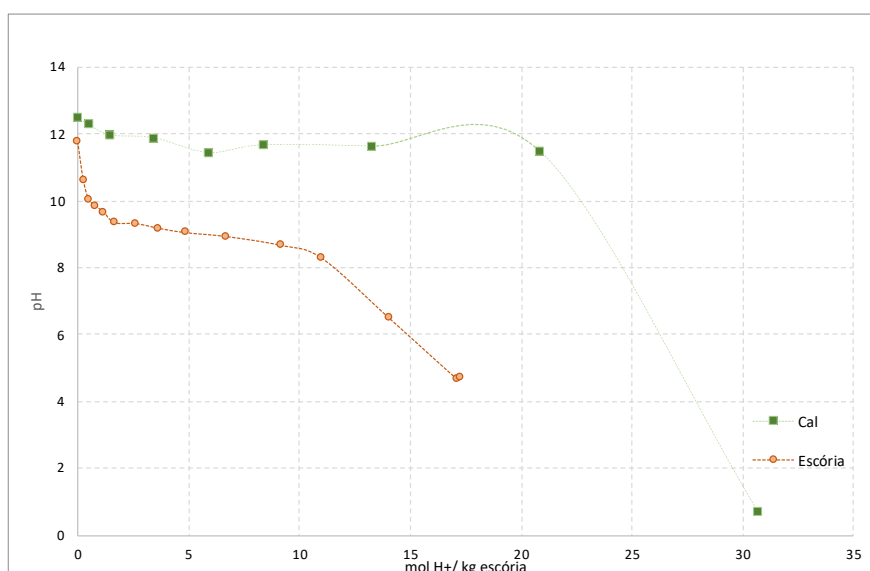


Figura 11 - Ensaio preliminar de neutralização da escória e da cal

Posteriormente, utilizando a informação do consumo de ácido em mol H^+ / kg de escória, foram adicionados 150 mL de uma solução (129,225 mL de HNO_3 (2M) + 20,75 mL de água destilada) a uma amostra de 15 g de escória, a qual se manteve em agitação por 48 h, tendo-se repetido o mesmo procedimento para uma amostra de 15 g de cal. Por análise da Tabela 4 podemos concluir que, tal como esperado, para a mesma adição de ácido, ao fim de 48h o pH da cal é superior em 3,099 unidades ao da escória. Este resultado comprova, portanto, o facto de a cal apresentar uma maior capacidade de neutralização do que as escórias, tal como constatado anteriormente.

Tabela 4 – Teste da capacidade de neutralização da escória e da cal

Tempo	pH	
	Escória	Cal
$t_0 + 4h$	7,565	12,011
$t_0 + 44h$	8,728	11,889
$t_0 + 48h$	8,784	11,883

4.1.7 Carência bioquímica em oxigénio (CBO)

A carência bioquímica em oxigénio (CBO), tal como mencionado anteriormente, reflete a quantidade de oxigénio consumido pelas bactérias para decompor a matéria orgânica sob condições aeróbias. Observando o gráfico da Figura 12 verifica-se que o valor de CBO em mg/L aumenta continuamente até ao quinto dia, o qual tem o valor de 18 mg/L. Face a este aumento, e considerando que o processo de oxidação da matéria orgânica é lento, podemos concluir que os 5 dias foram insuficientes para a estabilização da matéria orgânica no efluente. De acordo com Fiúza (2015) o valor máximo de CBO para efluentes de mineração de minério de metais base e ferro é de 50 mg/L. Comparando com o resultado obtido (18 mg/L), verifica-se então que o valor de CBO para AMD analisados encontram-se localizados entre dos limites aceites para estes efluentes. O Decreto-Lei n.º 236/98 refere que os valores limites de emissão (VLE) na descarga de águas residuais para o CDB₅ a 20°C são de 40 mg/L de O₂. Desta forma, os valores obtidos no ensaio encontram-se dentro do previsto na legislação.

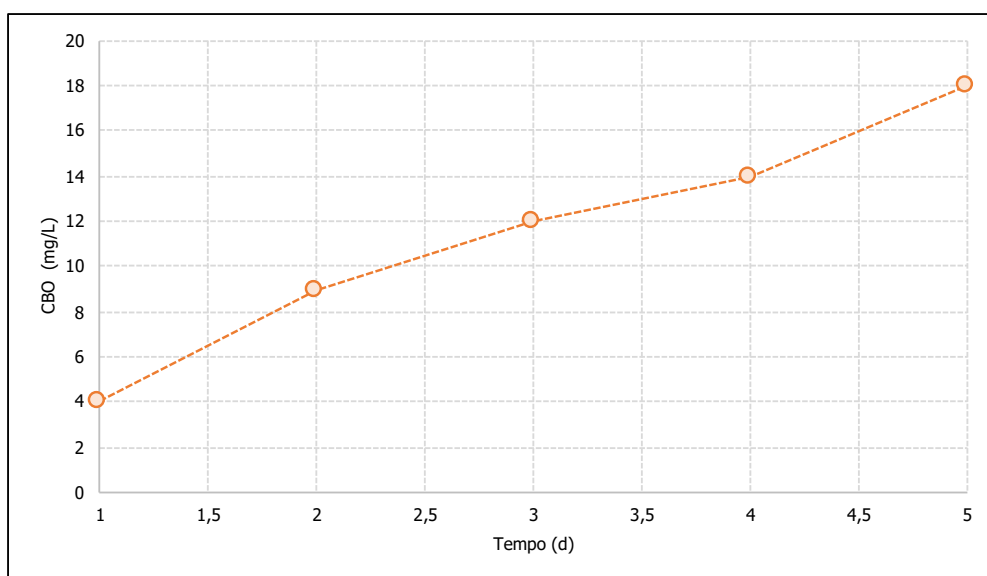


Figura 12 - Carência bioquímica em oxigênio (CBO)

4.1.8 Ensaios de lixiviação *batch*

4.1.8.1 Dosagem 200 g/L - análise da evolução do pH, condutividade e potencial redox

Os resultados de pH e o potencial redox da fase líquida dos ensaios de lixiviação *batch* com uma dosagem de 200 g/L de escórias encontram-se representados no gráfico da Figura 13, o qual representa a média dos resultados obtidos nos dois ensaios. Analisando o gráfico, verificamos que o pH da água aumenta rapidamente e, ao fim de 0,5 h corresponde a 11,78. Após as 0,5 h o pH estabiliza a um pH próximo de 12. Por outro lado, a amostra com drenados ácidos, cujo pH inicial é 2,95, é elevado a 5,91 ao fim de 0,5 h, seguido de 7,00, 8,93 e 9,20 para 2h, 24h e 48 h, respetivamente.

Por interpretação do gráfico, o potencial redox – Eh – apresenta um comportamento inverso ao do pH, isto é, decresce ao longo do tempo com o aumento do pH. Desta forma, o Eh do ensaio realizado com água destilada, cujo Eh em $t_0 + 0,5$ h tem o valor de -289,75 mV, ao fim de 2 h diminui para -301,30 mV, encontrando-se estável até às 48h em torno deste valor. A amostra de AMD apresenta um Eh em $t_0 = 185,0$ mV, o qual diminui para 129,05 mV ao fim de 0,5 h, e para 7,48 mV em $t = 2$ h. Neste período de tempo cujo pH varia entre 2,95 e 7,77 os AMD exibem um ambiente oxidante, no

entanto, durante o período entre as 24h e as 48h o Eh varia entre -92,9 mV e -115,55 mV, refletindo assim um ambiente redutor.

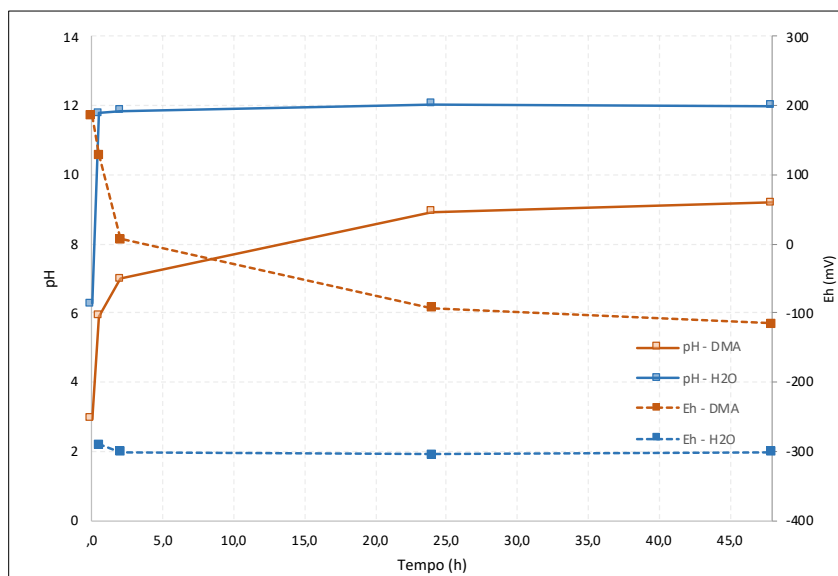


Figura 13 - Ensaio de lixiviação batch – 200 g/L - pH e Eh

Ao contrário dos parâmetros anteriores, a condutividade elétrica em ambos os ensaios foi representada individualmente, tal como mostrado nos gráficos da Figura 14. Esta representação é justificada pela presença de um valor anómalo no Ensaio 1 às 0,5h, correspondente a 4,45 mS/cm, o qual iria influenciar a média dos ensaios. A condutividade elétrica reflete a presença, concentração, mobilidade e valência dos iões presentes, sendo que, quanto mais “pura” a água, menor o valor deste parâmetro (Ferreira, 2016). Analisando as representações gráficas da Figura 14, verificamos que, à exceção do valor anómalo, não existem grandes variações nos valores da condutividade estando estes próximos de 30 mS/cm e 0,0033 mS/cm para as amostras de AMD e água, respetivamente. Comparando os valores médios anteriores podemos concluir que a condutividade elétrica dos AMD é 9163 vezes superior à da água, o que aponta para a presença de iões metálicos nos drenados.

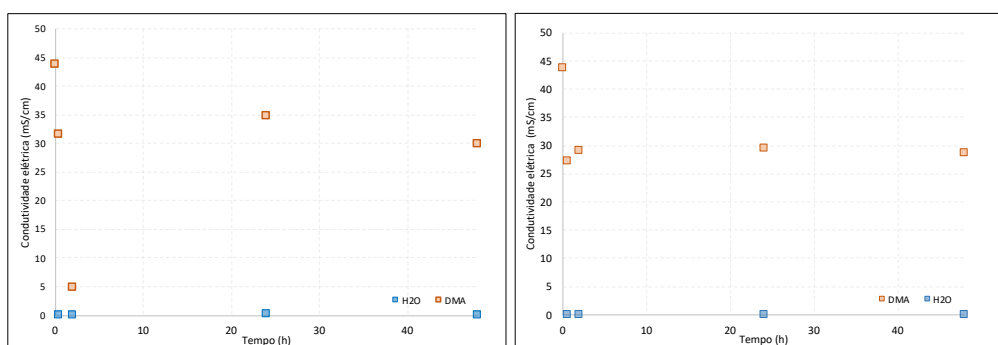


Figura 14 – Ensaio de lixiviação em batch – 200 g/L – condutividade elétrica: à esquerda Ensaio 1 e à direita Ensaio 2

4.1.8.2 Dosagem 40 g/L - análise da evolução do pH, condutividade e potencial redox

Os resultados de pH e o potencial redox da fase líquida dos ensaios de lixiviação *batch* com dosagens de 40 g/L, quer de escórias quer de cal, encontram-se representados no gráfico da Figura 15. Analisando os resultados verifica-se que o pH inicial de 3,108 é aumentado em $t=0,5$ h para 4,38 e 4,37 para as amostras de escória e cal, respetivamente. Posteriormente, o pH nas amostras de escórias cresce a uma taxa superior à da cal, sendo os pH finais de ensaio 8,055 para as escórias e 4,968 para a cal. No entanto, este resultado não está de acordo ao esperado uma vez que o potencial de neutralização da cal deveria ser superior à das escórias, não sendo expectável um pH final da cal tão baixo e inferior ao das escórias. Esta ocorrência pode ser justificada pela agitação insuficiente, a qual, juntamente com a hidratação rápida da cal, provocou uma diminuição da superfície de contacto dos drenados com a cal, inibindo a neutralização dos mesmos. Analisando os resultados do Eh verifica-se que estes refletem as conclusões retiradas para os valores de pH, evidenciando um valor final de 154,55 mV, ou seja, um ambiente oxidante, para amostra de cal e -56,45 mV para as escórias, refletindo um ambiente redutor.

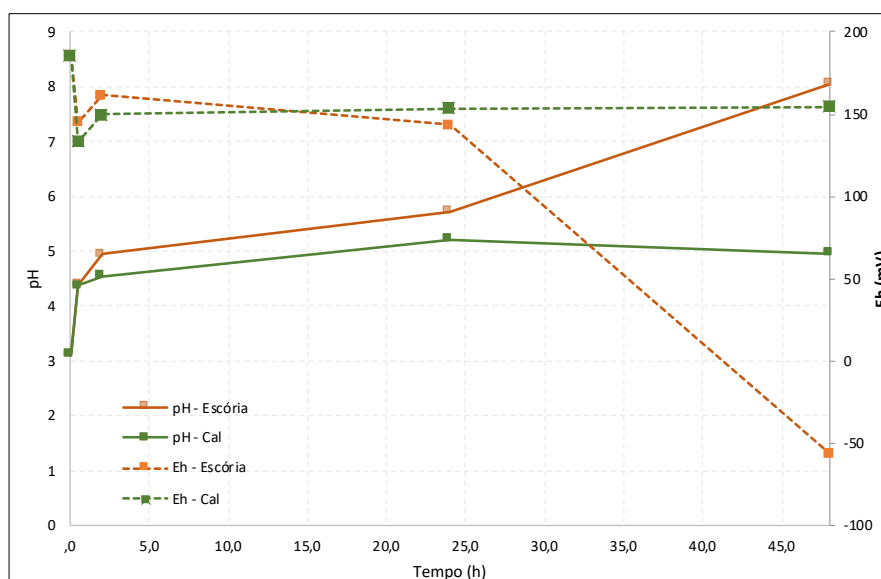


Figura 15 - Ensaio de lixiviação batch - 40g/L - pH e Eh

Os resultados da condutividade elétrica podem ser observados no gráfico da Figura 16. Por observação destes verifica-se que a condutividade elétrica inicial (51,2 mV) é reduzida em ambos os ensaios para $t=0,5h$ e $t=2h$, seguida de um aumento até $t=48h$, cujos valores são 55,3 mV para a cal e 52,25 mV para as escórias. Estes valores refletem a presença de iões metálicos nos drenados, a qual deverá ser comprovada pela análise química. Dado que a condutividade elétrica da cal é superior à da escória, será de esperar uma maior quantidade de iões metálicos na fase líquida do ensaio realizado com a cal comparativamente com a escória.

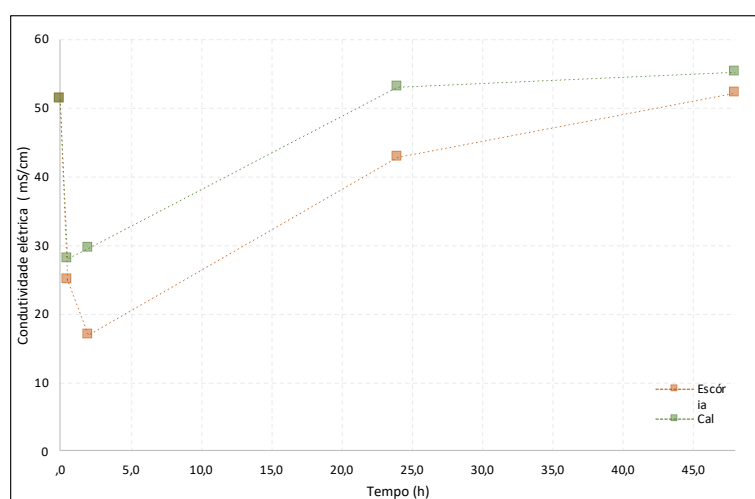


Figura 16 - Ensaio de lixiviação em batch - 40 g/L - condutividade elétrica

4.1.8.3 Comparação das dosagens de 200 g/L e 40 g/L de escórias no tratamento de AMD - análise da evolução do pH, condutividade e potencial redox

Os resultados do pH e Eh das as doses de 200 g/L e 40 g/L de escórias encontram-se representados no gráfico da Figura 17. Por observação do gráfico verificamos que o pH final da dosagem de 200 g/L é superior 1,15 unidade em relação à de 40g/L, apesar de, em ambas as soluções, o pH inicial aumentar continuamente até às 48h. Relativamente ao potencial redox, ao fim das 48h, o Eh da dosagem de 200 g/L é inferior 59,1 mV comparativamente às 40 g/L, proporcionando assim um ambiente mais redutor. Esta diferença de potencial redox existente nas diferentes dosagens poderá ser justificada pelas respetivas diferenças de pH o qual, por sua vez, encontra-se relacionado com a precipitação de metais.

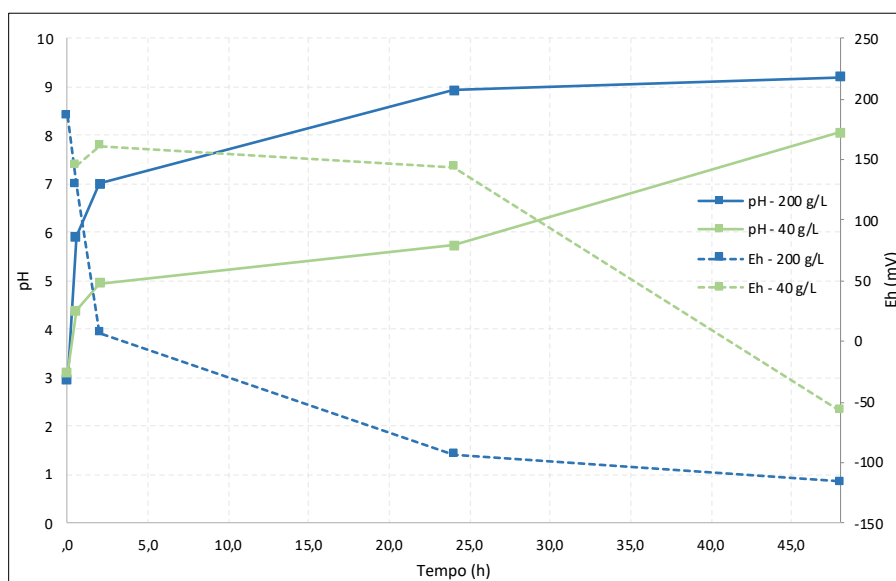


Figura 17 - Ensaio de lixiviação batch – 200 g/L e 40g/L - pH e Eh

A condutividade elétrica, representada na Figura 18, apresenta o mesmo comportamento em ambas as dosagens, isto é, ocorre uma queda abrupta até às 2 h, seguida de um aumento contínuo até às 48h. No entanto, ao fim de 48h a condutividade elétrica da dosagem de 40 g/L é superior 22,88 mS/cm em comparação com a dosagem de 200 g/L. Esta diferença poderá estar relacionada com uma diminuição superior da concentração de iões em solução na dosagem de 200 g/L comparativamente com a

dosagem de 40 g/L. No entanto, esta conclusão deverá ser complementada pela análise dos diagramas Eh – pH, realizada na secção 4.1.8.7.

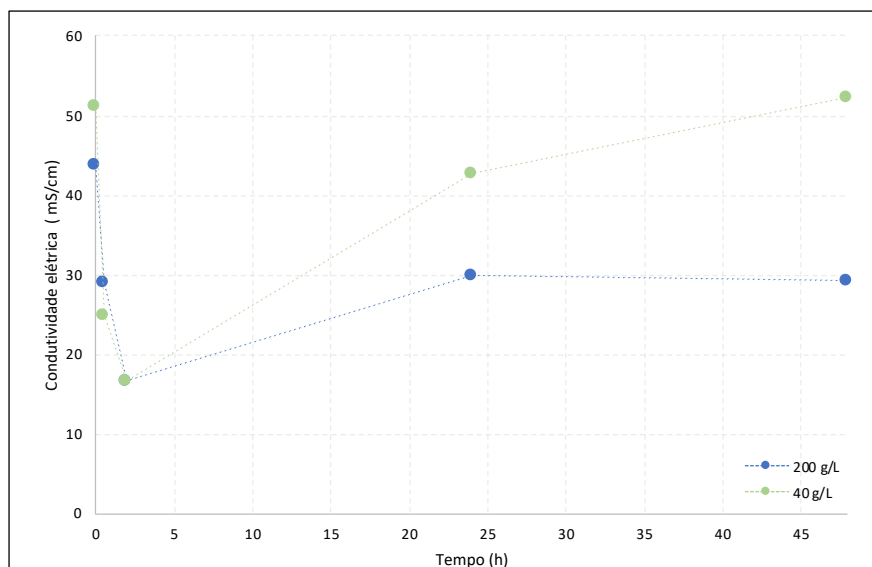


Figura 18 - Ensaio de lixiviação batch – 200 g/L e 40 g/L – condutividade elétrica

Desta forma, a adição de diferentes dosagens influencia os resultados dos parâmetros acima analisados.

4.1.8.4 Dosagem 200 g/L – composição química das fases sólida e líquida

Analisando os resultados da análise química da fase sólida, Figura 19, podemos inferir que, com a evolução do tempo e respetivo aumento de pH, ocorre uma diminuição de Ca, Ti e Sr nos ensaios realizados com AMD. Por outro lado, para estes mesmos ensaios, evidencia-se o aumento de Fe, Mn, Cu e Zn. Analisando a % de elementos dos testes realizados com a água, verificamos que para $t=0,5$ h verifica-se diminuição de Ca, Ti, Mn, Fe e Sr (o Zn manteve-se estável ao longo do ensaio), passando a aumentar lentamente até ao final do ensaio. Comparando os resultados obtidos com a composição inicial da escória, onde não foram detetados Cu e Zn, somos levados a crer que estes elementos poderão ter resultado da formação de precipitados a partir da fase líquida. A diminuição da % de Ca nos ensaios com AMD pode ser justificada pelo seu consumo nas

reações com o Fe, Mn, Cu e Zn existentes nos AMD. De notar que o Zr, apesar de estar presente na composição inicial da escória, não é detetado na análise da fase sólida de ambos os ensaios.

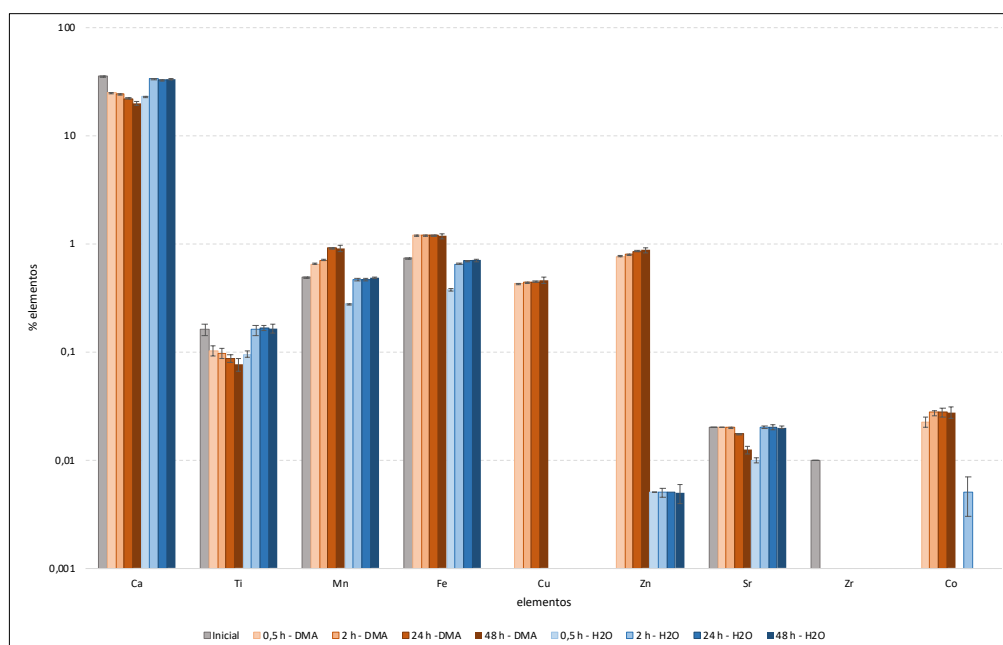


Figura 19 - Ensaio de lixiviação em batch – 200 g/L – análise química da fase sólida

A composição química da fase líquida encontra-se representada na Figura 20. Analisando o gráfico, e comparando com a composição química inicial dos AMD representada a cinzento, podemos inferir que, para os ensaios realizados com AMD, ocorre a diminuição da concentração todos os elementos analisados, ou seja, Fe, Cu, Zn e Mn, com o aumento progressivo de pH. De acordo com análise química da fase sólida verifica-se o aumento na fase sólida dos elementos Fe, Cu, Zn e Mn, o que sugere, devido à sua diminuição na fase líquida, que estes poderão então ter resultado da formação precipitados. Nos ensaios realizados com escória e água, verifica-se uma diminuição de Fe, Cu e Mn, com o seu aumento na fase sólida. O Zn é identificado apenas no t=0,5h cujo pH é de 8,983. No entanto, tal como referido anteriormente, ambos o Zn e o Cu não se encontram presentes na composição inicial, ou seja, ambos os elementos terão origem na fase líquida a qual poderá, de alguma forma, ter sido contaminada durante os ensaios.

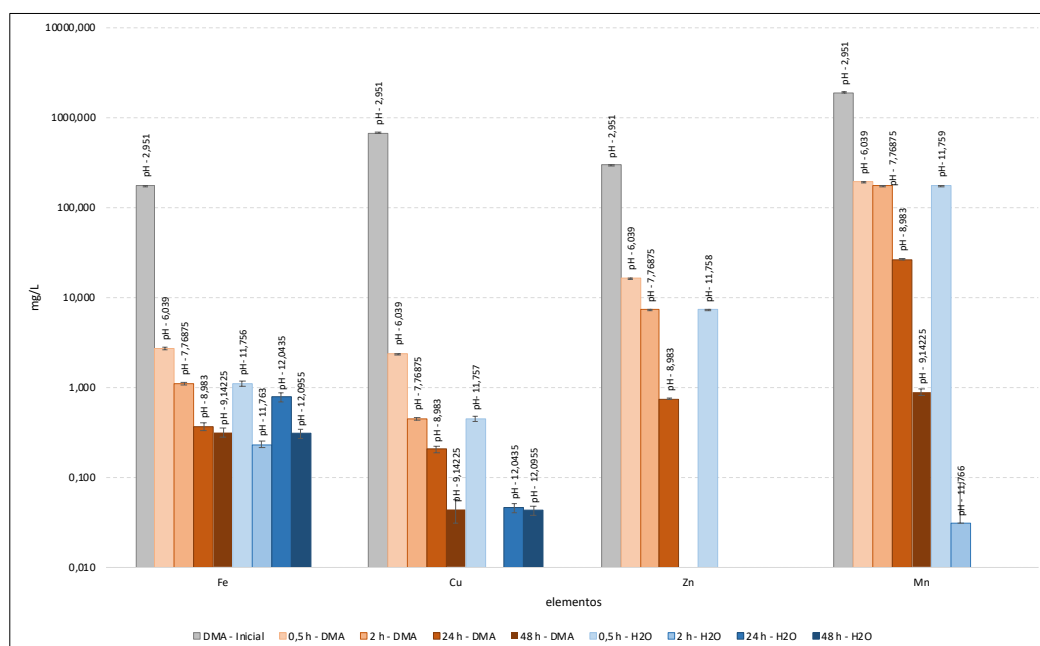


Figura 20 - Ensaio de lixiviação em batch – 200 g/L – análise química da fase líquida

4.1.8.5 Dosagem 40 g/L – análise química da fase sólida e líquida

Os resultados da análise química dos ensaios realizados com AMD com 40 g/L de escória e cal encontram-se representados na Figura 21. Nos ensaios realizados com a escória verifica-se uma diminuição na % de Ca, Ti e Sr. Por outro lado, ocorre o aumento de Mn, Fe, Cu, Zn, Co, Ni e Ta. Os ensaios realizados com cal apresentam resultados semelhantes aos realizados com a escória, ou seja, verifica-se o aumento Mn, Fe, Cu, Zn, Co, Ni, Ta e K. O K foi identificado apenas no ensaio realizado com a cal, o qual poderá fazer parte da constituição da mesma. Em ambos os ensaios, a diminuição do Ca poderá ser justificada pelo seu consumo nas reações de neutralização. De notar que o Co, Ni, Ta, Cu e Zn não fazem parte da constituição inicial da escória. Desta forma, a origem destes elementos poderá ser os AMD (fase líquida do ensaio).

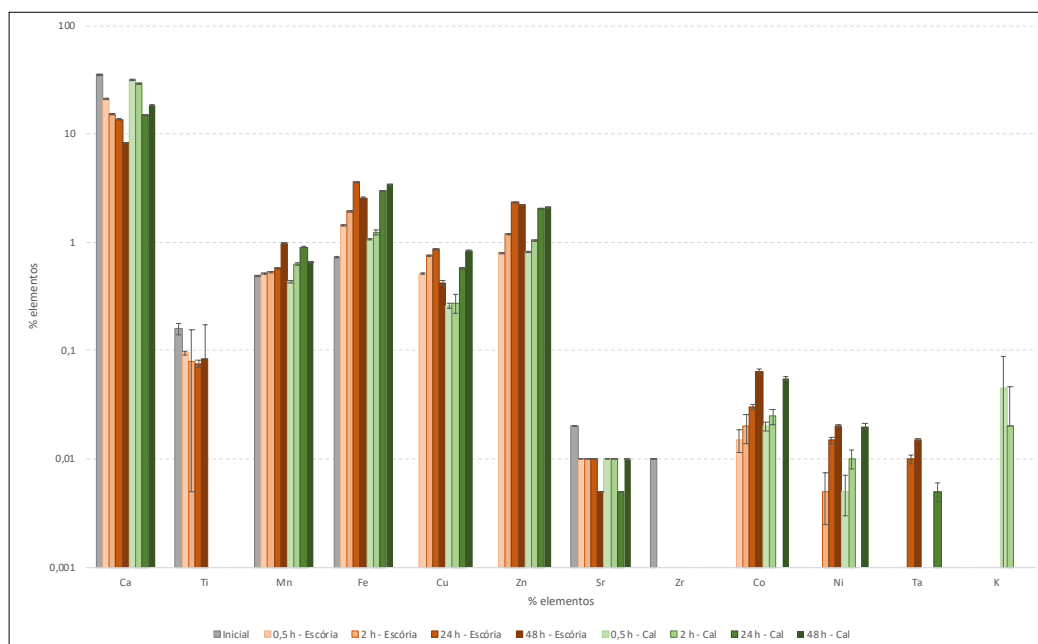


Figura 21 - Ensaio de lixiviação em batch – 40 g/L – análise química da fase sólida

Por análise do gráfico da Figura 22, o qual representa a concentração dos elementos em mg/L na fase líquida, observamos que, em ambos os ensaios ocorre a diminuição das concentrações de Fe, Cu, Zn e Mn, no entanto esta diminuição é mais acentuada no ensaio realizado com a escória, cujo pH final é superior 3,088 unidades ao da cal, podendo esta ser a justificação para a existência da discrepância de valores entre os ensaios. Uma vez que na fase sólida ocorre o aumento da concentração destes elementos, podemos concluir que estes resultaram da formação de precipitados.

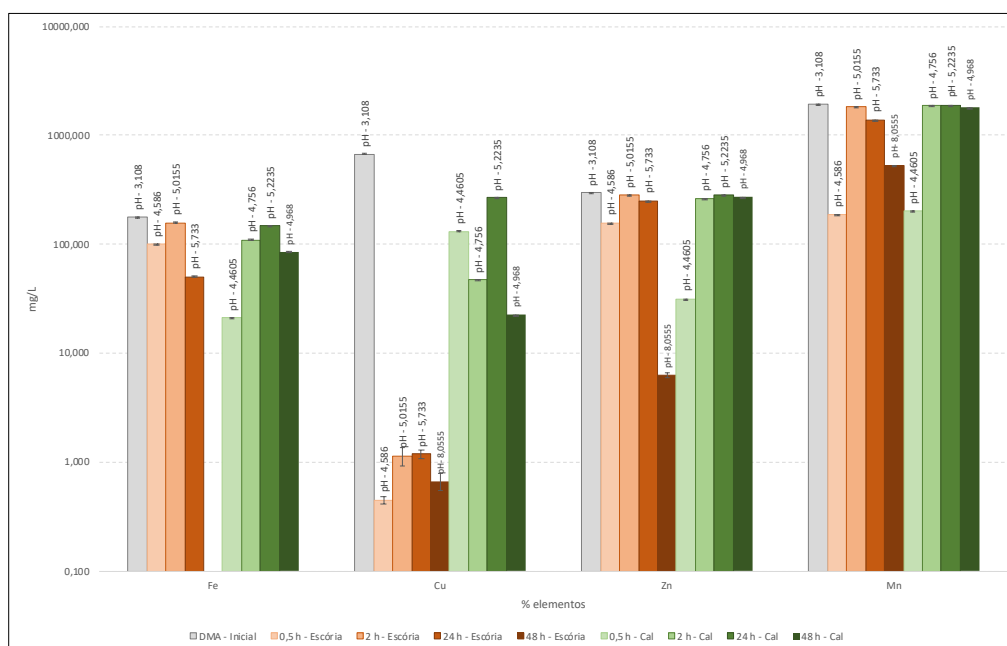


Figura 22 - Ensaio de lixiviação em *batch* – 40 g/L – análise química da fase líquida

4.1.8.6 Comparação das dosagens de 200 g/L e 40 g/L – análise química da fase sólida e líquida

A comparação da análise química das fases líquidas e sólidas das diferentes dosagens encontra-se representada nas Figura 23 e Figura 24, respetivamente. Comparando as fases líquidas, ocorre a diminuição de todos os elementos analisados (Fe, Cu, Zn e Mn). No entanto, a taxa de remoção de elementos com a dosagem de 200 g/L é superior à de 40 g/L. Tal poderá ser justificado pelas diferenças de pH verificadas ao longo de diferentes tempos para diferentes dosagens, o que poderá refletir-se na capacidade de remoção dos elementos. Relacionando com a condutividade elétrica (Figura 18) anteriormente analisada, esta variação de elementos confirma a conclusão anterior, isto é, a superioridade da condutividade elétrica da dosagem de 40 g/L comparativamente com a de 200 g/L poderá ser justificada pela presença de uma quantidade maior de iões na fase líquida, a qual conduz ao aumento da condutividade.

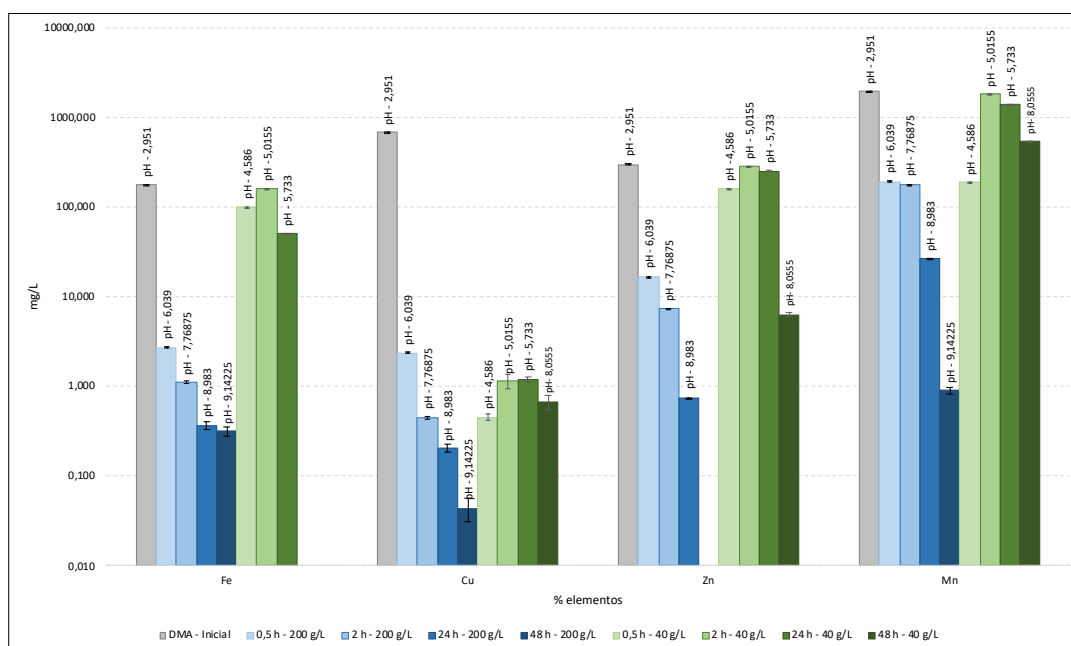


Figura 23 - Ensaio de lixiviação em *batch* – 200 g/L e 40 g/L – análise química da fase líquida

No entanto, analisando a Figura 24, verificamos um menor aumento dos elementos da fase sólida na dosagem de 200 g/L onde ocorre a maior diminuição dos mesmos elementos na fase líquida.

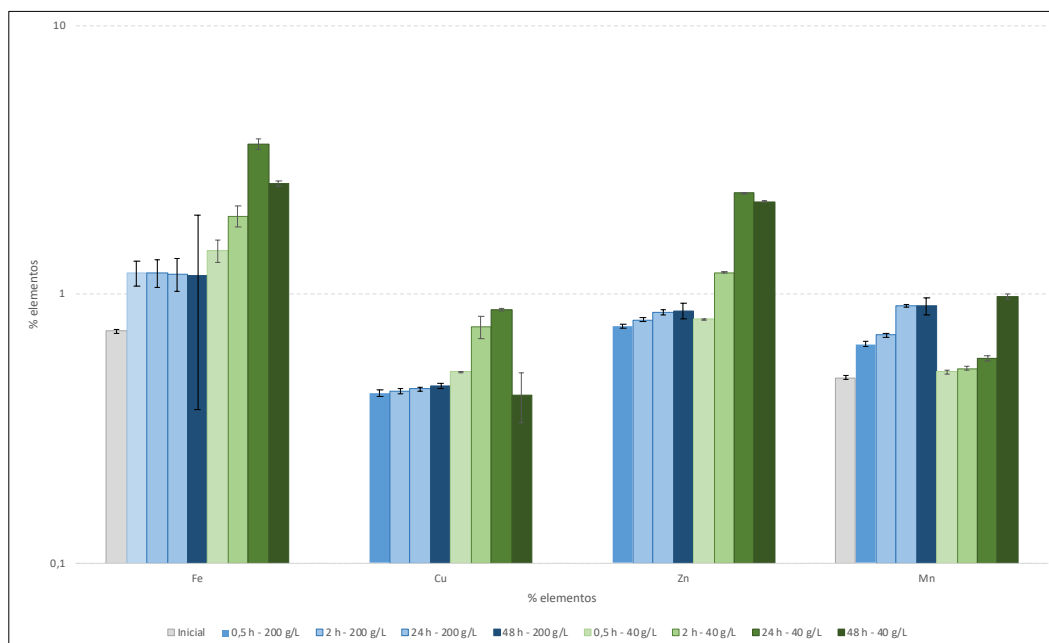


Figura 24 - Ensaio de lixiviação em *batch* – 200 g/L e 40 g/L – análise química da fase sólida

4.1.8.7 Comparação das dosagens de 200 g/L e 40 g/L – diagramas Eh – pH

Tendo em conta os valores de pH e Eh medidos nos estudos realizados para as diferentes dosagens poderá supor-se que as espécies existentes em $t=0,5$ h e $t= 48$ h correspondem às indicadas nos gráficos Eh – pH da Figura 25. Por observação dos mesmos, podemos, numa primeira conclusão, inferir que todos os elementos sofreram mobilidade, graças ao aumento de pH ao longo dos ensaios. Observando o comportamento do Mn, verificamos que, apesar do aumento de pH, este manteve-se sobre a forma iónica – Mn^{2+} . No entanto, deverá ser considerado que o Mn co-precipita com o ferro a pH próximo de 8, o qual contribui para a remoção do manganês. Relativamente ao Zn, este precipita a pH superior a 7,5, tendo, portanto, ocorrido a sua precipitação sobre a forma de $ZnOH^+$ a pH superiores a 8. O Fe, que se encontra na forma iónica (Fe^{2+}) em $t = 0,5$ h, precipita em ambos os ensaios em $t = 48$ h sobre a forma de Fe_2O_3 . O cobre sobre a forma iónica Cu^+ , existente em ambos os ensaios em $t=0,5$ h, sofre mobilidade, no entanto, ocorre apenas a sua precipitação sobre a forma de Cu (s) com uma dosagem de 200 g/L, cujo pH é de 9,201. Assim, graças à precipitação e tal como verificado anteriormente, ocorre a diminuição da concentração dos elementos Cu, Fe, Zn e Mn na fase líquida e o respetivo aumento na fase sólida.

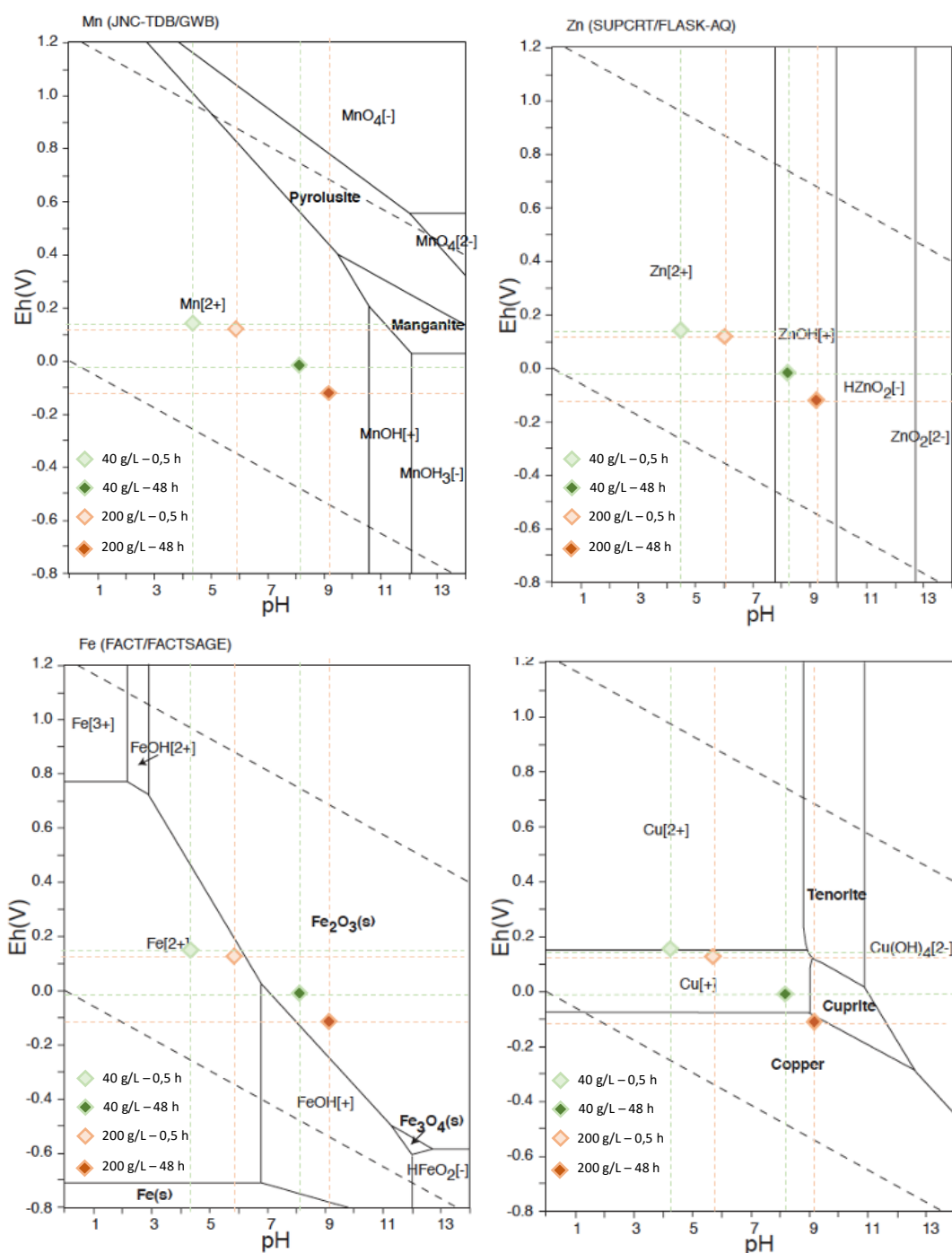


Figura 25 – Diagrama Eh - pH do Sistema metal-O-H. Concentração total do [metal] = 10^{-10} mol/kg, 298,15 K (25° C), 105 Pa Adaptado (Takeno, 2005), com alocação dos resultados experimentais para as dosagens 200 g/L e 40 g/L

4.1.9 Ensaios em coluna

Os ensaios em coluna, realizados com o propósito de avaliar a eficiência da escória no tratamento de AMD, foram concretizados de acordo com as configurações e dosagens indicadas na Tabela 1. De notar que a temperatura manteve-se estável durante os ensaios, em torno de 17,5 °C, sendo, portanto, desprezável a sua influência nos restantes parâmetros.

O ensaio E0 foi realizado recorrendo à sintetização de um polímero com escórias na sua composição. Inicialmente foi testada uma coluna com 2 g de escórias na composição do polímero, na qual se fizeram passar 1,5 L de AMD. No final do ensaio foi medido e registado um pH de 2,839, isto é, ocorreu uma ligeira diminuição ao pH inicial (2,842). Este ensaio foi igualmente realizado com 1,5 L de água destilada, tendo-se registado um pH final de 5,514. Comparativamente com o pH inicial da água destilada (7,238) ocorreu uma acidificação da solução. Posteriormente, face aos resultados anteriores, o ensaio foi repetido utilizando 15g de escórias na sintetização do polímero. No final dos ensaios, os pH iniciais de AMD (2,901) e água destilada (6,287) foram elevados a 4,116 e 7,065, respetivamente. Comparando as dosagens de escória utilizadas na criação do polímero podemos concluir que ambas foram insuficientes para um aumento de pH significativo. Esta ineficiência poderá igualmente ser justificada pela redução de superfície de contacto da escória devido à sua incorporação no polímero.

Os ensaios em coluna E1 e E2 foram realizados utilizando 26,66 g/L e 13,33 g/L de escória, respetivamente, através das quais se fizeram passar 1,5 L de drenados mineiros ácidos. Analisando a evolução do pH na Figura 26, verifica-se que o ensaio realizado com água rapidamente atinge um pH de 11,596, mantendo-se estável até ao final do ensaio em torno deste valor. No entanto, nos ensaios realizados com AMD com uma dosagem de 26,66 g/L, o pH cresce até $t=1$ h, cujo valor é 5,231, decrescendo a partir deste ponto até ao término do ensaio (4 h) onde o pH toma o valor de 3,345, ou seja, pH próximo do inicial (pH = 3,108). Para o ensaio realizado com uma dosagem de 13,33 g/L o pH inicial de 3,073 cresce até um máximo de 4,295 em $t = 2$ h, diminuindo para 3,303 ao final das 4 h. A diminuição do pH em ambos os ensaios poderá estar relacionada

com a perda da capacidade de neutralização da escória ao fim de 1h e 2h para 26,66 g/L e 13,33 g/L, respetivamente.

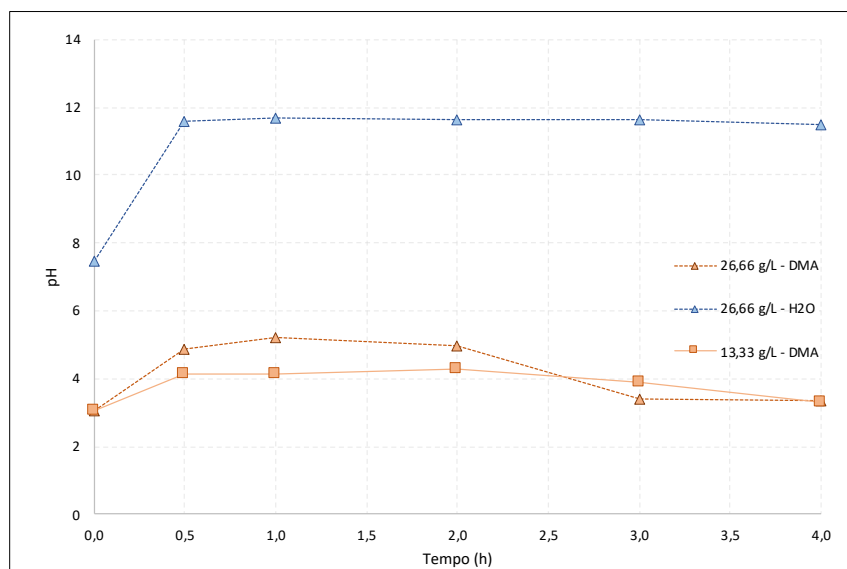


Figura 26 - Ensaios em coluna E1 e E2 - pH

Da análise da Figura 27 verificamos que a condutividade elétrica ao longo do ensaio oscila ligeiramente, no entanto, ao fim de 4h o valor da condutividade elétrica para a dosagem de 13,33 g/L é muito inferior ao de 26,66 g/L, indicando a presença de uma menor concentração de iões metálicos dissolvidos.

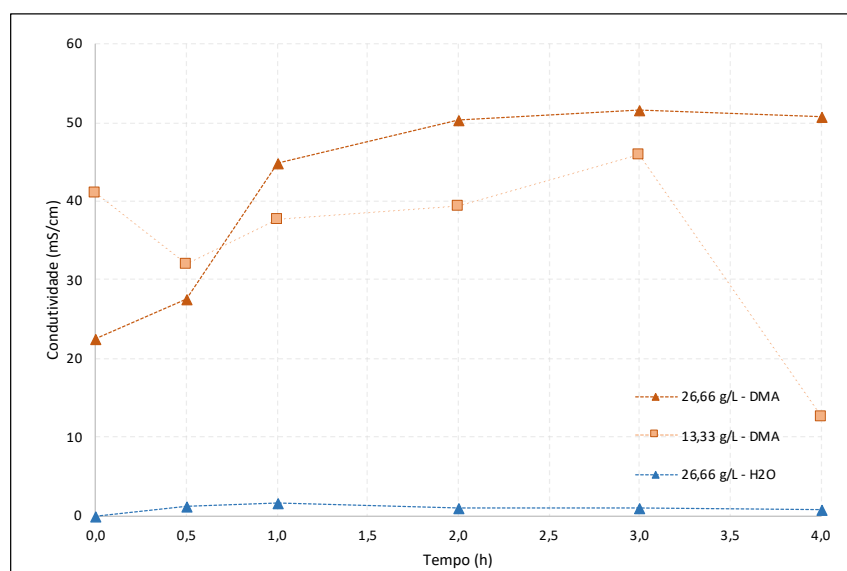


Figura 27 - Ensaios em coluna E1 e E2 – condutividade elétrica

A análise química da fase líquida, representada na Figura 28 evidencia, em ambos os ensaios, a diminuição semelhante dos elementos analisados, ou seja, Fe, Cu, Zn e Mn.

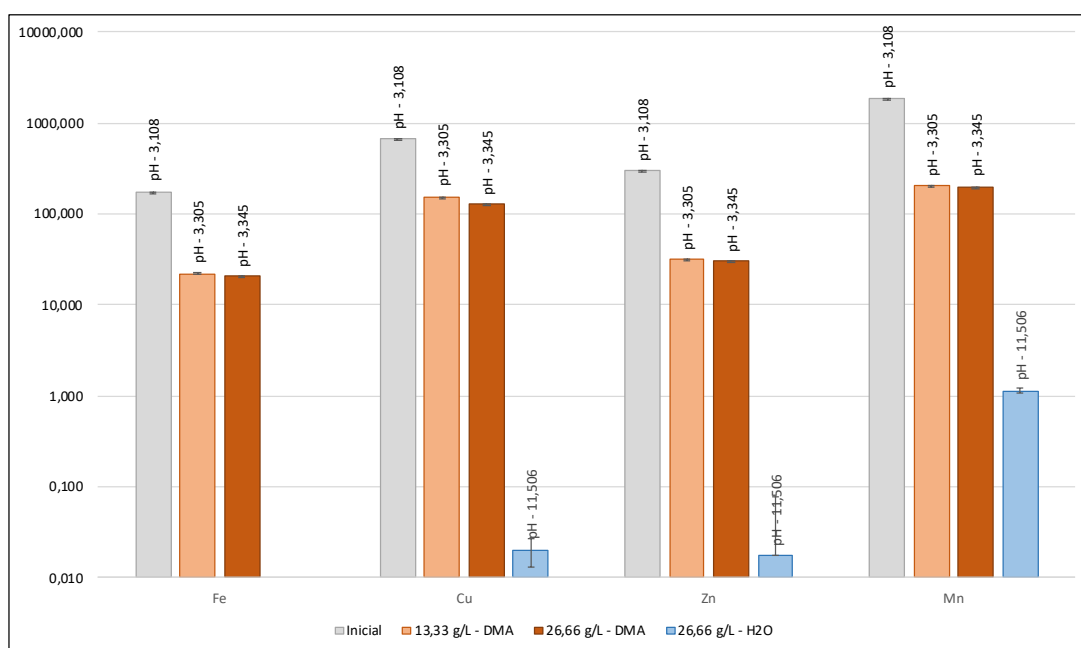


Figura 28 - Ensaios em coluna E1 e E2 - composição química - fase líquida

No ensaio E3, realizado com uma configuração de colunas em série, após 3h do início do ensaio foram recuperados 14,5 mL de lixiviado cujo pH era de 7,850. Após cerca de 40 minutos, o pH de 148 mL de AMD era de 6,684. Durante este período os lixiviados evidenciaram uma cor azul, resultante, possivelmente da presença de sulfato de cobre. Os valores de pH medidos revelam que entre as duas medições a escória perdeu capacidade de neutralização. De notar que, após 3h45 de ensaio ocorreu a oclusão dos poros da primeira coluna, impedindo a circulação dos AMD. Esta oclusão poderá ter ocorrido devido à acumulação de precipitados sobre a camada de escória.

No ensaio E4 realizado com cal, devido à rápida hidratação, a passagem dos AMD nos leitos designados foi interrompida, não existindo dados relativos a este ensaio. O pH final do ensaio realizado com a escória foi de 4,141.

5. Considerações Finais

5.1 Conclusão

Os drenados mineiros ácidos são um dos principais problemas associados à indústria mineira, durante e/ou após a atividade industrial. Estes, devido às suas características físicas e químicas, quando indevidamente tratados poderão criar danos irreversíveis aos ecossistemas. Posto isto, e devido aos custos associados ao seu tratamento, a presente dissertação foi elaborada no sentido de avaliar a viabilidade da utilização de escória branca resultante do processo de afinação com forno de panela no tratamento destes efluentes.

As escórias são um material fino ($D_{90} = 302,2 \mu\text{m}$) maioritariamente constituídos por cálcio (35,47%), ferro (0,73%), manganês (0,49%) e titânio (0,16%). No entanto, apesar do pH (11,95) e do teor de cálcio elevado na sua composição, a CaO livre é reduzida (0,13%). Para além disso, comparativamente com a cal, cuja capacidade de neutralização determinada foi $26 \text{ mol H}^+ / \text{kg}$, as escórias mostram uma redução deste parâmetro ($17,23 \text{ mol H}^+/\text{kg}$). Desta forma, as conclusões retiradas da caracterização da escória poderiam levantar questões acerca do potencial de utilização no tratamento de drenados ácidos.

Os AMD provenientes da escombreira da Somincor apresentam um pH reduzido, próximo de 3,03, uma condutividade elétrica de cerca de $47,5 \text{ mS/cm}$ e um potencial redox de $185,8 \text{ mV}$, evidenciando assim a presença de iões metálicos. Dos elementos analisados pela análise química, isto é, manganês, ferro, cobre e zinco, os AMD apresentam na sua constituição teores de $1912,50 \text{ mg/L}$, $672,758 \text{ mg/L}$, $296,695 \text{ mg/L}$ e $175,962 \text{ mg/L}$, respetivamente. A carência bioquímica de oxigénio, nestes drenados, encontra-se dentro dos limites legais definidos no Decreto-Lei n.º 236/98.

Os ensaios de lixiviação *batch*, realizados no sentido de simular um tratamento ativo e testados com uma dosagem de 200 g/L e 40 g/L de escória com AMD evidenciaram a capacidade da escória no tratamento de drenados ácidos. No ensaio realizado com 200 g/L de escória o pH final foi de 9,200. Para esta mesma dosagem o pH final do ensaio realizado pela água foi de 11,990, ou seja, em torno do pH obtido de caracterização da

escória. Para a dosagem de 40 g/L de escórias o pH final de ensaio foi de 8,056. Comparando a as dosagens utilizadas evidenciamos que os seus pH distam 1,15 unidades. Relativamente à utilização da cal, ao contrário do que seria de esperar, para uma dosagem de 40g/L, o pH dos AMD no final do ensaio eram de 4,968. Este acontecimento poderá ser justificado pela agitação insuficiente e pela hidratação rápida da cal. O potencial redox, à exceção do ensaio realizado com a cal, mostrou uma diminuição ao longo dos ensaios, ocorrendo a passagem de um ambiente oxidante para redutor. Este comportamento foi mais evidente no ensaio realizado com 200 g/L de escória no qual o potencial redox de final de ensaio era de -115,55 mV. A condutividade elétrica mostrou o mesmo comportamento em todos os ensaios, ou seja, ocorreu a sua diminuição no intervalo de tempo 0,5 – 2h, seguido de um aumento. Da análise química à fase líquida, podemos concluir que, de uma forma geral, ocorreu a diminuição da concentração dos elementos Fe, Cu, Zn e Mn, os quais terão aumentado na fase sólida. Comparando as dosagens de escórias, podemos inferir que esta diminuição na fase líquida torna-se mais acentuada com o aumento da dosagem utilizada. Por análise dos diagramas Eh-pH podemos verificar que os elementos anteriores sofreram mobilidade, ocorrendo a sua precipitação. Desta forma, podemos comprovar a eficácia da utilização da escória no tratamento de AMD num sistema de tratamento ativo a partir do *scale up* dos ensaios *batch*.

Os ensaios em coluna, realizados no sentido de simular um sistema passivo, não se mostraram eficientes no tratamento de AMD devido, essencialmente, à perda da capacidade de neutralização da escória e à oclusão dos poros devido à formação de precipitados.

5.2 Perspetivas futuras

A realização desta dissertação revela a necessidade de um estudo mais aprofundado de alguns pontos a fim de parametrizar utilização de escórias no tratamento de AMD. Desta forma, ao nível dos ensaios *batch* seria importante o teste de diferentes dosagens de escórias com o objetivo de determinar a dosagem ideal.

Relativamente aos ensaios em coluna, não deverá ser excluída a utilização das escórias neste âmbito, devendo-se testar novas configurações e dosagens. A utilização de *humidity cells* nestes testes seria igualmente relevante na previsão de drenados ácidos. Um outro ponto pertinente para o desenvolvimento de trabalhos futuros seria a utilização de modelos matemáticos na previsão de formação de precipitados.

Por fim, após encontrar as condições ideais da utilização das escórias no tratamento de AMD, seria interessante a concretização de um estudo económico, comparando a utilização da escória com as os agentes neutralizantes convencionais, tais como a cal e a dolomite.

Referências Bibliográficas

- Adegoloye, G., Beaucour, A.-L., Ortola, S., & Noumowe, A. (2016). Mineralogical composition of EAF slag and stabilised AOD slag aggregates and dimensional stability of slag aggregate concretes. *Construction and Building Materials*, 115, 171-178.
- Akcil, A., & Koldas, S. (2006). Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of cleaner production*, 14(12-13), 1139-1145.
- Al-Mukhtar, M., Lasledj, A., & Alcover, J.-F. (2010). Behaviour and mineralogy changes in lime-treated expansive soil at 20 C. *Applied clay science*, 50(2), 191-198.
- Amaral, F. A. D. d. (2007). Neutralização de drenagem ácida de minas com escória de aciaria elétrica do forno-painel. (Dissertação de Mestrado não editada, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais - PPGEM). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Porto Alegre.
- Licença Ambiental LA nº174/1.0/2017, (2017).
- Barnum, D. W. (1982). Potential-pH diagrams. *Journal of Chemical Education*, 59(10), 809.
- Belhadj, E., Diliberto, C., & Lecomte, A. (2012). Characterization and activation of basic oxygen furnace slag. *Cement and concrete composites*, 34(1), 34-40.
- Beverkog, B., & Puigdomenech, I. (1997). Revised pourbaix diagrams for zinc at 25–300 C. *Corrosion Science*, 39(1), 107-114.
- Bing, L., Biao, T., Zhen, M., Hanchi, C., & Hongbo, L. (2019). Physical and chemical properties of steel slag and utilization technology of steel slag at home and abroad. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, Sci. 242 032012
- Blais, J.-F., Djedidi, Z., Cheikh, R. B., Tyagi, R. D., & Mercier, G. (2008). Metals precipitation from effluents. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, 12(3), 135-149.
- Branca, T. A., Colla, V., Algermissen, D., Granbom, H., Martini, U., Morillon, A., Pietruck, R., & Rosendahl, S. (2020). Reuse and recycling of by-products in the steel sector: recent achievements paving the way to circular economy and industrial symbiosis in Europe. *Metals*, 10(3), 345.

- Brand, A. S., & Fanijo, E. O. (2020). A Review of the Influence of Steel Furnace Slag Type on the Properties of Cementitious Composites. *Applied Sciences*, 10 (22), 8210.
- Brites, R. M. T. (2016). *Estudo de melhoria da gestão da manutenção de uma empresa siderúrgica* (Dissertação de Mestrado não editada, Engenharia Mecânica). Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Lisboa.
- Carneiro, M. B. L. R. (2021). Valorização da Escória Branca Resultante do Processo de Afinação na Aciaria Elétrica. (Dissertação de Mestrado não editada, Engenharia do Ambiente). Universidade do Porto, Faculdade de Engenharia, Porto.
- De Souza, E. (2001). *Noções sobre qualidade da água*. Instituto Superior Técnico de Lisboa, Departamento De Engenharia Civil e Arquitectura, Lisboa.
- Dold, B. (2017). Acid rock drainage prediction: A critical review. *Journal of Geochemical Exploration*, 172, 120-132.
- Ferreira, D. M. (2016). Tratamento de Água Subterrânea Contaminada Proveniente dum Aterro de Deposição de Cinzas de Carvão. (Dissertação de Mestrado não editada, Engenharia de Minas e Geoambiente). Universidade do Porto, Faculdade de Engenharia, Porto.
- Fiúza, A. (2015). *Impacte Ambiental Mineiro* [Apontamentos da disciplina de IAM]. Universidade do Porto, Faculdade de Engenharia, Porto.
- Gazea, B., Adam, K., & Kontopoulos, A. (1996). A review of passive systems for the treatment of acid mine drainage. *Minerals engineering*, 9 (1), 23-42.
- Goetz, E. R., & Riefler, R. G. (2014). Performance of steel slag leach beds in acid mine drainage treatment. *Chemical Engineering Journal*, 240, 579-588.
- Gomes, T. N. S. (2018). *Co-deposição de rejeitados e escombros na instalação de resíduos do Cerro do Lobo, na mina de Neves Corvo: o comportamento geoquímico destes materiais e a sua influência na definição da cobertura final da instalação de resíduos*. (Dissertação de Mestrado não editada, Geociências - Valorização de Recursos Geológicos). Universidade do Minho, Escola de Ciências, Guimarães.
- Graffitti, D. F. (2002). Avaliação do teor de cal livre em escória de aciaria elétrica. (Dissertação de Mestrado não editada, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais - PPGEM). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Porto Alegre.

- Guo, J., Bao, Y., & Wang, M. (2018). Steel slag in China: Treatment, recycling, and management. *Waste management*, 78, 318-330.
- HEM, J. D. (1963). Chemical equilibria affecting the behavior of manganese in natural water. *Hydrological Sciences Journal*, 8 (3), 30-37.
- Huang, H.-H. (2016). The Eh-pH diagram and its advances. *Metals*, 6 (1), 23.
- Johnson, D. B., & Hallberg, K. B. (2005). Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of the total environment*, 338 (1-2), 3-14.
- Kleinmann, R. L. (Ed.). (2000). *Prediction of water quality at surface coal mines*. Citeseer. Manual prepared by members of the Prediction Workgroup of the Acid Drainage Technology Initiative (ADTI). National Mine Land Reclamation Centre, West Virginia University, Morgantown, West Virginia, USA
- Kleinmann, R. L. P. (1979). *THE BIOGEOCHEMISTRY OF ACID MINE DRAINAGE AND A METHOD TO CONTROL ACID FORMATION*. (Tese de Doutoramento não editada, Department of Geological and Geophysical Sciences). Princeton University.
- Kruse, N. A., Mackey, A. L., Bowman, J. R., Brewster, K., & Riefler, R. G. (2012). Alkalinity production as an indicator of failure in steel slag leach beds treating acid mine drainage. *Environmental Earth Sciences*, 67 (5), 1389-1395.
- Li, C.-C., Lin, C.-M., Chang, Y.-E., Chang, W.-T., & Wu, W. (2020). Stabilization and Crystal Characterization of Electric Arc Furnace Oxidizing Slag Modified with Ladle Furnace Slag and Alumina. *Metals*, 10 (4), 501.
- Marinho, E. M. d. G. (2000). Caracterização das escórias do forno de arco eléctrico da Siderurgia Nacional da Maia.
- Masindi, V., Akinwekomi, V., Maree, J., & Muedi, K. (2017). Comparison of mine water neutralisation efficiencies of different alkaline generating agents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5 (4), 3903-3913.
- Masindi, V., Ramakokovhu, M., Osman, M., & Tekere, M. (2021). Advanced application of BOF and SAF slags for the treatment of acid mine drainage (AMD): a comparative study. *Materials Today: Proceedings*, 38, 934-941.
- Matsumoto, S., Ishimatsu, H., Shimada, H., Sasaoka, T., & Kusuma, G. J. (2018). Characterization of mine waste and acid mine drainage prediction by simple testing methods in terms of the effects of sulfate-sulfur and carbonate minerals. *Minerals*, 8 (9), 403.

- Name, T., & Sheridan, C. (2014). Remediation of acid mine drainage using metallurgical slags. *Minerals engineering*, 64, 15-22.
- Newall, P., Hill, A., Ellis, R., King, P., Holley, S., & Richardson, S. (2017). NI 43-101 technical report for the Neves-Corvo mine, Portugal. *Wardell Armstrong International Ltd, Stoke-on-Trent*.
- NOGUEIRA, F. F., COSTA, I. A., & PEREIRA, U. A. (2015). Análise de parâmetros físico-químicos da água e do uso e ocupação do solo na sub-bacia do Córrego da Água Branca no município de Nerópolis-Goiás. *Monografia) Bacharelado em Engenharia Ambiental e Sanitária. Universidade Federal de Goiás,(Goiânia)*.
- Oliveira, M. (2021). *Aterros de resíduos mineiros de extração - escombreira*. Somincor.
- Oluwasola, E. A., Hainin, M. R., & Aziz, M. M. A. (2014). Characteristics and utilization of steel slag in road construction. *Jurnal Teknologi*, 70 (7).
- Osseo-Asake, K., & Mishra, K. K. (1996). Solution chemical constraints in the chemical-mechanical polishing of copper: Aqueous stability diagrams for the Cu-H₂O and Cu-NH₃-H₂O systems. *Journal of Electronic Materials*, 25 (10), 1599-1607.
- Parbhakar-Fox, A., & Lottermoser, B. G. (2015). A critical review of acid rock drainage prediction methods and practices. *Minerals engineering*, 82, 107-124.
- Piatak, N. M., Parsons, M. B., & Seal II, R. R. (2015). Characteristics and environmental aspects of slag: A review. *Applied Geochemistry*, 57, 236-266.
- Reddy, A. S., Pradhan, R., & Chandra, S. (2006). Utilization of Basic Oxygen Furnace (BOF) slag in the production of a hydraulic cement binder. *International journal of mineral processing*, 79 (2), 98-105.
- Rohde, L. (2002). Escória de aciaria elétrica em camadas granulares de pavimentos: estudo laboratorial.
- RoyChowdhury, A., Sarkar, D., & Datta, R. (2015). Remediation of acid mine drainage-impacted water. *Current Pollution Reports*, 1(3), 131-141.
- Saha, S., Sarkar, S., & Sinha, A. (2019). Use of basic oxygen furnace (BOF) steel slag for acid mine drainage treatment: A laboratory study. *Mine Water and the Environment*, 38 (3), 517-527.
- Saha, S., & Sinha, A. (2018). A review on treatment of acid mine drainage with waste materials: a novel approach. *Global Nest Journal*, 20 (3), 512-528.
- Scott, I. S., & Penn, C. J. (2021). Estimating the variability of steel slag properties and their influence in phosphorus removal ability. *Chemosphere*, 276, 130205.

- Serjun, V. Z., Mirti, B., & Mladenovi, A. (2013). Evaluation of ladle slag as a potential material for building and civil engineering. *Mater. Technol*, 47(5), 543-550.
- Shi, C. (2002). Characteristics and cementitious properties of ladle slag fines from steel production. *Cement and Concrete research*, 32 (3), 459-462.
- Shi, C. (2004). Steel slag—its production, processing, characteristics, and cementitious properties. *Journal of materials in civil engineering*, 16 (3), 230-236.
- Simate, G. S., & Ndlovu, S. (2014). Acid mine drainage: Challenges and opportunities. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2 (3), 1785-1803.
- Simmons, J., Ziemkiewicz, P., & Black, D. (2002). Use of steel slag leach beds for the treatment of acid mine drainage: the McCarty Highwall Project. Proc, 19th ASMR Conf, Lexington, KY, 527–538
- Takeno, N. (2005). Atlas of Eh-pH diagrams Intercomparison of thermodynamic databases. *Geological survey of Japan open file report*, 419, 102.
- Valente, T., Grande, J., De la Torre, M., Gomes, P., Santisteban, M., Borrego, J., & Braga, M. S. (2015). Mineralogy and geochemistry of a clogged mining reservoir affected by historical acid mine drainage in an abandoned mining area. *Journal of Geochemical Exploration*, 157, 66-76.
- Vaverka, J., & Sakurai, K. (2014). Quantitative determination of free lime amount in steelmaking slag by X-ray diffraction. *ISIJ international*, 54 (6), 1334-1337.
- Veeken, A., De Wilde, V., Hamelers, H., Moolenaar, S., & Postma, R. (2003). OxiTop measuring system for standardised determination of the respiration rate and N-mineralisation rate of organic matter in waste material, compost and soil. *Department of Environmental Technology, Wageningen University & NMI, Netherlands*.
- Yildirim, I. Z., & Prezzi, M. (2011). Chemical, mineralogical, and morphological properties of steel slag. *Advances in Civil Engineering*, 2011.
- Zipper, C. E., Skousen, J. G., & Jage, C. R. (201q). Passive treatment of acid-mine drainage. Virginia Cooperative Extension, Virginia Tech. Publicação: 460–133. Blacksburg 1-14.

Anexos

Anexo A.: Dosagem 200 g/L – composição química das fases sólida e líquida

Composição inicial		Fase Sólida															
		0,5 h				2 h				24 h				48 h			
		AMD		H2O		AMD		H2O		AMD		H2O		AMD		H2O	
		%	Erro	%	+/-	%	+/-	%	+/-	%	+/-	%	+/-	%	+/-	%	+/-
Ca	35,47	0,198		24,9925	0,13	22,65	0,178	24,355	0,14	33,345	0,1525	22,0025	0,17	32,325	0,1435	19,7075	0,80
Ti	0,16	0,019		0,1025	0,01	0,095	0,006	0,0975	0,01	0,16	0,0175	0,0875	0,01	0,165	0,0095	0,0775	0,01
Mn	0,49	0,007		0,6525	0,02	0,275	0,0065	0,705	0,01	0,465	0,017	0,905	0,02	0,465	0,0095	0,905	0,06
Fe	0,73	0,013		1,1975	0,01	0,375	0,0055	1,2	0,01	0,65	0,0035	1,1875	0,01	0,695	0,008	1,1725	0,07
Cu	0	0		0,4275	0,00	-	0	0,4375	0,00	-	0,001	0,445	0,00	-	0,0005	0,4575	0,03
Zn	0	0		0,7625	0,01	0,005	0	0,8025	0,01	0,005	0,0005	0,8525	0,00	0,005	-	0,8675	0,06
Sr	0,02	0		0,02	0,00	0,01	0,0005	0,02	0,00	0,02	0,0005	0,0175	0,00	0,02	0,001	0,0125	0,00
Zr	0,01	0		0	0,00	-	0	-	0,00	-	0	-	0,00	-	0	-	0,00
Co	-			0,0225	0,00	-	0	0,0275	0,00	0,005	0,002	0,0275	0,00	-	0,0015	0,0275	0,00

Composição inicial		Fase Líquida															
		0,5 h				2 h				24 h				48 h			
		AMD		H2O		AMD		H2O		AMD		H2O		AMD		H2O	
		mg/L	σ	mg/L	$\sigma (\pm)$	mg/L	$\sigma (\pm)$	mg/L	$\sigma (\pm)$	mg/L	$\sigma (\pm)$	mg/L	$\sigma (\pm)$	mg/L	$\sigma (\pm)$	mg/L	$\sigma (\pm)$
Fe	175,9625	0,5888		2,7057	0,0686	0,2924	0,0842	1,1020	0,0354	0,2315	0,0200	0,3645	0,0371	0,7745	0,0923	0,3126	0,0373
Cu	672,7580	10,1064		2,3693	0,0178	0,0014	0,0276	0,4457	0,0125		0,0000	0,2039	0,0195	0,0459	0,0052	0,0435	0,0132
Zn	296,6955	1,9378		16,6139	0,0397	0,1475	0,0127	7,2671	0,0320		0,0000	0,7413	0,0095		0,0000		0,0000
Mn	1912,4586	0,5286		191,6756	0,4200	1,5589	0,1172	176,6990	0,5675	0,0305	0,0550	26,4413	0,2499		0,0000	0,8903	0,0725

Anexo B.: Dosagem 40 g/L – composição química das fases sólida e líquida

Composição inicial		Fase Sólida															
		0,5 h				2 h				24 h				48 h			
		Escória		Cal		Escória		Cal		Escória		Cal		Escória		Cal	
		%	Erro	%	+/-	%	+/-	%	+/-	%	+/-	%	+/-	%	+/-	%	+/-
Ca	35,47	0,198		21,27	0,143	32,06	0,2625	15,15	0,1685	29,1	0,1015	13,535	0,163	14,87	0,1095	8,25	0,06
Ti	0,16	0,019		0,095	0,003	-	0	0,08	0,075	-	0	0,075	0,006	-	0	0,085	0,0875
Mn	0,49	0,007		0,515	0,0075	0,435	0,011	0,53	0,0055	0,625	0,015	0,575	0,003	0,905	0,013	0,98	0,013
Fe	0,73	0,013		1,45	0,0085	1,065	0,0175	1,95	0,0105	1,24	0,0635	3,625	0,013	2,985	0,0215	2,57	0,0245
Cu	-	0		0,515	0,0065	0,26	0,013	0,755	0,008	0,275	0,0565	0,875	0,0065	0,575	0,004	0,42	0,021
Zn	-	0		0,805	0,0055	0,815	0,0195	1,205	0,009	1,045	0,0125	2,37	0,015	2,07	0,0095	2,21	0,0075
Sr	0,02	0		0,01	0	0,01	0	0,01	0	0,01	0	0,01	0	0,005	0	0,005	0
Zr	0,01	0		-	0	-	0,0005	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0

Co	-	-	0,015	0,0035	0,02	0,002	0,02	0,006	0,025	0,004	0,03	0,0015	-	0	0,065	0,0035	0,055	0,002
Ni	-	-	0,0015	0,005	0,002		0,005	0,0025	0,01	0,002	0,015	0,001	-	0	0,02	0,0005	0,02	0,0015
Ta	-	-	-	0	-	0	-	0	-	0	0,01	0,001	0,005	0,0035	0,015	0,0005	-	0
K	-	-	-	0	0,045	0,044	-	0	0,02	0,026	-	0		0	-	0	-	0

Fase Líquida

Composição inicial			0,5 h				2 h				24 h				48 h			
			Escória		Cal		Escória		Cal		Escória		Cal		Escória		Cal	
			mg/L	σ	mg/L	σ (±)	mg/L	σ (±)	mg/L	σ (±)	mg/L	σ (±)	mg/L	σ (±)	mg/L	σ (±)	mg/L	σ (±)
Fe	175,9625	0,5888	99,6734	0,7788	21,2359	0,1167	158,4130	3,2958	110,30 04	1,8440	50,4665	0,2825	148,017 0	1,4313	-	-	85,0148	1,9632
Cu	672,7580	10,1064	0,4499	0,0354	132,1479	0,3568	1,1411	0,2135	46,932 8	0,1900	1,1894	0,0928	268,386 6	0,9281	0,6681	0,11 69	22,5069	0,1828
Zn	296,6955	1,9378	157,536 1	0,5812	31,4385	0,1129	282,3052	0,8277	264,27 20	0,7453	251,4411	0,2895	282,777 2	0,9295	6,2851	0,32 23	270,8308	0,3842
Mn	1912,4586	0,5286	188,685 8	0,6998	202,5530	0,2722	1814,8697	3,7921	1860,8 297	2,0745	1379,3055	5,5974	1894,09 08	4,4190	533,449 3	2,00 97	1795,648 5	5,1752

Anexo C.: Ensaios em coluna E1 e E2 - composição química - fase líquida

Fim do ensaio

Composição Inicial		13,33 g/L		26,66 g/L				
		AMD		AMD		H ₂ O		
mg/L	σ (±)	mg/L	σ (±)	mg/L	σ (±)	mg/L	σ (±)	
Fe	175,962	0,59	22,290	0,35	20,489	0,13	-	0,00
Cu	672,758	10,106	155,365	0,144	129,178	0,344	0,020	0,007
Zn	296,695	1,938	31,950	0,137	30,479	0,032	0,018	0,059
Mn	1912,459	0,53	203,723	0,50	200,566	0,40	1,143	0,06