

Caracterização física, química e ambiental dos solos potencialmente afetados pelas escombreyras da mina de Ribeiro da Serra

Ana Rita da Silva Araújo

Dissertação apresentada para obtenção do grau de
Mestre em Engenharia de Minas e Geo-Ambiente

Orientadora: Professora Doutora Maria de Lurdes Dinis

Professora Associada do Departamento de Engenharia de Minas da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Coorientadora: Professora Doutora Maria Cristina Vila

Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia de Minas da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Porto, setembro 2022

Cofinanciado por:



Este trabalho foi realizado no âmbito do projeto “SHS - *Soil health surrounding former mining areas: characterization, risk analysis, and intervention*”, com referência NORTE-01-0145-FEDER-000056, cofinanciado pelo Programa Operacional Regional do Norte (NORTE 2020), através do Portugal 2020 e do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER).

Este trabalho foi financiado por: Financiamento Base - UIDB/04028/2020 e Financiamento programático - UIDP/04028/2020 da Unidade de Investigação - Centro de Recursos Naturais e Ambiente - CERENA - financiada por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC).

À minha mãe,
a pessoa mais corajosa que conheço.

AGRADECIMENTOS

“Se cheguei até aqui foi porque me apoiei no ombro dos gigantes” de Isaac Newton.

Todos os caminhos são menos longos quando não estamos sozinhos, desta forma esta secção serve para agradecer a todos aqueles que sempre acreditaram em mim.

Quero deixar o meu mais sincero agradecimento, à minha orientadora, professora Doutora Maria de Lurdes Dinis, com quem gostei muito de partilhar esta última fase da minha vida académica. Agradeço a disponibilidade e o profissionalismo, destacando todas as melhorias que sempre sugeriu para o aperfeiçoamento desta dissertação.

À minha coorientadora, Professora Doutora Maria Cristina Vila, que desde o início deste projeto esteve presente e contribuiu para a melhoria desta dissertação, esclarecendo-me sobre todos os assuntos sobre os quais eu não tinha total domínio.

Um agradecimento especial, ao meu colega António Fernandes, pelo grande apoio e contributo durante o trabalho desta dissertação, bem como pela paciência para discutir comigo vários pontos de vistas e fornecer conteúdo importante para este trabalho. À Filipa Lopes, com quem partilhei muitos laboratórios e muitas horas de trabalho, algumas ansiedades e desconfortos. Obrigada, grande equipa!

A todos os professoras com quem tive o prazer de contactar durante o meu percurso académica na FEUP, agradeço a partilha e o contributo que deram para o meu desenvolvimento pessoal e profissional.

À minha mãe, responsável pelo meu sucesso, quero deixar o meu maior agradecimento. Obrigada por contribuíres para tudo aquilo em que me tornei, acreditares nas minhas capacidades e seres o meu maior apoio. Agradeço, ainda ao meu irmão, por me encorajar a embarcar em novos desafios e nunca me deixar desistir.

À minha família do coração, os meus melhores amigos, que todos os dias me dão motivos para não desistir. Obrigada por me ouvirem nos momentos de maior aflição e me encorajarem a seguir em frente. Obrigada, Gugga, pelos copos de *Jameson Orange* e as conversas no final do dia.

Ao Tiago Gonçalves e ao Nuno Sousa pela presença assídua no decorrer da realização desta dissertação, com quem partilhei noites e dias de trabalho.

Aos amigos que entraram na minha vida quando entrei na FEUP e permanecem até hoje, inclusivamente, a todos os *Diamantes* que encontrei.

Aos amigos que partilharam o curso de Engenharia de Minas comigo e sempre me suportaram e me ajudaram a ser cada vez melhor, em especial ao Francisco Monteiro, à Margarida Chalupa e ao Victor Dominoni, com quem partilhei o mestrado e sem os quais o percurso teria sido mais difícil.

Por fim, agradeço ao Jimmy a paciência, os conselhos e o apoio, nos dias menos bons.

RESUMO

O Norte de Portugal é caracterizado pela riqueza em recursos minerais metálicos e não metálicos. A exploração destes recursos remonta o século XIX, altura em que a mineração não tinha em consideração a componente ambiental. Nessa época a deposição dos resíduos resultantes da exploração e processamento mineral eram depositados a céu aberto, normalmente, próximos da mina. Em muitos casos, estes resíduos mantêm-se até aos dias de hoje em forma de escombreyra, sem qualquer intervenção de recuperação ou remediação ambiental, o que constitui uma potencial fonte de contaminantes para os diferentes compartimentos ambientais. Estes contaminantes podem ser emitidos, libertados e transportados para o ambiente circundante. A interferência dos agentes de transporte, o contacto com a atmosfera e a lixiviação de elementos perigosos presentes nestes resíduos representam um elevado potencial de toxicidade que pode afetar a atmosfera e os solos, bem como as águas superfície e subterrâneas e, entrar na cadeia alimentar afetando a fauna, a flora e os humanos.

A caracterização dessas áreas é fundamental para identificar os impactes gerados e propor medidas de reabilitação ou de remediação ambiental, consoante o caso. Portugal, através da Empresa de Desenvolvimento Mineiro (EDM) tem investido no estudo e na recuperação ambiental de cerca de 200 áreas mineiras degradadas.

Neste sentido, esta dissertação tem como principal objetivo identificar e caracterizar os impactes ambientais resultantes dos processos de mobilização dos elementos perniciosos resultantes da atividade da antiga Mina de Ribeiro da Serra, localizada na freguesia de Melres, concelho de Gondomar, no flanco oeste do Anticlinal de Valongo.

A metodologia adotada para este trabalho, teve por base uma componente laboratorial que consistiu na caracterização de 31 amostras de solos (A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, B1, B2, B3, C1, C2, C3, D1, D2, E1, E2, E3, F1, F2, F3, F4, F5, G0, G1, H1, H2, H3, H4) provenientes do local de estudo. As amostras foram recolhidas, de acordo com um perfil inicialmente definido, e com base no conhecimento prévio da potencial localização da escombreyra neste local.

Nesta fase laboratorial, as amostras foram preparadas e reduzidas com o objetivo de criar quatro partes iguais de cada amostra. A análise química elementar e a análise granulométrica foram feitas em todas as amostras. Posteriormente, procedeu-se à redução do número de amostras a considerar nos restantes ensaios de caracterização física, química e ambiental através de uma análise *cluster*. Foram selecionadas somente 13 das 31 amostras (A4, A5, A7, A8, B2, C3, D1, D2, E1, F3, G1, H1).

A caracterização física dos solos consistiu na determinação do teor de água, da massa volúmica, porosidade, granulometria e velocidade terminal das partículas em água.

Para a caracterização química recorreu-se à técnica analítica de análise elementar por fluorescência de raio-X. Realizaram-se ensaios de lixiviação natural para determinar o potencial de lixiviação de alguns elementos e metais pesados, ao longo de 72 horas e registaram-se os parâmetros físicos tais como, a salinidade, os sólidos totais dissolvidos, a condutividade elétrica, o oxigénio dissolvido e o pH. Foi ainda determinada o potencial de geração líquida de ácido através do teste estático NAG (*Net Acid Generation*).

Relativamente à granulometria, os resultados obtidos indicam que o solo em estudo é bastante extenso, sendo composto por partículas cuja granulometria se enquadra na classificação da argila, areia, siltes e algum cascalho fino e médio.

No que diz respeito à composição química, todas as amostras têm valores de arsénio e antimónio superiores aos valores de referência estabelecidos pela Associação Portuguesa do Ambiente (APA) e nas amostras E1, F3, F5 e G1 a concentração em chumbo ultrapassa, também, o respetivo limite.

O pH dos solos é ácido, com valores compreendidos entre 3 e 5, à exceção das amostras D2 e E1 que apresentam pH de aproximadamente 6.

Os parâmetros físicos monitorizados ao longo dos testes de lixiviação, podem indicar que os solos foram lixiviados, uma vez que se destaca o aumento de sólidos totais dissolvidos e da condutividade elétrica e a diminuição do oxigénio dissolvido na fase líquida.

Nos ensaios de lixiviação, a diminuição de concentração em Cu acontece em todas as amostras, o que indica que este, possivelmente é lixiviado para a fase líquida.

Relativamente ao potencial de geração líquida de ácido A4, A5, F3 e G1 têm potencial para formação ácido (PAF), B2 e D1 são incertos (UC) e relativamente à geração de ácido e A7, A8, C3, D2, E1, F5 e H1 não têm potencial de formação de ácido (NAF).

A presença de matéria orgânica e de carbono orgânico assume valores baixos, destacando-se somente G1, H1 e F5 com percentagens superiores e mais próximos dos valores estipulados para esta região.

Palavras-chave: Antimónio, caracterização ambiental, contaminações ambientais, escombreyra, legado mineiro, mineração, ouro, Portugal, remediação ambiental.

ABSTRACT

The north of Portugal is characterized by rich metallic and non-metallic resources. The mining of these resources' dates to the XIX century when mining did not take into consideration the environmental component. At that time, waste resulting from mineral exploration and processing was deposited in the open air, usually near the mine. In many cases, the mining waste remains in the form of a heap, without any environmental recovery or remediation intervention, representing a potential source of contaminants for different environmental compartments. These contaminants can be released, dispersed and transported to the surroundings of the mining area as well. Interference from the transport agents, contact with the atmosphere, and the leaching of hazardous elements from mining waste represent a high potential for toxicity that can affect the atmosphere and soil, as well as surface and ground water, and can enter the food chain affecting fauna, flora, and humans' beings.

The characterisation of these areas is fundamental to identifying the impacts generated and proposing environmental rehabilitation or remediation measures. Through the Empresa de Desenvolvimento Mineiro (EDM), Portugal has developed environmental studies of approximately 200 degraded mining areas. Most of these areas were already remediated.

In this way, the present dissertation has as its main objective to identify and characterize the potential environmental impacts caused by the mining activities of the old mine of Ribeiro da Serra. This mine is located in the area of Melres, Gondomar, on the west flank of the Anticlinal of Valongo.

The adopted methodology to characterize the mining waste was based on a set of laboratory procedures involving 31 soil samples (A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, B1, B2, B3, C1, C2, C3, D1, D2, E1, E2, E3, F1, F2, F3, F4, F5, G0, G1, H1, H2, H3, H4) collected from the study site. The samples were collected according to an initially defined sampling profile and based on previous knowledge related to the expected location of the heap at the site.

All samples were prepared and divided to create four equal parts. All samples were analyzed for particle size distribution and elemental chemical analysis. For the detailed characterization (physical, chemical and environmental), a cluster analysis was used to reduce the number of samples to be characterized. Consequently, 13 samples out of the initial 31 were used (A4, A5, A7, A8, B2, C3, D1, D2, E1, F3, G1, H1) for these remaining characterization tests.

The physical characterization of the soil samples included determining the water content, density, porosity, size particle distribution and terminal velocity of particles in water.

The chemical characterization of the soil samples was done by the X-Ray Fluorescence technique. The soil pH was determined, and information on the local mineralogy was included in order to relate the potential presence of heavy metals to the mining activities or natural background.

Organic carbon and biochemical oxygen demand (BOD-soils) were also determined as indicators of organic matter content. Natural leaching tests were performed over a period of 72 hours to determine the leaching potential of specific substances and heavy metals. Several parameters were monitored and registered at regular intervals of time: salinity, total dissolved solids, electrical conductivity, dissolved oxygen and pH. In addition, a static NAG (Net Acid Generation) test was also performed.

The size particle analysis indicates that the soil samples are heterogeneous and may be classified as clay, sand, silts and some fine and medium gravel.

The chemical composition indicates that all tested samples have higher levels of arsenic and antimony than those established by the Portuguese Environmental Agency (APA). Samples E1, F3, F5 and G1 also present higher lead concentrations than those specified in the legislation.

The pH of the soils is acidic, with values between 3 and 5, except for samples D2 and E1, which present a pH of ~6.

The physical parameters monitored throughout the leaching tests may indicate that the soils were leached since there is an increase in total dissolved soil and electrical conductivity and a decrease in dissolved oxygen in the liquid phase.

In the leaching tests, the decrease in Cu concentration occurs in all samples, which indicates that Cu is possibly leached to the liquid phase.

Regarding the potential for net acid generation A4, A5, F3 and G1 have a potential for acid formation (PAF), B2 and D1 are uncertain (UC), and regarding the acid generation and A7, A8, C3, D2, E1, F5 and H1 have no potential for acid formation (NAF).

The presence of organic matter and carbon assumes low values, standing out only G1, H1 and F5 with higher percentages and closer to the stipulated values for this region.

Kew words: Antimony, environmental characterization, environmental contamination, mining legacy, mining, gold, Portugal, environmental remediation.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Fundamentação do trabalho	1
1.2. Objetivos e metodologia	2
1.3. Estrutura da dissertação.....	3
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRIA	5
2.1. A mineração e o meio ambiente	5
2.2. Resíduos mineiros.....	9
2.3. Implicações ambientais de deposição de resíduos mineiros	10
2.4. Drenagens ácidas.....	14
2.5. Legislação mineira e ambiental.....	19
2.6. Caso de estudo	20
3. METODOLOGIA	26
3.1. Amostragem	27
3.2. Metodologia laboratorial	30
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5. CONCLUSÕES	74
5.1. Conclusões.....	74
5.2. Perspetivas futuras.....	75
REFERÊNCIAS	78
ANEXOS	82

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

1: $\text{FeS}_2 + 7/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	15
2: $\text{Fe}^{2+} + 1/4\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 1/2\text{H}_2\text{O}$	15
3: $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \text{ sólido} + 3\text{H}^+$	15
4: $\text{FeS}_2 + 14\text{Fe}^{3+} + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 15\text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+$	15
5: $\text{FeS}_2 + 15/4\text{O}_2 + 7/2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$	16
6: $\text{FeS}_2 + 15/8\text{O}_2 + 13/2\text{Fe}^{3+} + 17/4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 15/2\text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 17/2\text{H}^+$	16
7: Porosidade (%) = $100 - \frac{\text{densidade a granel}(g/cm^3)}{\text{densidade das partículas}(g/cm^3)} \times 100$	33
8: $Vt = \frac{gd^2(\rho - \sigma)}{18\mu}$	33
9: $\text{BOD} = \frac{M(\text{O}_2)}{RT} \times (Vt - Vi) \times \frac{1}{Vt + aTmT0} \times \Delta p(\text{O}_2)$	39

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Localização das áreas mineiras abandonadas em Portugal (EDM, 2022).	6
Figura 2 – Relações entre os diferentes sistemas, adaptado de (Briffa et al., 2020).	12
Figura 3 – Mapa de distribuição dos jazigos de W-Sn, Sb-Au, Au-As e Pb-Zn(Ag), adaptado de (Couto, 1993).	21
Figura 4 – Coluna estratigráfica do Setor De Alto do Sobrido – Ribeiro da Serra, adaptado de (Couto, 1993).	23
Figura 5 – Perfis longitudinais dos trabalhos subterrâneos da mina de Ribeiro da Serra nos dois filões principais, adaptado de (Couto, 1993).....	24
Figura 6 – Diagrama de procedimentos realizados para a caracterização do solo.	26
Figura 7 – Esquema representativo do perfil de amostragem. Realizado por José Soeiro investigador do CERENA-FEUP integrado no projeto SHS.	27
Figura 8 – Representação da localização da recolha de amostras nas potenciais escomboreiras. Realizado por António Fernandes investigador do CERENA-FEUP integrado no projeto SHS.....	28
Figura 9 – Malha de amostragem com a indicação das 13 amostras selecionadas para a caracterização detalhada.....	30
Figura 10 – Esquartelador utilizado na divisão da amostra.....	31
Figura 11 – a) Representação de uma série de crivos b) Granulómetro de raio laser - Mastersizer.	32
Figura 12 - Equipamento para análise de fluorescência de raio-X (XFR) da Oxford Instruments. ..	34
Figura 13 – Determinação de pH: a) Agitação com recurso a um agitador mecânico. b) Repouso e clarificação do solo. c) Medição do pH com medidor de pH Hanna Instruments.....	35
Figura 14 – a) Titulação com sulfato ferroso de amónio b) Alteração da coloração das amostras. ..	36
Figura 15 – a) Lixiviação natural com agitador mecânico b) Medição de parâmetros físicos.....	37
Figura 16 – Filtração dos resíduos da lixiviação natural.....	37
Figura 17 – a) Representação do aquecimento da amostra b) figura da direita: titulação com NaOH.	38
Figura 18 – Conjunto Oxitop – C na camara termostática.	39
Figura 19 – Gráfico usado para representação da curva granulométrica dos solos e classificação do solo de acordo com a granulometria (Fernandes, 2016).	41
Figura 20 - Curvas granulométricas das amostras A4, A5, A7, A8.	42
Figura 21 – Curvas granulométricas da amostra B2.	43

Figura 22 – Curva granulométrica da amostra C3.	43
Figura 23 – Curvas granulométricas das amostras D1 e D2.	44
Figura 24 - Curva granulométrica da amostra E1.	44
Figura 25 - Curvas granulométricas das amostras de solo F3 e F5.	45
Figura 26 - Curvas granulométricas da amostra de solo G1.	45
Figura 27 - Curvas granulométrica da amostra de solo H1.	46
Figura 28 - Velocidade terminal das partículas em cm/s para as 13 amostras.	48
Figura 29 – Concentrações do elemento Fe nas amostras analisadas.	49
Figura 30 – Comparação entre as concentrações das amostras e o valor de referência do guia da APA para o elemento Cu.	50
Figura 31 - Comparação entre as concentrações das amostras e o valor de referência do guia da APA para o elemento Zn.	51
Figura 32 - Comparação entre as concentrações das amostras e o valor de referência do guia da APA para o elemento As.	51
Figura 33 - Comparação entre as concentrações das amostras e o valor de referência do guia da APA para o elemento Sb.	52
Figura 34 – Comparação entre as concentrações nas amostras com granulometria infra (<0,075) e o valor de referência do guia da APA para o elemento Cu.	53
Figura 35 - Comparação entre as concentrações nas amostras com granulometria infra (<0,075) e o valor de referência do guia da APA para o elemento Zn.	53
Figura 36 - Comparação entre as concentrações nas amostras com granulometria infra (<0,075) e o valor de referência do guia da APA para o elemento As.	54
Figura 37 - Comparação entre as concentrações nas amostras com granulometria infra (<0,075) e o valor de referência do guia da APA para o elemento Sb.	55
Figura 38 - Comparação entre as concentrações nas amostras com granulometria infra (<0,075) e o valor de referência do guia da APA para o elemento Pb.	55
Figura 39 – Sucessão paragenética e evolução geoquímica das mineralizações de Ribeiro da Serra (Sb-Au). Fonte: (Couto, 1993)	56
Figura 40 – Comparação entre o pH do solo com H ₂ O e com CaCl ₂	57
Figura 41 – Matéria orgânica e Carbono Orgânico nas amostras de solo	58
Figura 42 – Sólidos totais dissolvidos ao longo do tempo na lixiviação natural.	60
Figura 43 – Condutividade elétrica ao longo do tempo na lixiviação natural.	61
Figura 44 – O ₂ dissolvido ao longo do tempo na lixiviação natural.	62
Figura 45 – pH ao longo do tempo na lixiviação natural.	63
Figura 46 - Comparação da quantidade de metal presente antes e após a lixiviação natural na amostra A4.	64
Figura 47 - Comparação da quantidade de metal presente antes e após a lixiviação natural na amostra A5.	64
Figura 48 - Comparação da quantidade de metal presente antes e após a lixiviação natural na amostra A7.	65
Figura 49 - Comparação da quantidade de metal presente antes e após a lixiviação natural na amostra A8.	66
Figura 50- Comparação da quantidade de metal presente antes e após a lixiviação natural na amostra B2.	66

Figura 51 – Comparação da quantidade de metal presente antes e após a lixiviação natural na amostra C3.	67
Figura 52 - Comparação da quantidade de metal presente antes e após a lixiviação natural na amostra D1.	67
Figura 53 - Comparação da quantidade de metal presente antes e após a lixiviação natural na amostra D2.	68
Figura 54 - Comparação da quantidade de metal presente antes e após a lixiviação natural na amostra E1.	68
Figura 55 - Comparação da quantidade de metal presente antes e após a lixiviação natural na amostra F3.	69
Figura 56 - Comparação da quantidade de metal presente antes e após a lixiviação natural na amostra F5.	69
Figura 57 - Comparação da quantidade de metal presente antes e após a lixiviação natural na amostra G1.	70
Figura 58 - Comparação da quantidade de metal presente antes e após a lixiviação natural na amostra G1.	70
Figura 59 – Carência bioquímica de oxigênio nas 13 amostras de solo.	72

ÍNDICE DE TABELA

Tabela 1 -Aspetos e impactes resultantes da mineração, adaptado de (Santos, 2020).	5
Tabela 2 – Classificação de contaminantes ambientais tendo por base o critério misto de propriedades químicas e utilização comercial e industrial com respetivos exemplos. Adaptado de “Risco Ambiental Análise Sistemática Estruturada” (Fiúza & Vila, 2020)	11
Tabela 3 – Sulfuretos mais encontrados na mineração e espécies aquosas após oxidação, adaptado de (Santos, 2020).	15
Tabela 4 – Métodos de controlo de drenagens ácidas mineiras segundo Kontopoulos (1998), adaptado de (Santos, 2020).	18
Tabela 5 - Valores de D50 para as 13 amostras de solo	46
Tabela 6 – Determinação do teor de água, da massa volúmica e da porosidade	47
Tabela 7 – Parâmetros físicos medidos na água destilada utilizada para a lixiviação	59
Tabela 8 – Resultados obtidos para os testes de Geração Líquida de Ácido	71

LISTA DE SIGLAS

AIA – Avaliação de Impacte Ambiental
APA – Agência Portuguesa do Ambiente
BOD – <i>Biochemical Oxygen Demand</i>
CERENA – Centro de Recursos Naturais e Ambiente
CICCOPN – Centro de Formação Profissional da Indústria da Construção de Obras Públicas
ND – Não detetado
EDM – Empresa de Desenvolvimento Mineiro
EIA – Estudo de Impacte Ambiental
FCT – Fundação da Ciência e Tecnologia
FCUP – Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
FEUP – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
F-RX – Fluorescência de raio X
DMA – Drenagem ácida mineira
NAG – <i>Net Acid Generation</i>
ISO – <i>International Organization for Standardization</i>
SHS – <i>Soil health surrounding former mining areas</i>

1. INTRODUÇÃO

1.1. Fundamentação do trabalho

A exploração mineira é uma das atividades mais antigas e importantes da história da civilização humana, pois fornece matérias-primas para a maioria dos setores. Os produtos da mineração são indispensáveis para a sociedade moderna pois contribuem significativamente para a riqueza dos países, sendo uma importante atividade económica (Avila et al., 2017).

Os primeiros registos da exploração mineira em Portugal, datam do período da romanização da Península Ibérica, altura em que esta atividade se intensificou, quando no século I, os romanos começaram a exploração de ouro, um metal com grande importância para esta civilização (Silva, 2017).

As atividades de exploração, extração e beneficiamento de minérios geram quantidades substanciais de resíduos sólidos e líquidos que podem provocar impactos ambientais, se não forem devidamente geridos. Até um passado bastante recente, os impactos resultante da mineração refletiam-se de forma bastante negativa no ambiente, uma vez que as atividades mineiras eram desenvolvidas sem qualquer preocupação ambiental (Avila et al., 2017). Neste contexto, os resíduos resultantes da exploração e do processamento de minério (da lavaria) eram depositados próximos das minas em escombreyras e que, em muitos casos, se encontram até aos dias de hoje sem qualquer tratamento ou monitorização, como é o caso da Mina do Ribeiro da Serra.

Atualmente as práticas de mineração obedecem a sistemas reguladores bastante eficientes em garantir a proteção dos ecossistemas e das comunidades. Os principais instrumentos reguladores nacionais incluem o *Regime Geral de Revelação e Aproveitamento dos Recursos Geológicos*: Decreto-Lei n.º 30/2021: *Procede à regulamentação da Lei n.º 54/2015, de 22 de junho, no que respeita aos depósitos minerais*, e é o principal instrumento regulador das atividades de exploração mineira onde se definem quer os direitos quer as obrigações da empresa concessionada, quer das entidades governamentais; e o *Regime de Construção, Exploração e Encerramento de Aterros de Resíduos Resultantes da Atividade Extrativa* através dos seguintes diplomas legais:

- Decreto-Lei N.º 31/2013: *Procede à primeira alteração ao Decreto-Lei N.º 10/2010, de 4 de fevereiro, que estabelece o regime jurídico a que está sujeita a gestão de resíduos das explorações de depósitos minerais e de massas minerais*.
- Decreto-Lei N.º 10/2010: *Estabelece o regime jurídico a que está sujeita a gestão de resíduos das explorações de depósitos minerais e de massas minerais, transpondo para a ordem jurídica interna a Diretiva N.º 2006/21/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 15 de março, relativa à gestão dos resíduos das indústrias extrativas*.
- Decisão da Comissão de 30 de abril de 2009 que completa a definição de resíduos inertes em aplicação do n.º 1, alínea f), do artigo 22.º da Diretiva 2006/21/CE do Parlamento Europeu e do Conselho relativa à gestão dos resíduos de indústrias extrativas.
- Decreto-Lei N.º 198-A/2001: *Estabelece o regime jurídico de concessão do exercício da atividade de recuperação ambiental das áreas mineiras degradadas*.

As preocupações ambientais passam também a abranger todas as fases da exploração e não apenas a fase de operação e produção. As fases do encerramento, que inclui a desativação, a remediação e transferência de custódia, também devem ser detalhadamente planeadas desde o início do projeto.

A remediação ambiental representa uma das fases mais importantes do ciclo de vida de uma mina, sendo a situação que vai perdurar muito para além do encerramento da mina, e que será vista pela comunidade. Atualmente é obrigatório a inclusão do Plano de Encerramento no projeto de uma mina.

No entanto, para os casos cujo encerramento não foi programado e que resultaram numa situação de abandono, por diversas razões, e com impactes negativos para o ambiente e para as comunidades, é necessário encontrar meios adequados de reposição do equilíbrio ambiental. Para tal, é necessário avaliar a magnitude e extensão destes impactes começando pela caracterização destas áreas mineiras degradadas.

Neste sentido, o tema desta dissertação surgiu como uma ferramenta para a avaliação das contaminações ambientais geradas por uma antiga exploração mineira de ouro e antimónio, na mina do Ribeiro da Serra, localizada no Norte de Portugal. O trabalho desenvolvido está integrado no projeto *SHS – Soil health surrounding former mining areas: characterization, risk analysis, and intervention*, referência NORTE-01-0145-FEDER-000056, apoiado financeiramente pela base UIDB/04028/2020 do Centro de Investigação em Recursos Naturais e Ambiente - CERENA- financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC). Neste projeto a instituição proponente é a FCUP tendo como parceiros a FEUP, a FLUP e a FBAUP, estando este a decorrer desde abril de 2021 até março de 2023. No entanto, esta dissertação foi desenvolvida ao abrigo de uma bolsa de investigação do projeto SHS, de janeiro a setembro de 2022.

1.2. Objetivos e metodologia

O presente trabalho tem como principal objetivo a identificação e caracterização dos impactes ambientais resultantes dos processos de mobilização dos elementos perniciosos com origem na atividade da mina de Ribeiro da Serra.

A concretização deste objetivo deverá abranger os seguintes pontos:

- Identificação e quantificação de elementos perigosos nos solos da área envolvente às escombreiras;
- Comparação da concentração dos poluentes nos solos identificados na área circundante das escombreiras com os valores estabelecidos pela legislação e outros casos de estudo descritos na literatura;
- Previsão dos cenários evolutivos sobre os solos contaminados.

A caracterização dos impactes ambientais inclui a análise física, química e ambiental dos solos de escombreira da mina do Ribeiro da Serra. A caracterização física dos solos consistiu na determinação do teor de água, massa volúmica, porosidade, granulometria e velocidade terminal das partículas em água. A caracterização química elementar foi feita com recurso à fluorescência por raios-X. O pH do solo foi determinado numa solução de água destilada e posteriormente numa solução de CaCl_2 e foi incluída informação referente à mineralogia. A caracterização ambiental dos solos consistiu na

determinação do carbono e da matéria orgânica, na determinação da carência bioquímica de oxigênio (BOD/COD-solos), ensaios de lixiviação natural e da previsão da geração líquida de ácido.

1.3. Estrutura da dissertação

Esta dissertação segue a seguinte estrutura:

Capítulo 1: Este capítulo apresenta uma breve fundamentação do trabalho e explica o motivo pelo qual este estudo foi realizado, contempla, ainda, os objetivos da dissertação e a estrutura deste documento.

Capítulo 2: Apresentação de considerações que fundamentam a dissertação, nomeadamente as interações entre mineração e o meio ambiente, problemáticas associadas à atividade mineira e legislação em vigor.

Capítulo 3: Apresentação do caso de estudo, enquadramento geológico, tipo de exploração e localização geográfica.

Capítulo 4: Apresentação da amostragem realizada, trabalho laboratorial e métodos e metodologias adotadas.

Capítulo 5: Apresentação, discussão e análise dos resultados obtidos com o objetivo de caracterizar os solos e compreender se estes apresentam potencial impacto ambiental.

Capítulo 6: Refere-se as conclusões mais importantes provenientes deste trabalho e trabalhos futuros para a continuidade do estudo.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRIA

2.1. A mineração e o meio ambiente

A exploração mineral é de cariz bastante importante para o crescimento de um país. Esta atividade favorece o progresso económico e é fundamental para o desenvolvimento tecnológico, implantação de estruturas, bem-estar e melhoria da qualidade de vida da sociedade.

Tal como todas as outras atividades, a exploração mineira tem impactes positivos e negativos. Define-se impacto como qualquer alteração positiva ou negativa, consequente da ação humana sobre uma componente física, ecológica, cultural, social ou económica, num determinado período de tempo e espaço geográfico (Fiúza, 2009). Os aspetos e impactes genéricos potencialmente resultantes deste setor estão representados na tabela 1 (Santos, 2020).

Tabela 1 -Aspetos e impactes resultantes da mineração, adaptado de (Santos, 2020).

MEIO	IMPACTE
Físico	- Alterações na qualidade do ar - Perturbação de fauna e vizinhança - Instabilidade de terreno - Alterações de morfologia - Alterações de turbidez - Alterações no pH - Desvio e assoreamento de recursos hídricos - Compactação do solo - Contaminação química - Erosão
Biótico	- Supressão da vegetação - Redução de flora - Redução de habitats da fauna
Socio-económico	- Desenvolvimento de emprego e arrendamento - Modificação da paisagem

O conceito de desenvolvimento sustentável integrado na atividade mineira exige que os benefícios socioeconómicos no processo mineiro sejam superiores aos custos de investimento e, simultaneamente, sejam sustentáveis. O conjunto de custos, benefícios, perdas e ganhos de capital é designado como legado mineiro. O projeto “*Mining, Minerals and Sustainable Development*” apresentado em 2002, estabeleceu resultados para a conjugação da indústria extrativa e a sustentabilidade. Par além disso, este projeto alertou para a necessidade de resolver problemas do legado das minas abandonadas, uma vez que estas representam uma enorme barreira entre as relações do setor mineiro e a sociedade (EDM, 2011).

Atualmente, em Portugal, foram identificadas mais de 223 áreas mineiras abandonadas e degradadas, que se distribuem por todo o território nacional, predominantemente nas zonas Centro e Norte. Na figura 1 encontram-se localizadas essas áreas estando pontuadas a vermelho as que representam minas radioativas e a azul as restantes (EDM, 2022).

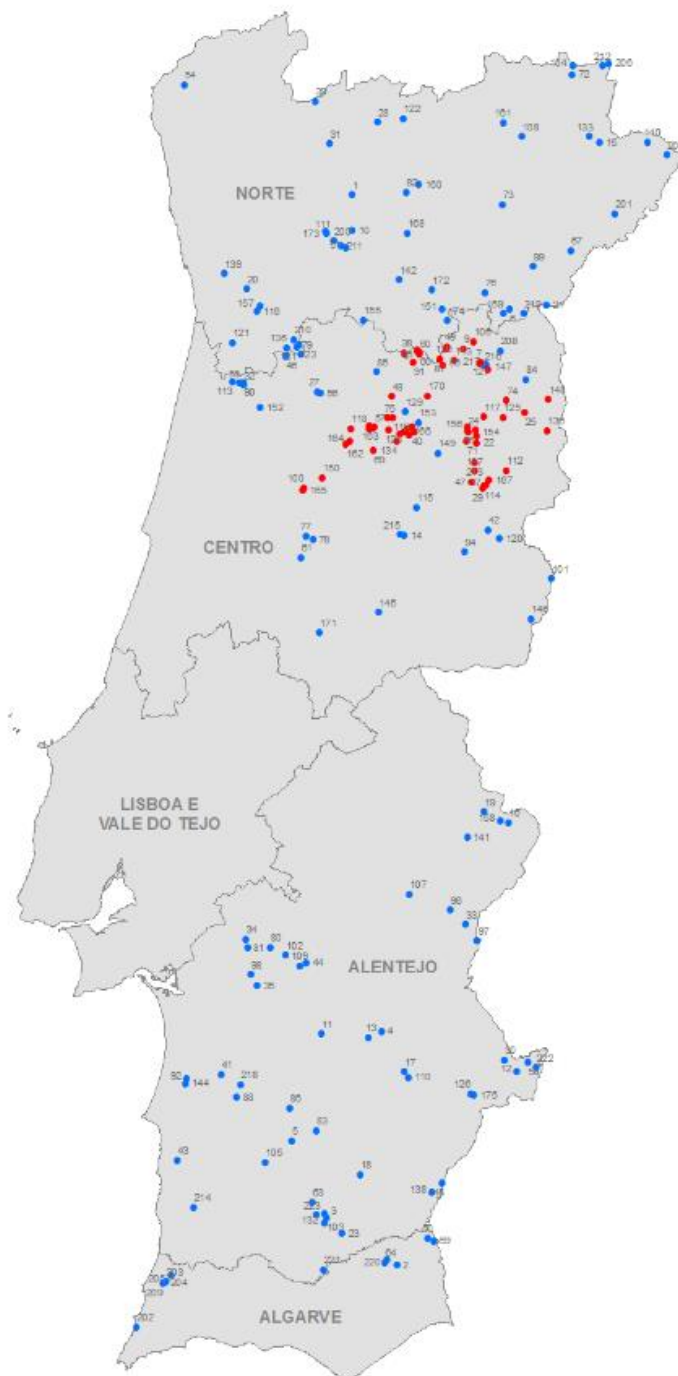


Figura 1 – Localização das áreas mineiras abandonadas em Portugal (EDM, 2022).

Um balanço realizado pela EDM em setembro de 2020, indica a intervenção de 111 áreas mineiras em curso, sendo 47 de minérios radioativos e 64 de minérios polimetálicos (Estevão, 2020).

Atualmente, na indústria mineira, os riscos associados à exploração são bastante menores, uma vez que este setor adotou várias alterações de melhoria, que o tornam diferente do seu legado histórico. Isto acontece porque, a indústria tem a obrigação de obedecer a uma panóplia de exigências entre as quais estão a apresentação formal de um plano de encerramento para a obtenção da licença de exploração, o facto de existirem regulamentos ambientais para este setor, a existência de regulamentos internos que tornam obrigatórias normas ambientais e sociais e a utilização de auditorias de fiscalização e, ainda, a responsabilidade social e os programas sociais das empresas que promovem os resultados do desenvolvimento sustentável (EDM, 2011).

O *Green Deal* europeu é um conjunto de iniciativas políticas da Comissão Europeia que tem como objetivo a neutralização climática na Europa, até 2050, de forma a combater o aquecimento global (Oliveira et al., 2021).

A comissão europeia adotou em 2020 e 2021 várias iniciativas ligadas ao Pacto Europeu e relevantes para as matérias-primas, são elas (UE, 2021):

- Estratégia industrial para a EU de 2020 e a Atualização da Estratégia Industrial de 2021;
- Plano de ação para a economia circular de 2020;
- Comunicação de 2020 intitulada como resiliência em matérias-primas essenciais;
- Proposta de regulamento relativo às baterias e respetivos resíduos.

Para cumprir o *Green Deal* da UE, introduzem-se novas matérias-primas críticas, o que demonstra que a transição energética pode não ser zero emissões, uma vez que a energia é de facto “verde”, mas o equipamento e os dispositivos utilizados para armazenar e transportar essa energia não o são, e necessitam de uma quantidade cada vez maior de matérias-primas minerais, por vezes críticas. Uma matéria-prima é considerada crítica quando o seu risco de fornecimento e impacte económico é elevado comparativamente a outras matérias-primas (Oliveira et al., 2021).

A economia circular é um tema recorrente nas agendas nacionais e internacionais nos últimos anos em quase todos os setores. Este tema assenta nos princípios de redução, reutilização e reciclagem de materiais e energia e considera-se ser o elemento fundamental para a dissociação entre o crescimento económico e o aumento do consumo de recursos (DGAE, 2022).

Na indústria extrativa a economia circular assenta em três princípios (Fiúza, 2017):

- Preservar e aprimorar o capital natural controlando stocks finitos e equilibrando os fluxos de recursos renováveis;
- Otimizar os rendimentos de recursos fazendo circular produtos, componentes e materiais com mais alta utilidade em todos os momentos;
- Promover a eficácia do sistema.

2.1.1. A importância do estudo de impacte ambiental

O desenvolvimento de procedimentos de estudo de impacte ambiental (EIA) destinados a identificar os potenciais efeitos e demagogias causadas pela evolução do ambiente e sociedade ajudam a prever e estimar ganhos, custos, perdas e consequências nos projetos (Carvalho, 2017).

O estudo de impacte ambiental utiliza componentes complexas em que avaliações dos impactes ambientais constituem as componentes, em que o processo de execução e a participação pública é de carácter fundamental.

O envolvimento público no EIA é variável nos diferentes países, dependendo das exigências legais e da tradição. A importância da comunicação com a população e comunidades mais afetadas por um empreendimento mineiro contribui para o sucesso do projeto proposto. Mais ainda, atualmente, promove-se o envolvimento das partes interessadas relevantes (*stakeholders engagement*) em todas as fases do ciclo de vida de uma mina. Em particular, as comunidades locais têm neste processo oportunidade para exprimir as suas preocupações e expectativas que devem ser reconhecidas e refletidas nas tomadas de decisão. O seu papel também pode ser de escrutinador obrigando a uma avaliação mais exigente (Fiúza, 2009).

O EIA corresponde a um documento apresentado pelo proponente de um projeto à entidade competente, através do qual se verifica a compatibilidade do projeto com a legislação ambiental e os efeitos que este pode ter no ambiente, bem como as medidas mitigadoras perante os impactes (DRE, 2022).

Um aspeto fundamental para todos os projetos mineiros é a avaliação do impacte das operações mineiras para as populações circundantes. No passado, era comum presenciar as atividades mineiras e as cidades envolvidas num pequeno território. Cada vez mais a legislação mineira e ambiental contemplam e avaliam os potenciais impactes ambientais e exigem soluções de mitigação (Carvalho, 2017).

A avaliação de impacte ambiental (AIA) é o processo de identificação, previsão, avaliação e mitigação dos efeitos biofísicos, sociais e outros efeitos relevantes de propostas de desenvolvimento antes da tomada de decisão (Fiúza, 2009).

As principais funções de uma AIA são:

- Desenvolvimento do projeto;
- Controlo de execução;
- Plano de desenvolvimento;
- Política de desenvolvimento.

Em vários países o custo da reabilitação das áreas mineiras degradadas tem sido elevado e suportado por fundos públicos por diversas razões (falta de legislação, falência e abandono por parte das empresas concessionárias, etc.) (Carvalho, 2017). Em Portugal, o custo de reabilitação das áreas mineiras degradadas, segundo o balanço da EDM em 2020 foi de 88,6 M euros entre 2000 e 2015, 41,2 M euros entre 2016 e 2020 e 59,3 M euros em investimentos previstos (Estevão, 2020).

No entanto, a valorização pela existência de um ambiente saudável e o controle da qualidade do solo, ar e água, justificam o custo destas obras de remediação ambiental e de recuperação de áreas contaminadas (Carvalho, 2017).

2.2. Resíduos mineiros

A gestão dos resíduos gerados nas atividades de mineração continua a representar um enorme desafio para os países onde as atividades de mineração estão ativas ou estiveram no passado. Os resíduos de minas históricas podem considerar-se uma ameaça ou, muitas vezes, uma oportunidade para as comunidades locais. Em muitos casos, as minas que ficaram abandonadas sem qualquer intervenção, no que diz respeito a medidas de mitigação dos impactes ambientais, constituem um passivo ambiental. No entanto, a presença de metais críticos e valiosos nos resíduos mineiros existentes nestes locais de minas abandonadas pode ser uma oportunidade de negócio. O estudo das características físicas e químicas destes materiais é contributo fundamental para a avaliação desta potencialidade permitindo obter informações úteis e necessárias para as autoridades e empresas que pretendam iniciar a atividade de reprocessamento ou de reabilitação ambiental. A mitigação dos impactes ambientais e as opções de remediação vão depender das características dos resíduos e do comportamento destes com o meio ambiente (Dinis et al., 2020).

Os resíduos produzidos na indústria extrativa têm como destino o armazenamento nas instalações projetadas para o efeito ou para enchimento de vazios. Estes estão sujeitos a licenciamento por parte da DGEG e o seu destino pode ser considerado de regime geral para instalações de resíduos ou de regime especial (DGEG, 2022).

A gestão de resíduos das explorações de depósitos minerais e de massas minerais tem um regime especial que pode ser distinto do regime geral de resíduos (Pereira, 2011). O Decreto-Lei nº10/2010 de 4 de fevereiro, que foi alterado pelo Decreto-Lei nº31/2013 de 22 de fevereiro, estabelece o regime jurídico para a gestão de resíduos das explorações de depósitos e massas minerais (DGEG, 2022).

Numa exploração mineira podem ser gerados diferentes tipos de resíduos (Fiúza, 2009):

- Material de cobertura do jazigo, incluindo solos;
- Ganga proveniente da exploração mineira – escombroya (*waste rock*);
- Resíduos resultantes do tratamento de minério, por meio físico e químico (rejeitados ou *tailings*);
- Minério de teor baixo para tratamento posterior;
- Resíduos de processos de tratamento não convencionais.

A forma como os escombroyas são depositados depende do volume e granulometria do material a depositar, da topografia do local, das condições de drenagem da região e da distância à mina. Os escombroyas da exploração mineira e os minérios de baixo teor são resíduos sólidos, que são normalmente armazenados o mais próximo da mina ou próximo das frentes de desmonte. Genericamente, as diferentes formas de deposição incluem:

- Preenchimento de vales;
- Escombreyas em flanco de encosta;

- Pilhas sobre uma superfície plana;
- Barragens.

É importante destacar a diferença entre escombros e resíduos do processo de tratamento. Os estéreis da lavaria resultam das operações para recuperação de minério, através de processos físicos ou químicos. A diferença mais significativa entre estes dois resíduos está na distribuição granulométrica. Os estéreis da lavaria são constituídos por material de granulometria mais fina e têm presença de água. Os estéreis da mina têm habitualmente maior granulometria e são compostos somente por material seco.

Uma vez que os estéreis da lavaria são produzidos na forma de polpa, estes podem transportar reagentes químicos provenientes do tratamento, podendo gerar maior problemática ambiental de difícil gestão.

A deposição segura de resíduos deve ser projetada de acordo com padrões de segurança universalmente aceites que incluem planeamento, construção e vigilância. A gestão e manutenção de barragens de rejeitados existentes deve focar-se na segurança a longo prazo minimizando, em particular, o risco de falha por colapso das paredes das barragens.

Conhecem-se vários casos de acidentes em estruturas de armazenamento de resíduos mineiros em todo mundo, como é o caso de Stava (Itália), Baia Mare (Roménia), Brumadinho (Minas Gerais) que aconteceram fruto de mau planeamento, falta de monitorização, licenciamento inadequado, má construção de taludes, etc. (Fiúza, 2009).

2.3. Implicações ambientais de deposição de resíduos mineiros

2.3.1. Metais pesados e metaloides

A extração e o processamento de minérios podem dar origem à dispersão de elementos químicos no ambiente e a contaminação de áreas bastante consideráveis (Sanches, 2012). A mineração contribui para o aumento da concentração de metais pesados que, consequentemente, contaminam a água, os solos e os sedimentos (Abdul-Wahab & Marikar, 2011).

O termo contaminante pode ser definido como qualquer substância presente no ambiente capaz de causar efeitos adversos à saúde humana e à ecologia. Os contaminantes podem ser classificados segundo diferentes critérios, sendo o critério misto o mais usado em que se considera a química do composto e a sua utilização industrial e comercial. Neste critério os contaminantes dividem-se como Inorgânicos, Orgânicos, Combustíveis, Explosivos, Pesticidas ou Herbicidas e Farmacêuticos. Na tabela 2 apresentam-se alguns exemplos de contaminantes (Fiúza & Vila, 2020).

Tabela 2 – Classificação de contaminantes ambientais tendo por base o critério misto de propriedades químicas e utilização comercial e industrial com respetivos exemplos. Adaptado de “Risco Ambiental Análise Sistemática Estruturada” (Fiúza & Vila, 2020)

Inorgânicos	Metais pesados (Ba, Cd, Cr, Pb, Hg, Se, Mn, Zn, Ni)	
	Aniões inorgânicos (SO_4^{2-} , Cl^- , F^- , NO_3^-)	
	Radoativos (U, Pa, Ra, Pu, Rn, Th, Am)	
Orgânicos	Voláteis	Halogenados (bromofórmio, tricloroetano, diclorometano)
		Não halogenados (etano, ciclohexano, acetona)
	Semivoláteis	Halogenados (diclorobenzenos, clordano, triclorofenol)
		Não halogenados (antraceno, benzopireno, benzidina)
	Não voláteis	
Combustíveis	Aromáticos	
	Poli-aromáticos	
Combustíveis	BTEX, hexano, isobutano, n-pentano, trimetil-benzeno	
Explosivos	TNT (trinitrotolueno), DNT (dinitrotolueno), RDX (ciclo-trimetilenotri.nitroamina)	
Pesticidas e herbicidas	Organo-clorados (lindano, clordano, dieldrina)	
	Organo-fosforados (parathion, malathion, metasystox)	
Farmacêuticas	Ibuprofeno, ácido acetilsalicílico, ácido mefenâmico, amoxicilina, fluoxetina, oxitetraciclina, paracetamol, propanolol, tioridazina.	

Os metais pesados e metaloides, fazem parte do grupo dos contaminantes inorgânicos e são os poluentes mais comuns encontrados no solo, nomeadamente o arsénio (As), cádmio (Cd), crómio (Cr), mercúrio (Hg), chumbo (Pb), cobre (Cu), zinco (Zn) e o níquel (Ni) (Zhao et al., 2022).

O termo metal pesado baseia-se no elevado peso atómico e densidade do metal. Atualmente, o termo descreve os elementos químicos metálicos e metaloides que são tóxicos para o meio ambiente e para os seres humanos. No entanto, alguns metaloides e metais mais leves, como o Selénio, o Arsénio e o Alumínio foram considerados metais pesados devido à sua toxicidade, no entanto, há metais pesados que não são tóxicos, como é o caso do Ouro.

As propriedades toxicológicas resultam da formação de ligações covalentes que os metaloides tendem a formar. Os metaloides podem ligar-se covalentemente com grupos orgânicos, formando iões e compostos lipofílicos, geradores de efeitos tóxicos quando ligados a elementos não metálicos de macromoléculas celulares. Uma vez lipofílicos, a distribuição dos metaloides dentro da biosfera e a sua resposta tóxica variam com a ação das formas iónicas simples do mesmo elemento (Briffa et al., 2020).

Embora muitos metais pesados em baixas concentrações sejam essenciais para a nutrição de plantas, animais e para a saúde humana, quando presentes em quantidades mais elevadas podem ser tóxicos e causar danos na saúde (Abdul-Wahab & Marikar, 2011).

Os metais pesados, metaloides e outros contaminantes tais como cianetos, associados à mineração e ao processamento de minérios suscitam elevadas preocupações por diversas razões. Destaca-se em primeiro lugar o facto de estes terem a capacidade de acumulação em sedimentos e solos e não serem biodegradáveis. Em segundo lugar, o facto de serem provenientes de fontes naturais e antropogénicas com características das rochas encaixantes, podem ser dispersos e transportados através dos diferentes compartimentos ambientais.

Estes metais encontram-se na crosta terrestre desde a sua formação, no entanto a atividade antropogénica é a principal causa da sua dispersão e acumulação no solo (Abdul-Wahab & Marikar, 2011).

2.3.2. Metais pesados e as interações com o ecossistema

Os metais pesados afetam a biodegradabilidade dos poluentes orgânicos, fazendo com que estes fiquem menos degradáveis e aumentando o impacte ambiental. Os metais presentes no solo causam riscos em toda a biosfera, devido às interações entre os diferentes sistemas (Briffa et al., 2020).

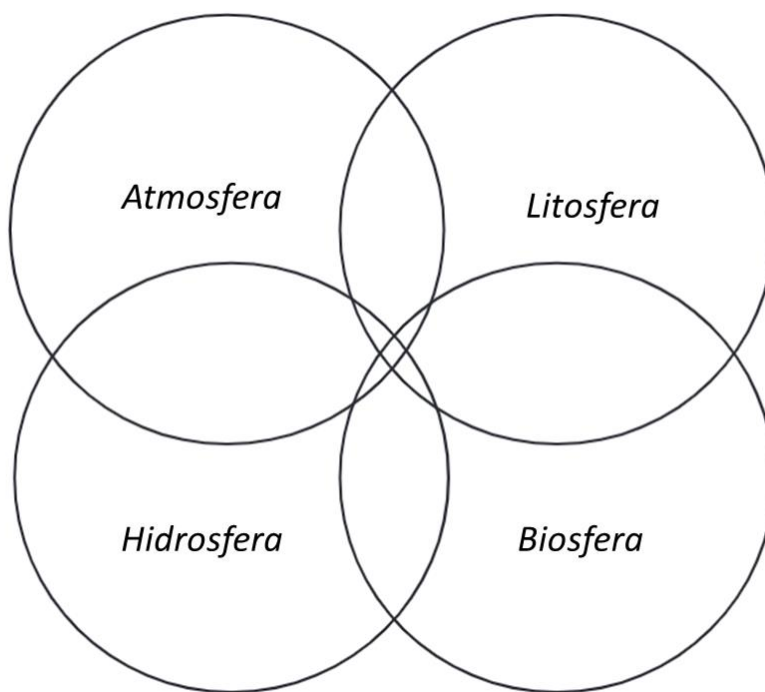


Figura 2 – Relações entre os diferentes sistemas, adaptado de (Briffa et al., 2020).

O arsénio é um metaloide cuja característica mais importante é a especiação, uma vez que influencia na adsorção dos minerais do solo, na absorção pelas plantas e pela toxicidade. O arsénio estabelece ligações químicas com a maioria dos metais e não metais formando compostos inorgânicos.

Este metaloide está presente em pequenas quantidades nos solos, plantas e animais, sendo a maior fonte natural devida à meteorização de rochas que o contêm, uma vez que este está presente na constituição de cerca de 245 minerais, maioritariamente, associado ao enxofre (Esteves, 2009).

O chumbo, ainda que conhecido pelo seu potencial tóxico, não oferece grande risco naturalmente, pois tem origem em alguns minerais estando presente em níveis muito baixos. No entanto, no que diz respeito a fontes antrópicas, o enriquecimento deste elemento no solo mesmo em baixas concentrações, tem gerado preocupações devido à sua alta toxicidade.

Este elemento, apresenta longo tempo de residência no ambiente, acumulando-se nos solos e sedimentos, devido à sua elevada dificuldade de degradação microbiana e à sua baixa solubilidade (Alves, 2018).

O cobre é um elemento fortemente absorvido pelo solo, comparativamente a outros metais e tem baixa mobilidade, o que lhe confere uma maior tendência de acumulação. Os fatores que influenciam a disponibilidade de cobre no solo são a presença de óxidos de Fe, Mn e Al, o pH, o potencial de oxidação-redução e a capacidade de troca catiónica (Alves, 2018).

O ferro é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre, sendo de cariz muito importante para a vida, no entanto, este elemento apresenta baixa mobilidade no ambiente, sendo considerado bastante nocivo devido à acumulação e retenção no solo (Sanches, 2012)

O zinco é um metal pesado tóxico que na sua forma elementar, é pouco abundante na crosta terrestre, no entanto, pode ser facilmente extraído dos minerais em que está presente (Alves, 2018). As concentrações deste metal na água e no solo têm aumentado devido às fontes antrópicas, à metalurgia e à exploração mineira. Considera-se que o pH é um dos fatores com maior influência na adsorção de Zn pelo solo, que com o potencial de oxidação redução estabelece o equilíbrio entre a hidrólise dos metais. A solubilidade deste metal varia com os compostos de zinco, sendo o óxido de Zn relativamente insolúvel em solução do solo relativamente ao sulfato de zinco que apresenta muita solubilidade (Alves, 2018).

Como exemplos de efeitos de toxidade no corpo humano podemos citar o cobre (Cu) e o zinco (Zn) que sendo essenciais para o metabolismo são considerados tóxicos em altas concentrações. O arsénio (As), o chumbo (Pb), e o cádmio (Cd) causam cancro, desordens neuronais, metabólicas e outras doenças. A presença de arsénio é extremamente perigosa quando presente na água, uma vez que causa cancro da pele, nos pulmões, bexiga e rins. O chumbo é outro metal de grande preocupação uma vez que pode causar danos no cérebro, fígado e rins nas crianças e danos nervosos nos adultos. A longo prazo, o cádmio pode contribuir para a insuficiência renal, danos no fígado, ossos e sangue se a exposição for a longo prazo (Abdul-Wahab & Marikar, 2011).

De acordo com certas mudanças nas propriedades físicas e químicas da litosfera, os metais pesados podem ser transportados, dispersos e acumulados em plantas e animais, sendo posteriormente transferidos na cadeia alimentar para o ser humano como recetor final.

Nas plantas, os metais pesados causam atrofio oxidativo afetando a fotossíntese e a fluorescência da clorofila. O cobre, por exemplo, inibe a fotossíntese e os processos reprodutivos, o chumbo reduz a produção de clorofila e o arsênio interfere com os processos de metabólicos. O que reflete um reduzido ou impossível crescimento das plantas (Abdul-Wahab & Marikar, 2011). No entanto, verifica-se que em determinados contextos de poluição ambiental, a vegetação existente apresenta capacidade para absorver, de forma diferencial, macro e micronutrientes essenciais a partir do solo, nos quais estão presentes metais pesados, isto é, têm seletividade para assimilar os nutrientes que necessitam (Laneiro, 2012).

Assim, a contaminação dos solos, água, sedimentos e biota por metais pesados é uma preocupação primária nos locais de mineração devido à toxicidade, persistência, acumulação e transferência na cadeia alimentar (Abdul-Wahab & Marikar, 2011).

2.4. Drenagens ácidas

2.4.1. Geração de Drenagens Ácidas

A mineração de certos minerais, incluindo ouro, o cobre e o níquel, está associada à geração de drenagens ácidas (DMA). Este é um problema muito frequente, que causa danos a longo prazo nos cursos de água e na biodiversidade. As DMA são produzidas quando o material que contém sulfuretos é exposto e contacta com o oxigénio (do ar atmosférico) e a água (Akcil & Koldas, 2004), como é o exemplo da oxidação da pirite e outros sulfuretos metálicos.

A génese das drenagens ácidas e os principais fatores físicos, químicos e biológicos envolvidos neste processo foram bastante estudados por diversos investigadores ao longo dos anos (Abdul-Wahab & Marikar, 2011; Akcil & Koldas, 2004; Santos, 2020).

As operações envolvidas numa exploração mineira geram resíduos com mineralogia e granulometria bastante variáveis o que torna a previsão de geração de ácido difícil. Por exemplo, no que diz respeito à granulometria, as partículas mais grosseiras permitem a circulação do ar e da água, no entanto as partículas mais finas têm uma maior superfície específica e, conseqüentemente, maior área de contacto com o exterior.

As drenagens ácidas ocorrem quando são satisfeitas as seguintes condições (Borma & Soares, 2002)

- Resíduos com quantidade de sulfuretos suficientes para reagir química e biologicamente, gerando ácido em volume e velocidade superior à neutralização do meio;
- Resíduos com propriedades físicas que permitem a infiltração de água e oxigénio em quantidades que promovem a ocorrência de reações químicas e biológicas;
- Clima húmido para a infiltração e percolação da água da chuva nos resíduos expostos, transportando as drenagens ácidas para o meio ambiente.

Antes da mineração, a oxidação dos minerais presentes nas rochas encaixantes e a formação de ácido sulfúrico acontece em função dos processos de meteorização. Nesta situação a libertação de ácido e a mobilização dos metais é bastante lenta, não causando, normalmente, problemas nos ecossistemas.

Contrariamente, a atividade mineira aumenta a cinética destas reações químicas uma vez que expõe elevado volume de sulfuretos e aumenta a área específica de contacto com o ar e a água.

A oxidação dos sulfuretos metálicos consiste num conjunto de reações, que dependendo da cinética, pode ocorrer rápida ou lentamente (Fiúza, 2009).

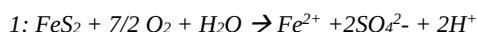
Ainda que a pirite seja a principal fonte de DMA, são vários os sulfuretos, frequentemente, encontrados na mineração, com potencial de geração de ácido. A tabela 3 apresenta alguns exemplos bem como as espécies aquosas após a oxidação completa (Santos, 2020).

Tabela 3 – Sulfuretos mais encontrados na mineração e espécies aquosas após oxidação, adaptado de (Santos, 2020).

Mineral	Espécies aquosas após oxidação completa
Pirite (FeS₂)	Fe ³⁺ , SO ₄ ²⁻ , H ⁺
Marcassite (FeS₂)	Fe ³⁺ , SO ₄ ²⁻ , H ⁺
Pirrotite (Fe_{1-x}S)	Fe ³⁺ , SO ₄ ²⁻ , H ⁺
Calcopirite (CuFeS₂)	Cu ²⁺ , Fe ³⁺ , SO ₄ ²⁻ , H ⁺
Calcocite (Cu₂S)	Cu ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , H ⁺
Molibdenite (MoS₂)	MoO ₄ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , H ⁺
Cobalite (CoAsS)	Co ²⁺ , AsO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , H ⁺
Galena (PbS)	Pb ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , H ⁺

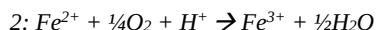
As reações de geração de ácido são ilustradas seguidamente dando como exemplo a pirite (FeS₂), um dos minerais de sulfuretos mais comum.

A primeira reação importante é a de oxidação do mineral de sulfureto para ferro dissolvido, sulfato e hidrogénio:

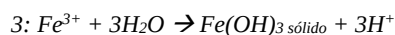


O Fe²⁺, SO₄²⁻ e o H⁺ dissolvidos representam um aumento dos sólidos dissolvidos totais e da acidez da água, e se não forem neutralizados, inferem a diminuição do pH.

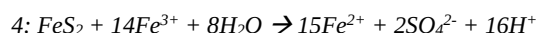
Se o ambiente circundante for suficientemente oxidante, grande parte do ferro ferroso irá oxidar-se em ferro férrico, de acordo com a equação 2:



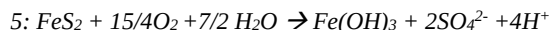
Valores de pH entre 2,3 e 3,5, fazem o ferro férrico precipitar e transformar-se em Fe(OH)₃ e jarosite, deixando pouca quantidade de Fe³⁺ em solução, ocorrendo diminuição do pH simultaneamente, como representado na equação 3:



Qualquer Fe³⁺ da equação 2 que não se precipite através da equação 3 pode ser utilizada para oxidar pirite adicional, de acordo com a equação 4:



Com base nestas reações básicas simplificadas, a geração de ácido que produz ferro que precipitará como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ pode ser representada pela combinação das equações 1 a 3:



Por outro lado, a equação global para estabilizar o ferro férrico utilizado para oxidar a pirite adicional, está representada seguidamente:



Todas as equações anteriores, à exceção da 2 e 3, assumem que o mineral oxidado é a pirite e o oxidante é o oxigénio (Akçil & Koldas, 2004).

Os diferentes fatores que contribuem para a geração de ácido, podem ser classificados de fatores primários, fatores secundários e fatores terciários.

Os fatores primários envolvem a produção de ácido os quais incluem (Fiúza, 2009):

- Presença de minérios na forma de sulfuretos;
- Água;
- Oxigénio;
- Ião férrico;
- Bactérias catalisadoras das reações de oxidação;
- Temperatura;
- Forma de ocorrência física do mineral.

Os fatores secundários agem no sentido de controlar as reações de oxidação, neutralizando o ácido gerado ou alterando as características dos efluentes através da retenção parcial de iões metálicos lixiviados pelo ácido residual.

Os fatores terciários são relativos à estrutura física da unidade de resíduos que têm influência nas reações de oxidação, migração do ácido e no seu consumo. Estes afetam os derrames quando influenciados pelo seguinte (Fiúza, 2009):

- Características físicas do material;
- Disposição do material gerador de ácido e neutralizante;
- Regime hídrico.

A granulometria é um fator fundamental, uma vez que afeta a área superficial exposta à meteorização e oxidação. A área superficial é inversamente proporcional ao calibre das partículas, assim, calibres grosseiros expõem uma menor área superficial, mas permitem uma penetração mais profunda de água e ar, o que implica um maior volume de partículas oxidadas e por consequência maior geração de ácido. Nos materiais desta dimensão a circulação do ar é promovida pelo vento, pela alteração barométrica e por fluxos convectivos de gás. Já, nos calibres finos, o material retarda a circulação de ar e água, mas a área superficial exposta à oxidação é superior.

Assim, é importante realçar que a relação entre a granulometria, a área superficial e a oxidação são fundamentais para prever a geração de ácido, ainda que sejam de difícil ponderação.

A hidrologia da área onde são depositados os resíduos e o seu armazenamento são, também, fatores fundamentais. Quando o material gerador de ácido ocorre inferiormente à toalha freática, a difusão lenta do oxigénio na água atrasa a produção de ácido, se esta for estendida para cima do nível freático, o fluxo da água e do oxigénio nas diáclases pode ser uma fonte de ácido.

Os ciclos alternados de humidificação e de secagem, afetam a geração de ácido, uma vez que a percolação da água vai lixiviar os compostos lavando o material depositado. Assim, à medida que o período de secagem aumenta, os produtos de oxidação acumulam-se no sistema, a humidificação lava e retira os contaminantes acumulados do sistema (Fiúza, 2009).

2.4.2. Previsão da geração de ácido

Existem várias metodologias desenvolvidas para prevenir a ocorrência de DMA, controlar e minimizar os impactos resultantes. Estas metodologias têm por base a caracterização física, química e mineralógica dos resíduos e procedimentos laboratoriais específicos para a determinação do potencial de geração e neutralização de ácido (Borma & Soares, 2002).

A capacidade total de geração de ácido é afetada pelos seguintes componentes:

- Quantidade de minerais geradores de ácido;
- Quantidade de minerais neutralizadores de ácido presentes;
- Quantidade e tipo de contaminantes potenciais presentes.

A cinética de geração é afetada por componentes que incluem:

- O tipo de sulfuretos presentes;
- O tipo de minerais carbonatados presentes;
- A área mineral superficial disponível para a reação;
- Água e oxigénio disponíveis;
- Bactérias.

Os fatores fundamentais na avaliação do potencial de geração de ácido são a recolha da amostra (amostragem propriamente dita) e a seleção do método de avaliação (estático ou cinético).

Os testes estáticos, determinam as capacidades de geração total de ácido e o potencial de neutralização de ácido. Os testes cinéticos permitem avaliar a cinética da reação de geração de ácido, sendo que são mais demorados e têm um custo mais elevado.

Os passos tipicamente necessários para a avaliação do potencial de geração de ácido são os seguintes (Fiúza, 2009):

1. Estudo das unidades geológicas e litológicas que existem no local da mineração percebendo detalhadamente a mineralogia e geologia dessas unidades;
2. Elaboração do plano de amostragem com base no conhecimento da geologia e recolher de uma amostra representativa da composição geológica e litológica do local;
3. Selecionar o tipo de testes para determinar o potencial de geração de ácido;
4. Desenvolver um modelo apropriado para descrever a dependência temporal de uma ou mais variáveis de um sistema geoquímico;

5. Classificar as unidades geológicas e litológicas como geradoras de ácido, não geradoras ou incertas.

2.4.3. Métodos para controlo e tratamento de DMA

Os métodos de controlo de geração de ácido podem ser classificados como métodos preventivos, métodos de contenção e métodos de remediação.

Os métodos preventivos evitam ou reduzem o processo de oxidação dos sulfuretos e a formação de drenagens ácidas pois diminuem o contacto dos sulfuretos com a água e o ar. Os métodos de contenção evitam ou reduzem a libertação de DMA através da construção de estruturas que não permitem o contacto do material gerador de ácido com o meio ambiente. Os métodos de remediação permitem o tratamento das drenagens ácidas (tratamento passivo e tratamento ativo) (Santos, 2020).

Na tabela 4 apresentam-se possíveis métodos de controlo de drenagens ácidas (Santos, 2020).

Tabela 4 – Métodos de controlo de drenagens ácidas mineiras segundo Kontopoulos (1998), adaptado de (Santos, 2020).

Métodos preventivos	– Remoção ou isolamento de sulfuretos; – Coberturas secas; – Coberturas húmidas; – Aditivos alcalinos;
Métodos de contenção	– Paredes porosas reativas; – Disposição em estruturas de contenção.
Métodos de remediação	– Sistemas ativos; – Sistemas passivos

As tecnologias passivas permitem que as reações químicas e biológicas que ocorrem naturalmente participem no tratamento das soluções num ambiente controlado perto da fonte.

Os tratamentos de passivos são vantajosos na medida em que permite eliminar a adição de reagentes químicos e o consumo de energia inerente aos processos ativos, com custos operatórios e de manutenção inferiores.

As tecnologias passivas de tratamento de drenagens ácidas mineiras incluem:

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

As tecnologias ativas implicam o processamento das águas ácidas de forma a propiciar o aumento do pH, a neutralização do ácido e a precipitação dos metais pesados em solução.

A desvantagem destas tecnologias é o elevado custo e o facto do tratamento químico ter um processo lento, moroso e de duração indeterminada (Fiúza, 2009).

As tecnologias ativas de tratamento de drenagens ácidas mineiras incluem (Santos, 2020):

- Neutralização e precipitação;
- Adsorção ou troca iónica.

A maioria dos sistemas químicos ativos são constituídos por uma tubagem de entrada ou uma vala ou uma bacia de armazenamento com arejamento, um tanque de armazenamento ou silo para armazenar o reagente químico, um sistema de controlo da reação química programada, uma bacia de decantação e um ponto de descarga (Fiúza, 2009).

2.5. Legislação mineira e ambiental

Existe uma enorme amplitude de diferentes sistemas legislativos no mundo e como consequência disso resulta uma diversidade de métodos para atribuir responsabilidades, repartidos entre a legislação mineira e a legislação ambiental.

As legislações mineiras raramente têm uma especialidade relativa a programas ambientais de grande amplitude, no entanto, todas exigem que se cumpram as seguintes conformidades:

- Estudo de impacte ambiental;
- Plano de gestão ambiental;
- Programa de reabilitação;
- Fundo de reabilitação ou de restauração;
- Plano de encerramento.

A legislação ambiental assume, atualmente, uma posição proeminente, contudo, a maioria da legislação para o ambiente não apresenta carácter exclusivo para a indústria mineira. Assim, de forma a relacionar a legislação mineira e ambiental, foram desenvolvidos em vários países regulamentos ambientais específicos para a indústria mineira, contemplando pelo menos um dos seguintes aspetos:

- Estudo de impacte ambiental;
- Estudo de impacte socio-económico;
- Plano de gestão ambiental;
- Programa de monitorização ambiental;
- Auditorias ambientais;
- Relatórios de estudo ambiental;
- Programa de reabilitação;
- Plano de encerramento da mina;
- Compensações;
- Emolumentos e fundos específicos;
- Seguro financeiro.

A utilização de água, deposição de resíduos e, as emissões atmosféricas e o controlo de substâncias perniciosas são regulamentadas em legislações separadas, como por exemplo na lei de solos, leis da conservação de fauna e flora, leis florestais, lei da água, lei da qualidade do ar, lei de substâncias perigosas e lei de substâncias radioativas (Fiúza, 2009).

A primeira legislação que considerava a gestão de resíduos surgiu com o Decreto-Lei N.º 488/85 e, especialmente, com o Decreto-Lei 310/95. Este revogado, mais tarde, pelo Decreto-Lei N.º 239/97 que considera que a responsabilidade da gestão de resíduos é de quem os produz, tendo o produtor de suportar os custos dessa gestão e proíbe o abandono de resíduos, a emissão, transporte, armazenamento, tratamento, valorização e eliminação por autoridades sem autorização.

Atualmente, em vigor encontra-se o Decreto-Lei N.º. 73/2011 de 17 de junho, que transpõe a Diretiva N.º 2008/98/CE, relativa aos resíduos.

No que diz respeito à legislação sobre solos contaminados, regista-se o Decreto-Lei N.º 178/2006 como a primeira tentativa para colmatar a inexistência de legislação sobre este assunto, em Portugal. Contudo, a Agência Portuguesa do Ambiente, devido à falta de legislação específica para a proteção de solos e respetiva contaminação aconselha seguir alguns documentos implementados em outros países, como é o caso do *Canadian Environmental Quality Criteria for Contaminated Sites in Ontario (Soil, Ground Water and Sediment Standards for Use Under Part XV.1 of the Environmental Protection Act, 2009)*. Em 2015, teve início em Portugal o Projeto Legislativo relativo à Prevenção da Contaminação e Remediação de Solos, mas cuja lei ainda não se encontra promulgada, continuando a considerar-se os critérios de Ontario como referência (Fiúza & Vila, 2020).

Adicionalmente, baseada nesta legislação, a APA (Agência Portuguesa do Ambiente), desenvolveu um guia técnico de solos contaminados onde estão registados todos os valores de referência para o solo (APA, 2019).

A legislação europeia sobre resíduos mineiros mais relevante surge com a Diretiva 2006/21/CE, designada como MWD (*Mining Waste Directive*). Ainda assim, atualmente, em vigor, encontra-se o Decreto-Lei N.º. 33/2013 que altera o Decreto-Lei N.º 10/2010, de 4 de fevereiro, que estabelece o regime jurídico a que está sujeita a gestão de resíduos das explorações de depósitos minerais e de massas minerais (Fiúza & Vila, 2020).

2.6. Caso de estudo

Este trabalho centra-se no estudo da contaminação ambiental com origem nos resíduos mineiros resultantes da exploração da mina de Ribeiro da Serra, uma mina na qual foram explorados ouro e antimónio no século XIX e com uma longa história de exploração desde o tempo dos romanos.

2.6.1. Localização Geográfica

A mina de Ribeiro da Serra localiza-se na freguesia de Melres, concelho de Gondomar, no flanco oeste do Anticlinal de Valongo, a cerca de 1,5 km da margem direita do Douro. Esta mina está localizada a 2 km para NW da mina de Alto do Sobrido.

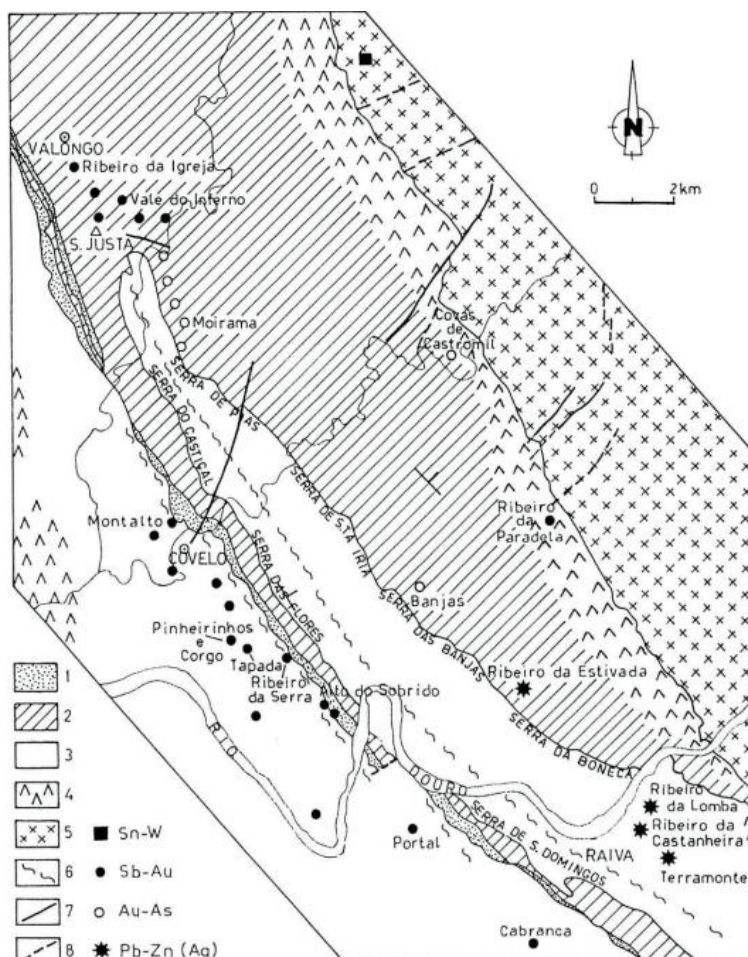


Figura 3 – Mapa de distribuição dos jazigos de W-Sn, Sb-Au, Au-As e Pb-Zn(Ag), adaptado de (Couto, 1993).

Esta mina ocupava 50 hectares e estava ligada com a área da concessão da mina de Alto do Sobrido a Sul e com a mina da Fontinha e da Tapada a Norte. Localizada na vertente ocidental da serra dos Açores, mais precisamente no lugar de Cerro do Seixo, que origina duas linhas de água, a Sul, Alvorinhas e a Norte, Vale Grande.

A mina de Ribeiro da Serra e a mina da Fontinha estavam ligadas interiormente por trabalhos subterrâneos, para facilitar o transporte do minério, uma vez que o tratamento mineral era realizado na mina de Ribeiro da Serra (Silva, 2017).

A mina de Ribeiro da Serra foi uma das explorações de ouro-antimónio mais produtivas do distrito Dúrico-Beirão. Os trabalhos de mineração realizaram-se entre 1884 e 1890 com uma produção de <3500 toneladas (Frutuoso, 2018).

2.6.2. Enquadramento geológico

A mina de Ribeiro da Serra está integrada na Zona Centro Ibérica (ZCI), na unidade geológica do Maciço Ibérico. Segundo estudos realizados, o Paleozóico da região Dúrico-Beirão é constituído por formações com idade desde o Pré-câmbrico ou Câmbrico até ao Carbonífero.

As formações do Complexo Xisto-Grauváquico, que afloram em Ribeiro da Serra são constituídas por alternâncias de xistos e arenitos, que podem ser relacionadas com a associação litológica intermédia da unidade de Montalto.

A tectónica tardia é evidenciada pelas falhas sub-horizontais com preenchimento de quartzo em todo o distrito, essencialmente em Ribeiro da Serra. Estas falhas são posteriores aos cavalgamentos do Carbonífero e é possível verificar que cortam os filões mineralizados com estibina. Conclui-se, por isso, que a implantação dos filões de Sb-Au é anterior à fase tardia.

O setor de Ribeiro da Serra está incluído no flanco oeste do Anticlinal de Valongo e tem formações do Pré-câmbrico, ou Câmbrico até ao Carbonífero. A oeste, o Carbonífero contacta com o Pré-Câmbrico ou Câmbrico e a Leste com o Ordovícico que se encontra bastante exposto, possibilitando a visualização de toda a sequência da base até ao topo.

Os filões mineralizados de Ribeiro da Serra estão encaixados nas formações do Pré-Câmbrico ou Câmbrico definidos pela alternância de pelitos/arenitos e quártzicos/vaques, afastados do contacto com o Carbonífero, como refere a coluna estratigráfica da figura 4 (Couto, 1993).

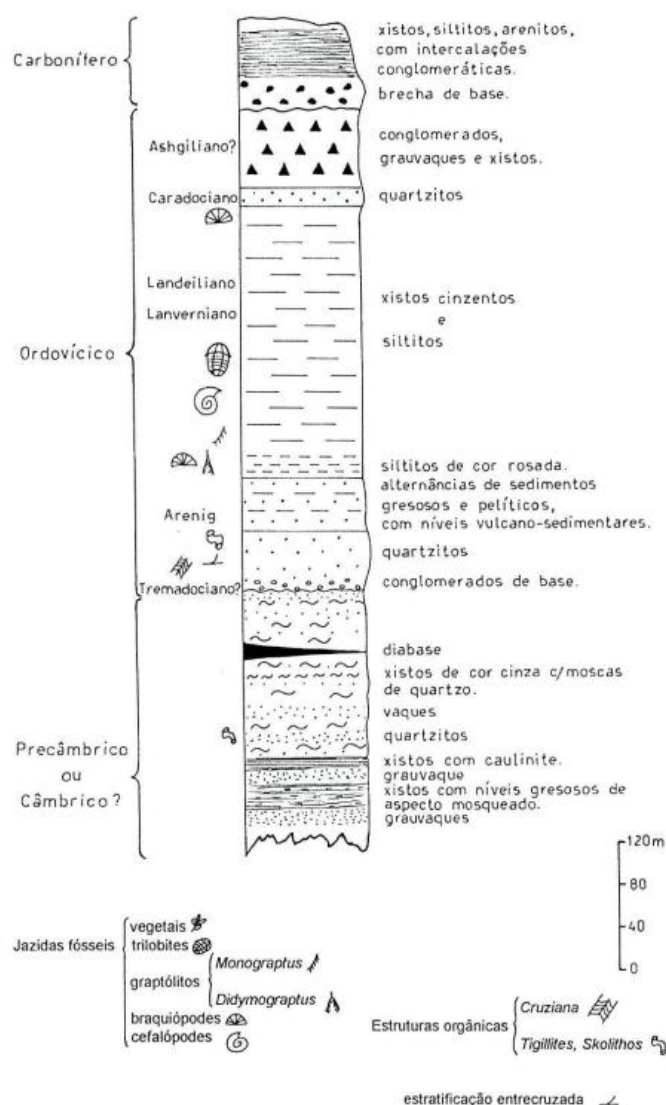


Figura 4 – Coluna estratigráfica do Setor De Alto do Sobrido – Ribeiro da Serra, adaptado de (Couto, 1993).

A fracturação na área da mina está marcada por uma tectónica intensa traduzida seguidamente nos diferentes locais do setor.

Na galeria E-W, existem numerosos planos de cisalhamento sub-horizontais, preenchidos por quartzo geódico com óxidos de ferro. Na galeria N-S, os cisalhamentos sub-horizontais rejeitam os filões com mineralização de estibina e pirite.

É possível notar a presença de dobras de eixo sub-vertical numerosas, com associação de uma clivagem de fratura N70 e recortada pelos cisalhamentos sub-horizontais. Considera-se a ocorrência de uma clivagem de fratura, associada a dobras menores, na Zona de Cisalhamento do Douro. A evolução estrutural das zonas de cisalhamento começou em regime dúctil e seguidamente consideram-se dois episódios diferentes de deformação frágil que originaram uma intensa clivagem

de fratura de plano axial em dobras secundárias de pequena escala próximas da Zona de Cisalhamento do Douro e uma família de “kinks” mais tardios.

Assim, os filões de Ribeiro da Serra são maioritariamente N-S, no entanto vários autores concordam que os filões mais produtivos da área ocorrem da direção E-W, outra hipótese defende que a direção N-S corresponde a fracturação de corte (Couto, 1993).

2.6.3. Tipo de exploração da Mina de Ribeiro da Serra

O método de exploração da mina de Ribeiro da Serra foi subterrâneo, tendo o jazigo atingido 100 metros de profundidade, notando-se um empobrecimento mineral após 70 metros. O poço mestre era circular e tinha uma profundidade de 120 metros.

A massa quartzosa nesta zona era bastante rica, tendo teores de 30 g de ouro por tonelada. O ouro está associado ao quartzo e ao antimónio, mas também ao xisto matriz dos filões.

Nesta mina existem três filões com características diferentes. Os filões que atravessam os xistos encaixantes e os que o cortam segundo a inclinação com um ângulo quase reto. A estratificação ocorre na direção N-S e inclina-se para E. Os principais filões designam-se por filão César e filão Ferreira Cardos, com direção E-O e inclinação N. Estes foram os filões mais explorados dado a sua mineralogia, no entanto, existiam também filões secundários como Alvorinhas, Precioso e Esperança.

Devido à presença de filões falha, que desviavam os filões mais produtivos intersetando-os, a lavra subterrânea na mina do Ribeiro da Serra era bastante difícil.

Em 1887, os filões secundários começaram a ser mais explorados, especialmente o filão César, cuja constituição era cerca de cinquenta por cento em antimonite compacta (Silva, 2017).

Na figura 5 é possível observar o corte longitudinal dos dois principais filões da mina de Ribeiro da Serra e de que forma eram processados os trabalhos subterrâneos (Couto, 1993).

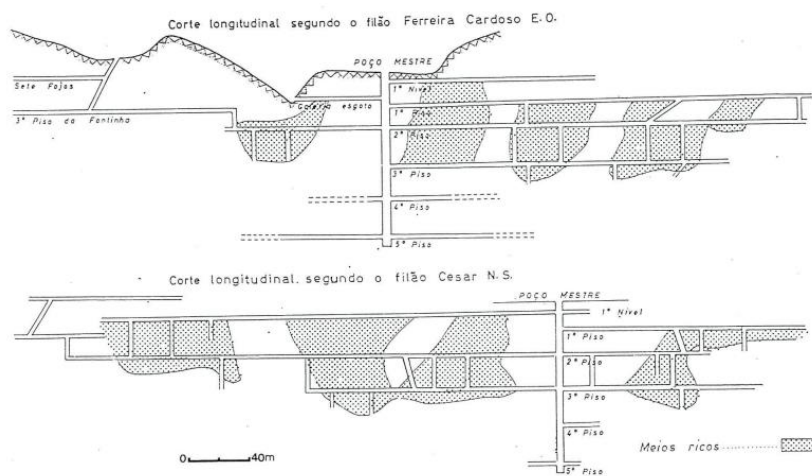


Figura 5 – Perfis longitudinais dos trabalhos subterrâneos da mina de Ribeiro da Serra nos dois filões principais, adaptado de (Couto, 1993).

3. METODOLOGIA

Neste capítulo será descrita a origem dos solos utilizados neste estudo e os procedimentos utilizados nas análises realizadas.

Na figura 6 está representado o esquema que indica, simplificadamente, os procedimentos realizados.

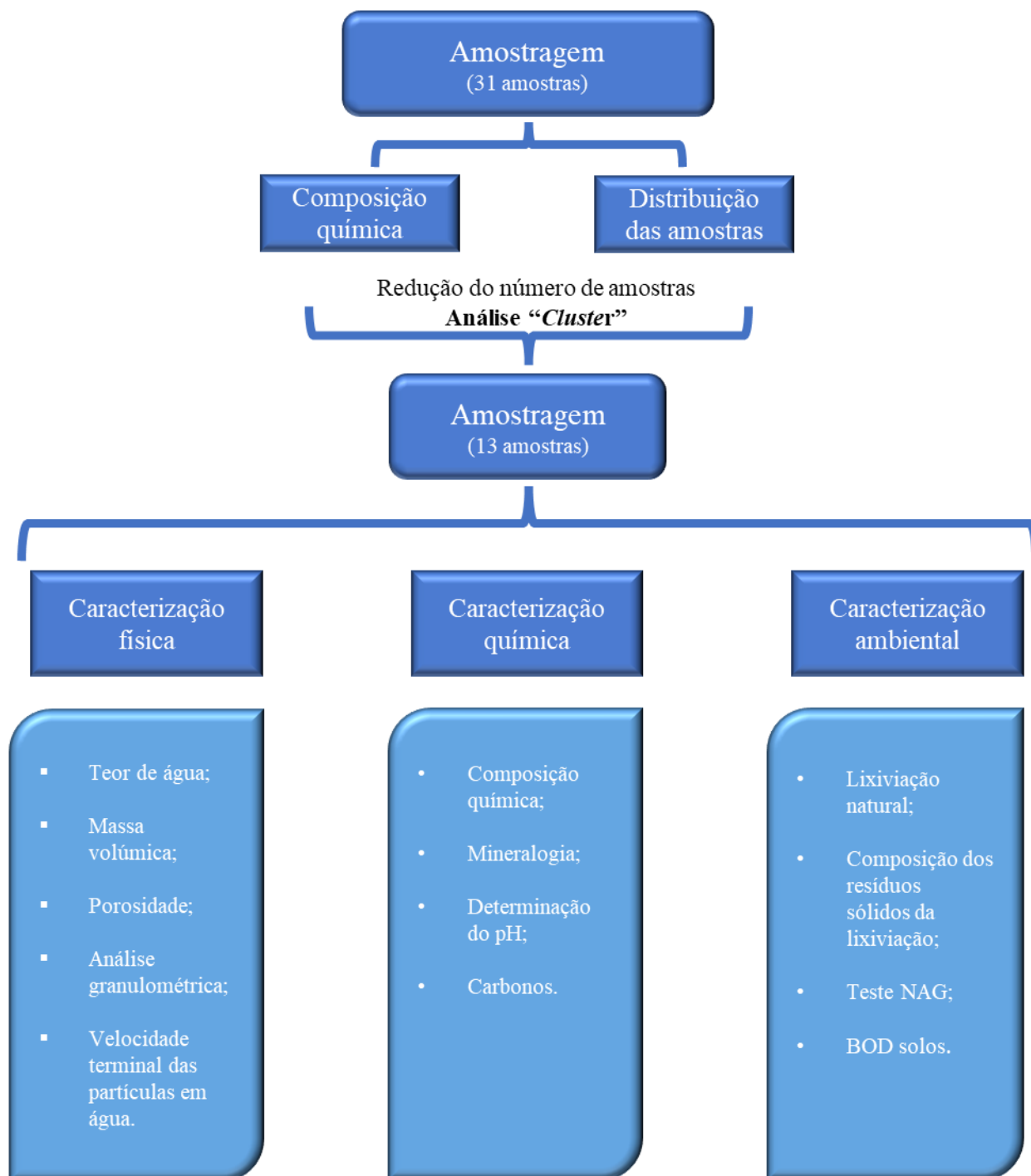


Figura 6 – Diagrama de procedimentos realizados para a caracterização do solo.

3.1. Amostragem

De forma a realizar-se este estudo, procedeu-se à recolha de amostras superficiais no local da escombreyra da área em estudo. A amostragem foi realizada em novembro de 2021 pelos investigadores do CERENA-FEUP que integram o projeto SHS.

A metodologia adotada para a amostragem consistiu na recolha de 31 amostras integrais de solo, com cerca de 500 g em cada amostra, a uma profundidade de cerca 20-30 cm. Em todos os pontos de amostragem a furação foi efetuada com recurso a uma picareta ao longo do perfil identificado de A até H, com distanciamento indicado, segundo o esquema da figura 7.

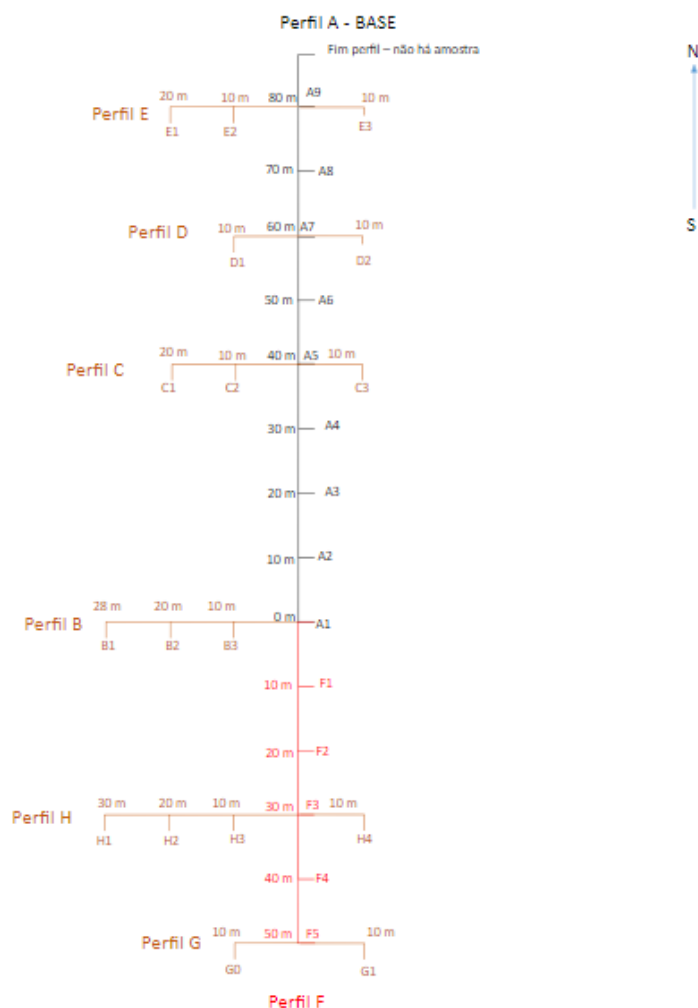


Figura 7 – Esquema representativo do perfil de amostragem. Realizado por José Soeiro investigador do CERENA-FEUP integrado no projeto SHS.

Considerando as coordenadas onde foram recolhidas as amostras e o perfil elaborado, sobrepuseram-se os mesmos sobre as potenciais escombreyras conhecidas da mina de Ribeiro da Serra, obtidas num estudo realizado por (Frutuoso, 2018). Os resultados estão representados na figura 8.

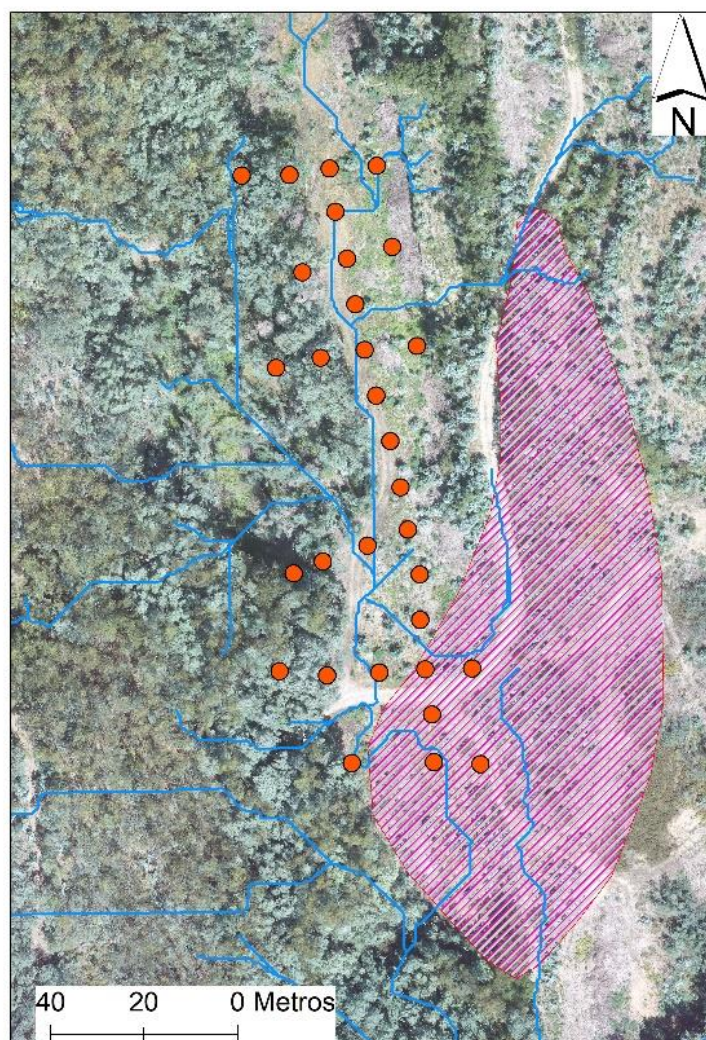


Figura 8 – Representação da localização da recolha de amostras nas potenciais escombreyras. Realizado por António Fernandes investigador do CERENA-FEUP integrado no projeto SHS.

Os pontos representados a vermelho identificam o local de recolha das amostras e a área sombreada a cor-de-rosa corresponde a uma das supostas escombreyras de rejeitados.

No entanto, estão atualmente a decorrer estudos no âmbito do projeto SHS para confirmar se as escombreyras estão localizadas exatamente nesta zona, mas até à data este é o conhecimento existente.

As amostras de solo foram recolhidas com recurso a um amostrador de solo, embaladas e identificadas segundo o respetivo perfil e numeradas.

Após a recolha das amostras, estas foram guardadas em ambiente com temperatura controlada e ao abrigo da luz solar, em conformidade com os procedimentos constantes no manual “*Guidance on Sampling and Analytical Methods for use at Contaminated Sites in Ontario*” (Marsh, 1996).

3.1.1. Redução do número de amostras

Considerando que inicialmente a amostragem realizada continha 31 amostras, foi necessário reduzir o número de amostras a analisar e a usar em alguns ensaios, para otimização do processo de caracterização e posterior avaliação. Desta forma, procedeu-se a um método considerado adequado para selecionar parte das amostras, mantendo-a representativa da área em análise.

Neste processo, foram selecionadas 13 amostras recorrendo-se a uma análise *Cluster*, uma técnica estatística que classifica elementos em grupos consoante a sua similaridade. Assim, após serem conhecidos os resultados da composição química obtida por fluorescência de raio-X e tendo também como critério a localização das amostras, foi possível diminuir o número de amostras para prosseguir os ensaios laboratoriais. Este agrupamento só é possível porque solos próximos (teoricamente) têm as mesmas características, logo irão reagir da mesma forma com semelhanças no que diz respeito à caracterização.

A análise foi realizada no *ArcMap*, através do algoritmo de *Moran's I*, com recurso à ferramenta *Cluster and Outlier Analysis (Anselin Local Moran's I) (Spatial Statistics)*. Este algoritmo categoriza as amostras em 3 grupos (*clusters*, *outliers* e sem classificação) tendo por base o valor da variável selecionada para as amostras que se encontram próximas.

As amostras classificadas como *clusters* são subdivididas em 2 categorias:

- *High-High* (H-H), amostras cujo valor da variável selecionada é alto, e cuja vizinhança também contém valores altos;

- *Low-Low* (L-L), amostras cujo valor da variável selecionada é baixo, e cuja vizinhança também contém valores baixos;

As amostras classificadas como *outliers*, são subdivididas em 2 categorias:

- *High-Low* (H-L), amostras cujo valor da variável selecionada é alto, comparativamente à sua vizinhança cujos valores são baixos.

- *Low-High* (L-H), amostras cujo valor da variável selecionada é baixo, comparativamente à sua vizinhança cujos valores são altos.

As amostras sem classificação contêm valores que não são significativamente altos ou baixos comparativamente com a sua vizinhança.

No anexo A, encontra-se a tabela detalhada com os resultados desta análise.

Os resultados da composição química obtida por fluorescência de raio-X estão representados no anexo B.

Na figura 9 encontram-se identificadas (a verde) as 13 amostras que foram selecionadas a partir da malha de amostragem inicial, e para as quais foi feita uma caracterização completa.

A cor-de-rosa pode observar-se as duas escombreyras conhecidas resultantes de estudos realizados anteriormente.

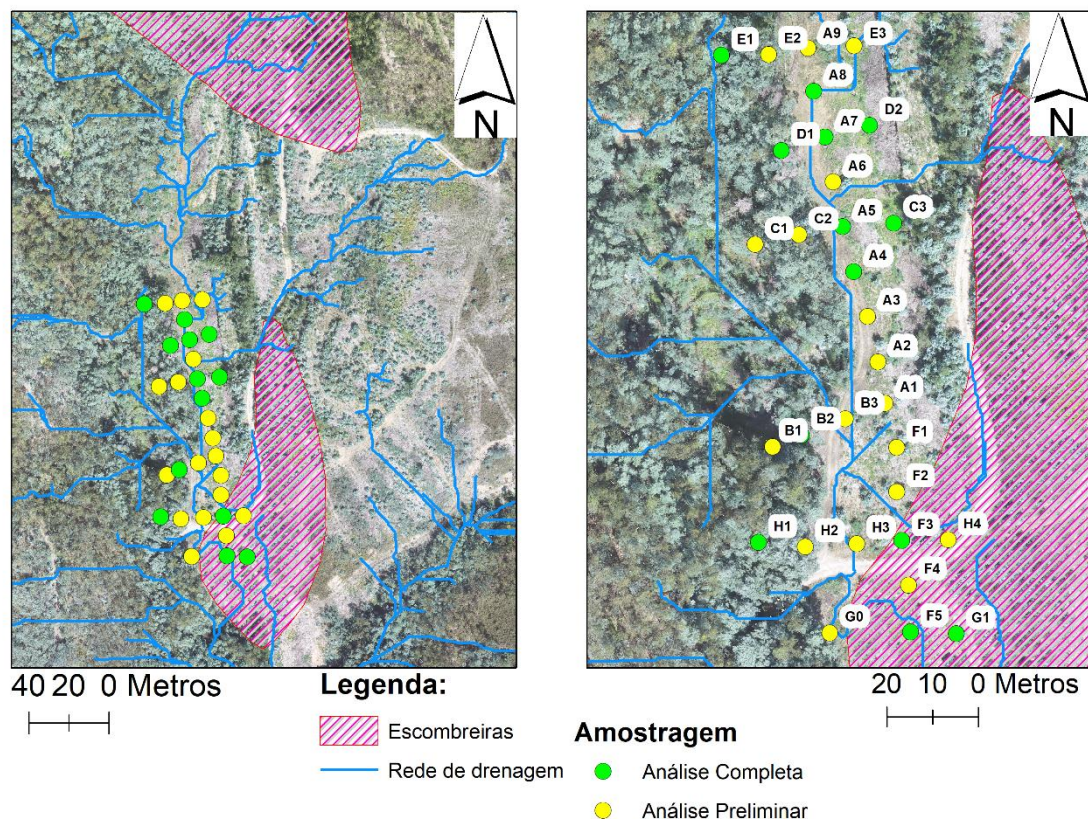


Figura 9 – Malha de amostragem com a indicação das 13 amostras selecionadas para a caracterização detalhada.

3.2. Metodologia laboratorial

3.2.1. Preparação da amostra

1º Redução da amostra

A redução de cada amostra integral realizou-se por esquarteamento. Colocou-se a amostra num dos recipientes no esquatelador (figura 10), espalhou-se o material uniformemente, a todo o comprimento do recipiente, colocou-se os outros dois recipientes em posição e fez-se deslizar a amostra a partir do lado mais comprido do divisor pela sua linha central.



Figura 10 – Esquartelador utilizado na divisão da amostra.

Repetiu-se o processo mais uma vez, de forma a obter subamostras com cerca de $\frac{1}{4}$ da amostra original.

2º Identificação e embalagem das subamostras

Colocou-se $\frac{1}{4}$ da massa da amostra num saco e $\frac{3}{4}$ em outro saco. Identificaram-se ambos os sacos com o nome da amostra, a data e o nome do operador.

3.2.2. Caracterização física

3.2.2.1. Análise Granulométrica

A análise granulométrica das 31 amostras foi feita pelo método de peneiração. Isto é, as partículas foram passadas por uma sucessão de crivos de aberturas sucessivamente decrescentes. Assim, as partículas que passam a malha quadrada do crivo têm menor dimensão do que este e as que ficam retidas têm maior dimensão que o mesmo.

A série que constitui a ordem destes crivos designa-se por série de Tyler e a relação entre as luzes de dois crivos sucessivos tem o valor de $\sqrt{2}$, o que indica que cada orifício do crivo é o dobro e metade dos crivos inferiores e superiores, respetivamente. Esta série inicia em 25 mm e termina em 0,075, sendo o produto da fração fina analisado por ensaios de sedimentação ou com recurso à técnica de difração por raios laser.

O processo de peneiração é utilizado para a distribuição granulométrica de areias e cascalhos, uma vez que a malha de 0,075 mm faz a separação da dimensão que separa as areias das siltes, sendo a distribuição granulométrica destes e das argilas determinada por sedimentação. Neste ensaio a peneiração foi realizada nas amostras previamente secas, iniciou-se a análise granulométrica através da sucessões de peneiros ASTM decrescentes entre 25 mm e 0,075 mm (figura 11.a) e, posteriormente, analisou-se o material retido no infra crivo ($< 0,075$ mm) com um granulómetro por difração de raios laser, *Mastersizer 2000 Hydro G* (figura 11.b).



Figura 11 – a) Representação de uma série de crivos b) Granulómetro de raio laser - Mastersizer.

Na determinação da análise granulométrica com o granulómetro é feita previamente a programação do equipamento e posteriormente coloca-se uma pequena porção de amostra na zona de agitação do aparelho que está completa com água. Posteriormente, este realiza 3 leituras e apresenta os resultados do valor médio. Após a medição de cada amostra é necessário programar o aparelho para a realização de uma lavagem, de forma a não existir contaminação da amostra anterior.

A análise granulométrica por difração de raio laser é uma técnica alternativa ao processo tradicional e trabalhoso de sedimentação (Fernandes, 2016).

3.2.2.2. Determinação do teor de água, massa volúmica e porosidade

A determinação do teor de água foi realizada nas 13 amostras, de acordo com a Norma ISO 17892-1:2014. Iniciou-se a determinação pesando as amostras tal qual como foram recolhidas e repetiu-se a pesagem após estas serem secas em estufa até massa constante (100 °C durante 24h).

A massa volúmica foi determinada segundo a NP 83-1965 – Ensaio de determinação da densidade das partículas, em 13 amostras representativas da amostragem total. Este ensaio realizou-se num

laboratório externo, o Centro de Formação Profissional da Indústria de Construção Civil e Obras Públicas do Norte (CICCOPN).

A porosidade foi determinada, matematicamente, a partir dos resultados obtidos na determinação da densidade das partículas e da densidade a granel determinadas em laboratório. A fórmula utilizada foi a seguinte:

$$7: \text{Porosidade (\%)} = 100 - \frac{\text{densidade a granel } (\frac{g}{cm^3})}{\text{densidade das partículas } (\frac{g}{cm^3})} \times 100$$

3.2.2.3. Velocidade terminal das partículas em água

A velocidade terminal das partículas em água foi determinada, matematicamente, através dos resultados obtidos no ensaio da densidade das partículas.

$$8: V_t = \frac{gd^2(\rho - \sigma)}{18\mu}$$

V_t = Velocidade de sedimentação das partículas em cm/s;

ρ = Densidade do sólido em g/cm³

σ = Densidade do líquido em g/cm³

g = Aceleração da gravidade em cm/s²

μ = Viscosidade em cP

d = Diâmetro da partícula em cm

3.2.3. Caracterização química

3.2.3.1. Composição química

A composição química elementar do solo foi obtida através da análise por fluorescência de raio-X (F-RX) com recurso ao equipamento *Oxford Instruments XMDS2726*. A figura 12 representa o equipamento utilizado.

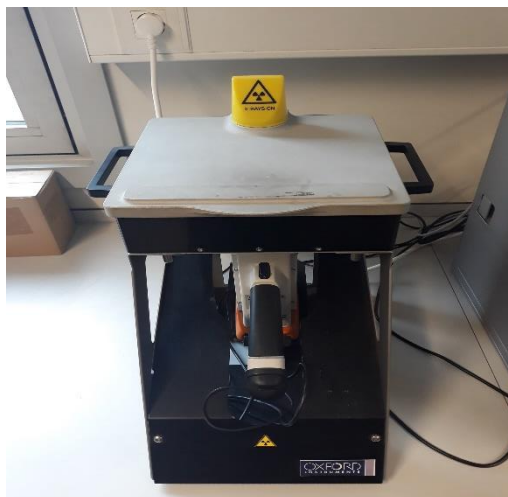


Figura 12 - Equipamento para análise de fluorescência de raio-X (XFR) da Oxford Instruments.

O funcionamento deste aparelho baseia-se na emissão de radiação para a excitação dos átomos, que posteriormente emitem a energia absorvida. Assim, baseado na intensidade de energia de cada elemento, o equipamento F-RX faz a análise das energias emitidas descrevendo qualitativa e quantitativamente a composição elementar dos solos. Existem algumas limitações neste tipo de análise que resultam da sobreposição de energias referentes a elementos diferentes.

Foram realizadas duas análises no F-RX seguindo dois procedimentos distintos: a primeira foi realizada com o solo com diferentes calibres, posteriormente, realizou-se a análise apenas ao infra ($< 0,075$ mm) das diferentes amostras, partindo do pressuposto que esta análise poderia ser relevante, uma vez que na fração mais fina a face das partículas está mais exposta.

Posteriormente, comparou-se os valores obtidos com os valores de referência para o solo do guia técnico de solos contaminados da agência portuguesa do ambiente (APA, 2019).

3.2.3.2. Mineralogia

O estudo da mineralogia foi feito com base na bibliografia existente e em artigos com estudos referentes ao local em estudo. Uma vez que são conhecidos vários estudos mineralógicos nesta zona, considerou-se ser esta a melhor abordagem a adotar tendo em conta os recursos já existentes.

3.2.3.3. Determinação do pH

O pH das 13 amostras foi determinado na solução do solo usando dois procedimentos distintos: água destilada e uma solução de CaCl_2 , uma vez que o pH do solo depende da solução onde este se encontra.

Inicialmente, realizou-se a secagem da amostra ao ar durante cerca de 24h e posteriormente juntou-se com uma suspensão de água destilada com uma razão sólido/líquido (S:L) de 1:1 (w/v).

Seguidamente, colocou-se a mesma quantidade de amostra, nas mesmas condições com uma solução de CaCl_2 a 0,01 M.

A utilização destes dois procedimentos, na determinação do pH, justifica-se pelo facto de a água destilada dissolver os sais existentes no solo, implicando uma variação de pH superior, entre 0,2 e 0,5 unidades relativamente à água natural. Neste sentido, utiliza-se CaCl_2 , uma solução não tamponizada de sal, em que Ca^{2+} desloca os iões de H^+ e Al^{3+} dos grãos de solo, resultando num pH com cerca de 0,5 unidades inferior ao da água em equilíbrio com o solo.

O ensaio inicia-se com a mistura de água destilada e solo num gobelé (figura 13.a) e agitação moderada, durante 20 minutos, com recurso a um agitador mecânico (figura 13.b). Posteriormente, aguardam-se 30 minutos para que a amostra clarifique e faz-se a leitura do valor de pH com um eléctrodo de pH no medidor de pH, WTW InoLab pH Level 1 pH meter with a WTW SenTix 41 probe (figura 13.c).

O processo repetiu-se substituindo a água destilada pela solução de CaCl_2 .

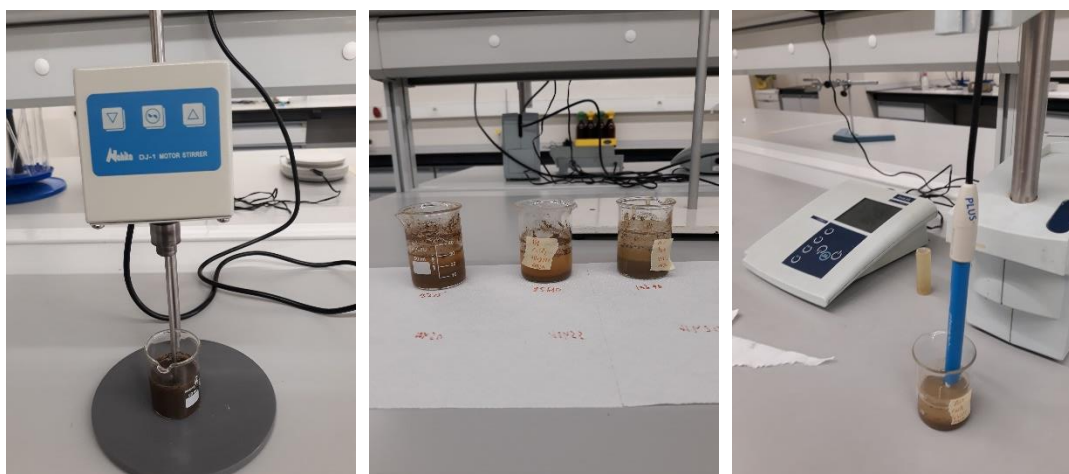


Figura 13 – Determinação de pH: a) Agitação com recurso a um agitador mecânico. b) Repouso e clarificação do solo. c) Medição do pH com medidor de pH Hanna Instruments.

3.2.3.4. Determinação de carbono orgânico

O ensaio de determinação de matéria orgânica foi realizado pelo Método Direto de *Walkley-Black*, sendo este um método clássico de determinação para solos e sedimentos.

O método de *Walkley-Black* baseia-se na oxidação de matéria orgânica através da mistura de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) com ácido sulfúrico concentrado e posterior oxidação do excesso de dicromato através da titulação com sulfato de amónio ferroso. Considera-se zero o número de oxidação para o carbono orgânico, isto é, que no momento inicial o estado de oxidação de todo o carbono presente é zero (Gelman et al., 2012).

Este ensaio foi realizado nas 13 amostras de solo, tendo sido previamente crivado a 200 mesh e seco em estufa, com massa entre 0,2 e 1 grama. Adicionou-se ao solo previamente pesado 5 mL de dicromato de potássio e 10 mL de ácido sulfúrico concentrado. Posteriormente, e após o arrefecimento

da solução colocaram-se 3 gotas de Ferroína e iniciou-se a titulação com sulfato ferroso de amónia até se verificar a alteração da cor da solução para castanho-esverdeado.

A figura 14 mostra a titulação realizada e a alteração da coloração das amostras após a titulação, segundo o ensaio descrito.

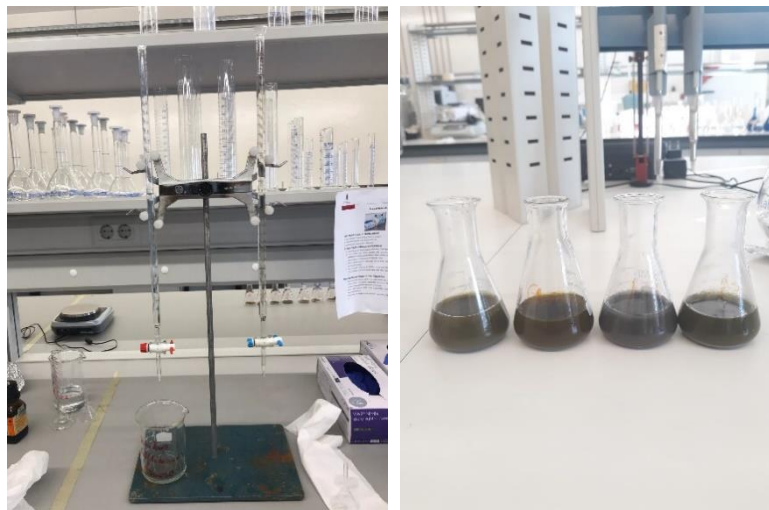


Figura 14 – a) Titulação com sulfato ferroso de amónio b) Alteração da coloração das amostras.

3.2.4. Caracterização ambiental

3.2.4.1. Ensaios de lixiviação natural

Os ensaios de lixiviação natural são utilizados para determinar a estabilidade química dos resíduos em contacto com as soluções aquosas, verificando-se o grau de mobilização e disponibilidades dos seus constituintes. Assim, através destes ensaios, é possível representar, em condições reais, como é que os contaminantes de uma matriz sólida se deslocam para o meio ambiente (Cauduro & Soares, 2003).

Neste processo é possível obter a taxa de constituintes perigosos que são removidos dos resíduos por um determinado fluxo de água para o meio ambiente a longo prazo (Cauduro & Soares, 2003).

O procedimento consiste na adição de água destilada ao solo num gobelé com agitação mecânica, a velocidade moderada. Realizaram-se leituras dos diferentes parâmetros físicos como a salinidade, os sólidos totais dissolvidos, a condutividade elétrica, o oxigénio dissolvido e o pH na água destilada e ao fim de intervalos de tempo regulares: 1, 3, 12, 24, 36 e 72 horas.

A figura 15 representa o processo de lixiviação e a medição dos parâmetros físicos.



Figura 15 – a) Lixiviação natural com agitador mecânico b) Medição de parâmetros físicos.

Realizou-se, posteriormente, a filtração da parte sólida, tal como mostra a figura 16, e secou-se em estufa a 60 graus durante 24 horas. Seguidamente, levou-se o solo seco para análise por F-RX.



Figura 16 – Filtração dos resíduos da lixiviação natural.

3.2.4.2. Composição dos resíduos sólidos após lixiviação natural

A lixiviabilidade do solo foi avaliada em função da composição química elementar do resíduo sólido após o ensaio de lixiviação natural. Neste sentido, procedeu-se à comparação dos elementos presentes no solo antes e após o teste de lixiviação natural (Cauduro & Soares, 2003) através do equipamento *Oxford Instruments XMDS2726*.

Na preparação da amostra após a lixiviação, utilizou-se o almofariz para desagregar bem a amostra após secagem, de forma a não existirem “torrões” que pudessem originar erros nos resultados.

3.2.4.3. Teste de previsão geração líquida de ácido

Os testes estáticos de previsão de geração de ácido são usados para prever o volume de ácido que será gerado pelos resíduos mineiros.

O método utilizado para este ensaio foi o teste de produção líquida de ácido (*Net Acid Generation – NAG*), que consiste na utilização de peróxido de hidrogénio para acelerar a oxidação de sulfuretos (Dinis, 2018).

Este ensaio laboratorial exige a moagem do solo e posterior passagem pelo crivo de 200 mesh, o infra deste material foi utilizado no ensaio. Na moagem das partículas foi utilizado o moinho de anéis, uma vez que era o mais adequado tendo em consideração a quantidade de solo e a sua granulometria.

Posteriormente, utilizaram-se 2,5 gramas de material previamente preparado e adicionaram-se 250 mL de peróxido de hidrogénio a 15 % para oxidar os sulfuretos metálicos. Seguidamente, iniciou-se a titulação com a solução de NaOH até pH 4,5 e registou-se o volume de titulante utilizado.

A figura 17 mostra o aquecimento das amostras e a posterior titulação realizada, tal como indicado anteriormente.

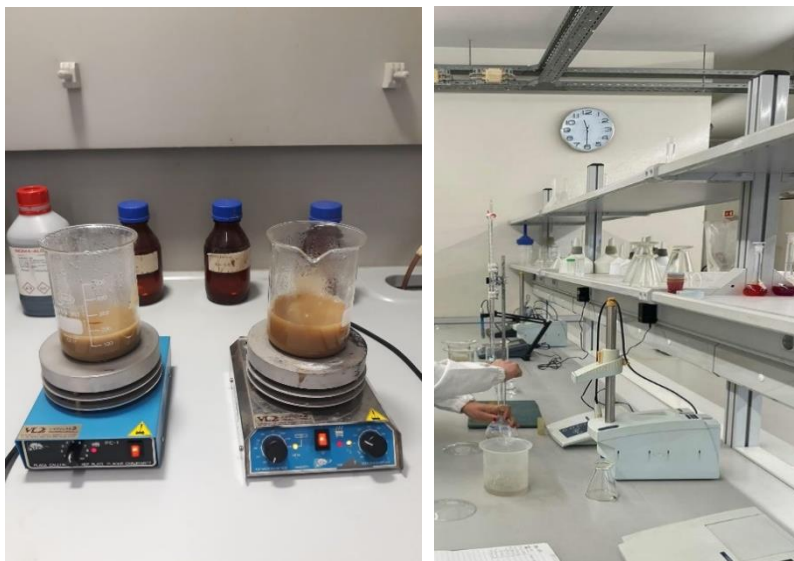


Figura 17 – a) Representação do aquecimento da amostra b) figura da direita: titulação com NaOH.

3.2.4.4. Carência bioquímica de oxigénio em solos

A determinação da carência bioquímica do oxigénio (*Biochemical Oxygen Demand-BOD*) foi realizada com base na determinação da respirometria manométrica do solo.

Este princípio tem por base o consumo de oxigénio em simultâneo com a formação de dióxido de carbono. Na presença de hidróxido de sódio, o dióxido de carbono é absorvido por NaOH, sendo a variação de pressão resultante devida apenas ao consumo de oxigénio e possível de converter em BOD.

Neste ensaio laboratorial, colocaram-se 40 gramas de solo no conjunto *Oxitorp – C* e registou-se a leitura ao longo de dez dias, a 25 °C e com limite de pressão de 50 hPa.

Posteriormente, calculou-se o BOD de acordo com a equação 9.

$$9: BOD = \frac{M(O_2)}{RT} \times \left(\frac{V_t - V_i}{V_t} + \alpha \frac{T_m}{T_0} \right) \times \Delta p(O_2)$$

M (O₂) = Massa molecular de oxigénio (32 g/mol)

R = Constante dos gases perfeitos (83,144 mbar L mol⁻¹K⁻¹)

T₀ = Temperatura de referência (273,15 K)

T_m = Temperatura de incubação

V_t = Volume do frasco (mL)

V_i = Volume da amostra (mL)

α = Coeficiente de absorção de Bunsen (0,03103)

Δp(O₂) = Diferença na pressão parcial de oxigénio (bar)

A figura 18 mostra os solos inseridos no conjunto *Oxitorp-C* na camara termostática.



Figura 18 – Conjunto *Oxitorp – C* na camara termostática.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados dos ensaios de caracterização das 13 amostras selecionadas, bem como os resultados dos ensaios de lixiviação natural e previsão de geração de ácido. É feita uma análise e discussão dos resultados obtidos.

4.1. Caracterização física

4.1.1. Análise Granulométrica

Os resultados obtidos relativos à análise granulométrica das 13 amostras estão representados nas figuras seguintes.

A classificação dos solos em argila, silte, areia e cascalho foi realizada de acordo com o estabelecido por (Fernandes, 2016). A figura 19 representa o calibre entre o qual os diferentes tipos de solos se integram.

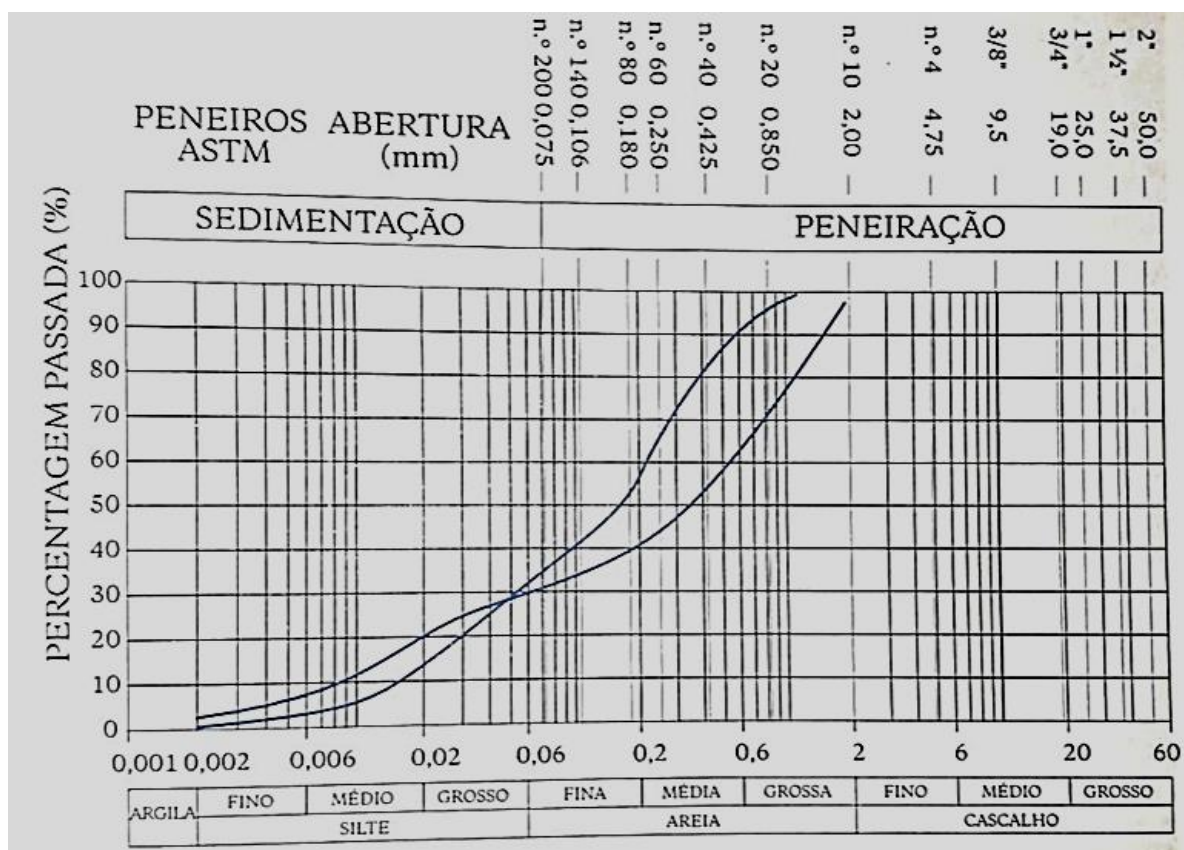


Figura 19 – Gráfico usado para representação da curva granulométrica dos solos e classificação do solo de acordo com a granulometria (Fernandes, 2016).

Na figura 20 encontram-se a representadas as curvas granulométricas das amostras A4, A5, A7 e A8.

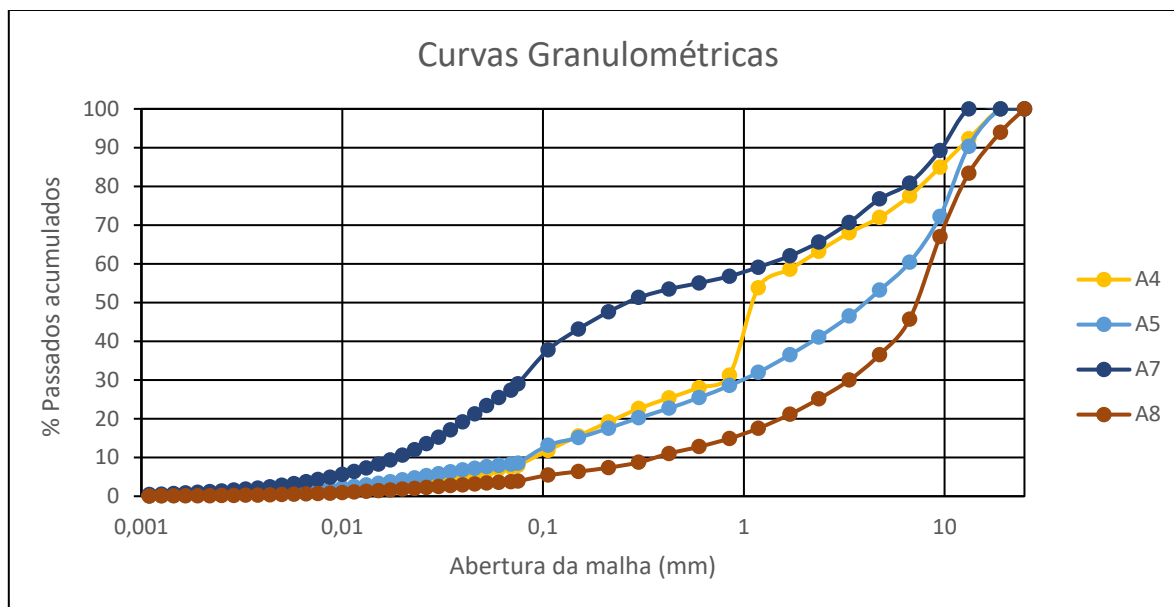


Figura 20 - Curvas granulométricas das amostras A4, A5, A7, A8.

A curva granulométrica A4, A5, A7 e A8 são representam solos bem graduados.

De acordo com o estabelecido por (Fernandes, 2016) pode considerar-se que A4 tem cerca de 38 % de cascalho médio e fino, 54 % de areia e 8 % silte. A amostra A5 tem cerca de 59 % de cascalho médio e fino, 34 % areia e 7% silte. A amostra A7 tem 36 % de cascalho médio e fino, 41 % de areia e 23 % de silte. A amostra A8 tem cerca de 75 % de cascalho médio e fino, 22 % areia e 3 % de silte.

Na figura 21 encontra-se a representação da curva granulométrica da amostra designada por B2.

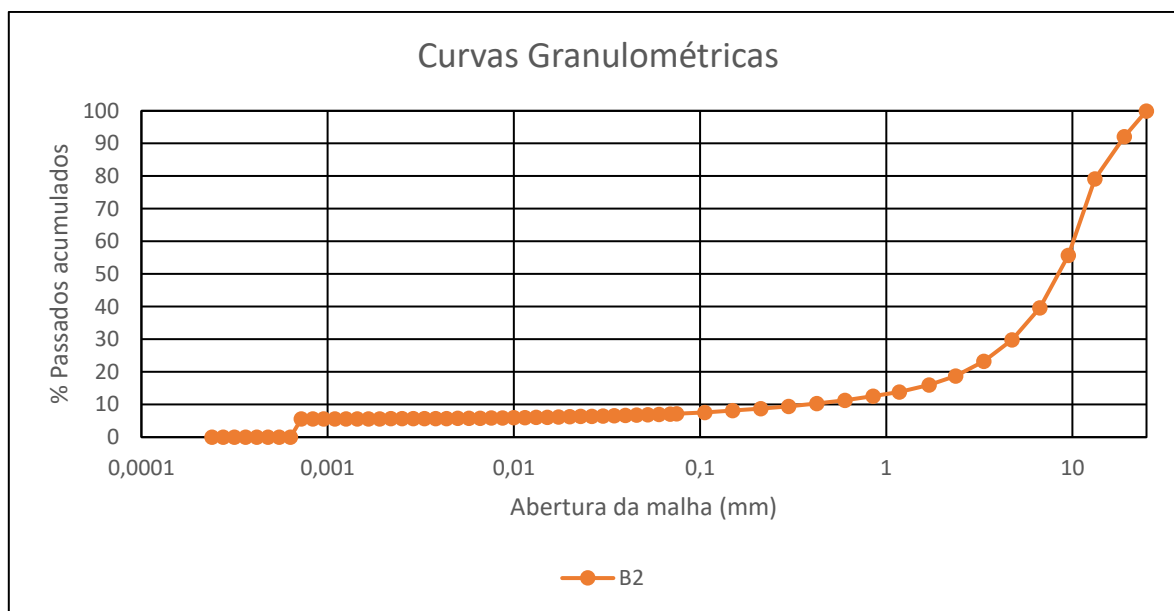


Figura 21 – Curvas granulométricas da amostra B2.

A curva granulométrica B2 representa um solo bem graduado. Considerando a classificação estabelecida anteriormente nesta amostra há cerca de 86 % de cascalho, 11 % de areia, 2 % silte e 1 % argila.

Na figura 22 encontra-se a representação da curva granulométrica designada por C3.

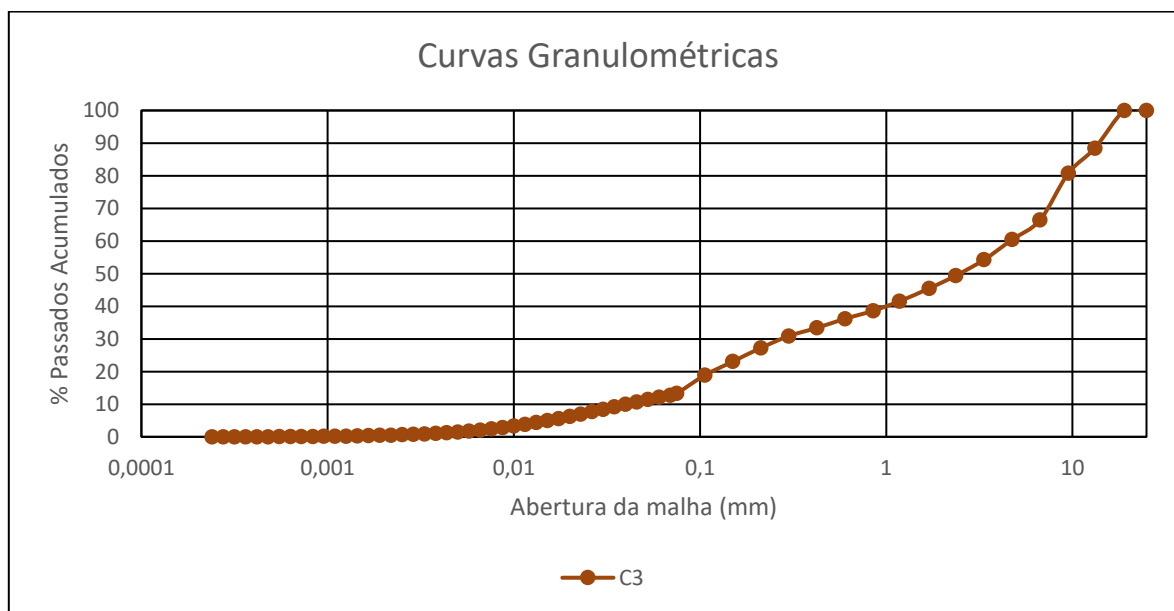


Figura 22 – Curva granulométrica da amostra C3.

A curva granulométrica C3 representa um solo bem graduado. Segundo a classificação adotada nesta amostra há cerca 55 % de cascalho médio e fino, 32 % de areia e 13 % de silte.

Na figura 23 encontra-se a representação das curvas granulométricas D1 e D2.

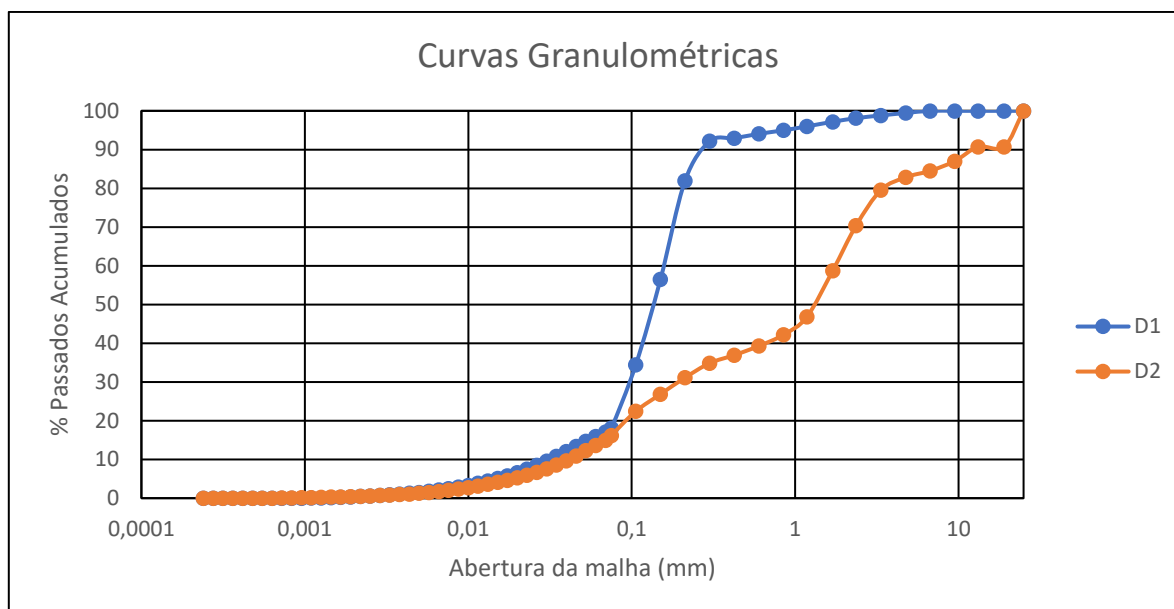


Figura 23 – Curvas granulométricas das amostras D1 e D2.

As curvas granulométricas D1 e D2 representam solos bem graduados. Segundo a classificação estabelecida na amostra D1 há cerca de 3 % de cascalho médio e fino, 84 % de areia e 13 % de silte. A amostra D2 tem cerca de 30 % de cascalho de médio a fino, 60 % areia e 10 % silte.

Na figura 24 encontra-se a representação da curva granulométrica designada por E1.

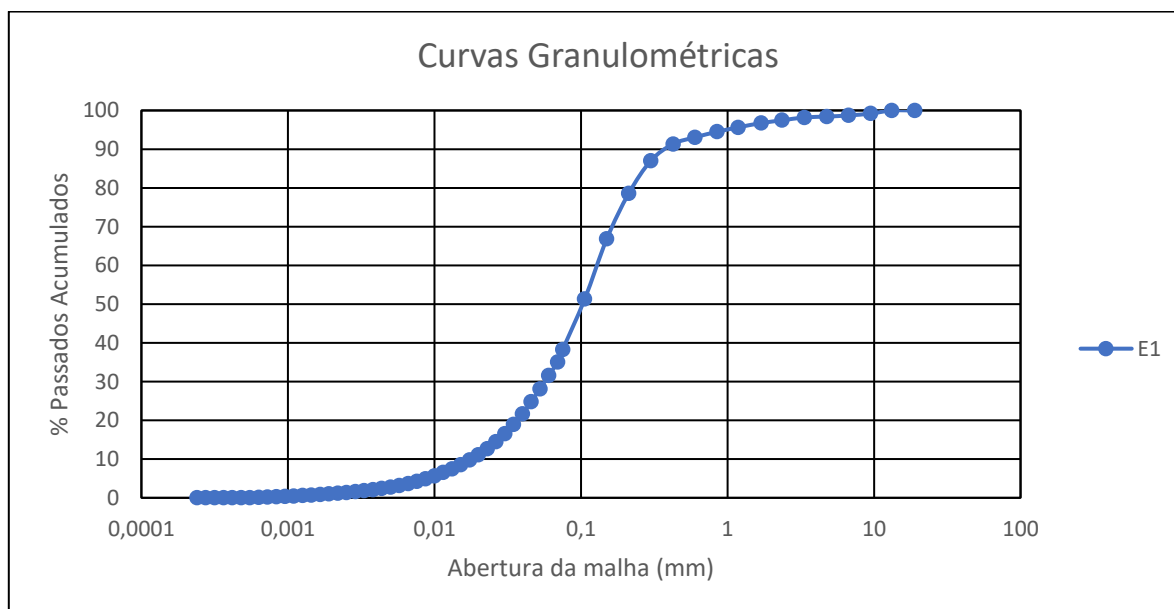


Figura 24 - Curva granulométrica da amostra E1.

A curva granulométrica E1 representa um solo bem graduado. Considerando a classificação adotada nesta amostra há cerca de 4 % de cascalho fino e médio, 66 % de areia e 30 % de silte.

Na figura 2 encontra-se a representação das curvas granulométricas designadas por F3 e F5.

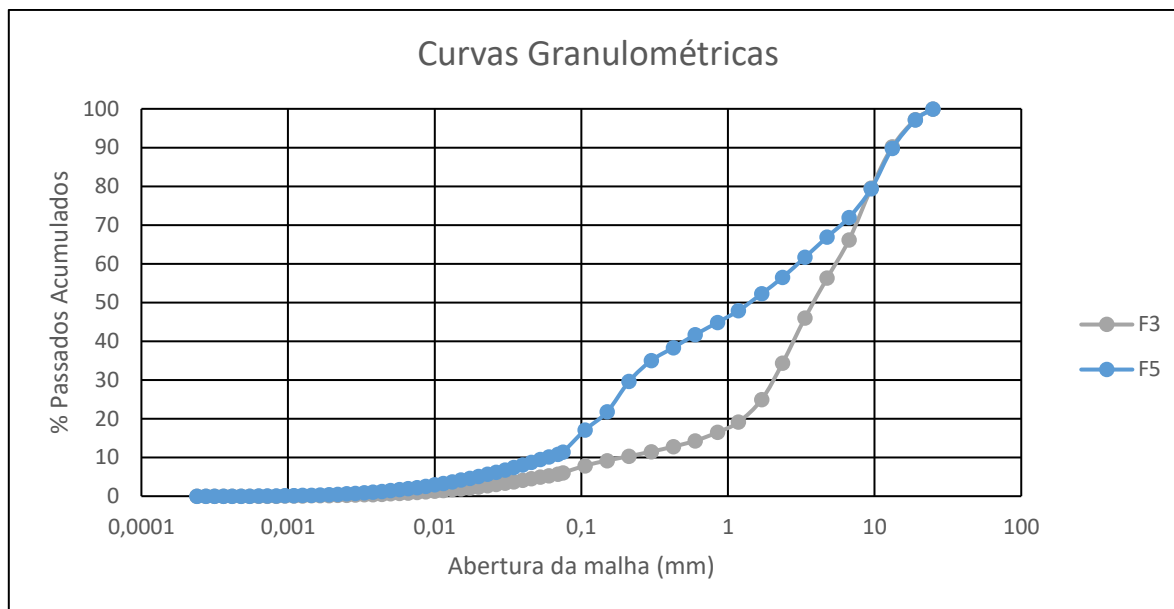


Figura 25 - Curvas granulométricas das amostras de solo F3 e F5.

A curva granulométrica F3 e F5 representam solos bem graduados. Segundo a classificação utilizada na amostra F3 há cerca de 70 % de cascalho médio e fino, 19 % de areia, 10 % de silte e 1 % de argila. Na amostra F5 há cerca de 48 % de cascalho médio e fino, 42 % areia, 9 % de silte e 1 % de argila.

Na figura 26 encontra-se a representação da curva granulométrica designada por G1.

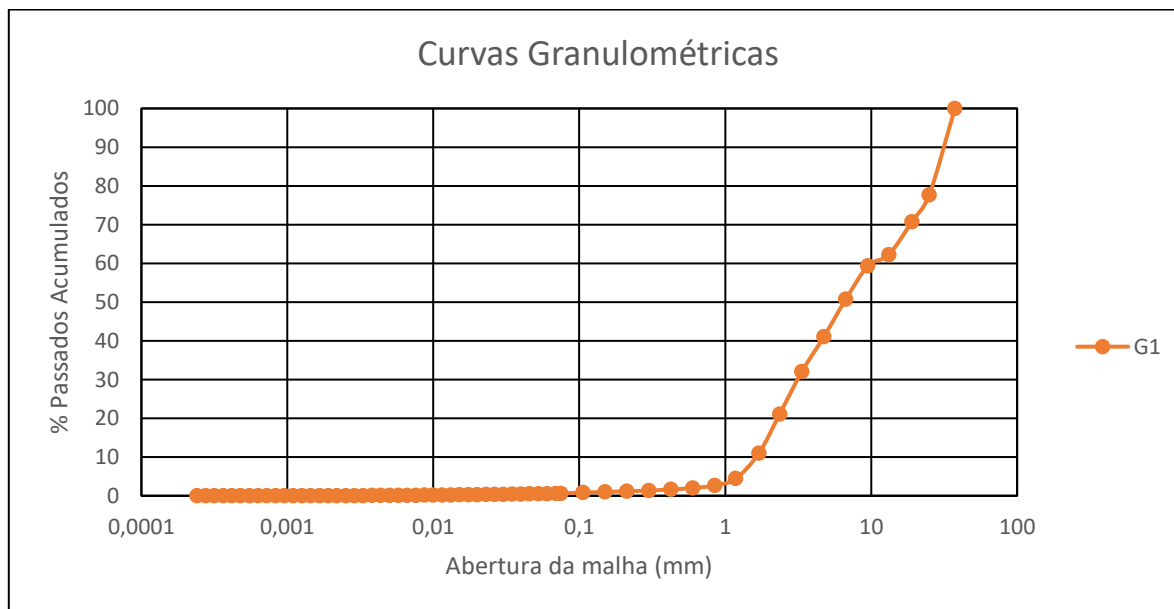


Figura 26 - Curvas granulométricas da amostra de solo G1.

A curva granulométrica G1 representa um solo bem graduado. A classificação utilizada indica que nesta amostra há cerca de 80 % de cascalho médio e fino, 19 % areia e 1 % de silte.

Na figura 27 encontra-se a representação da curva granulométrica designada por H1.

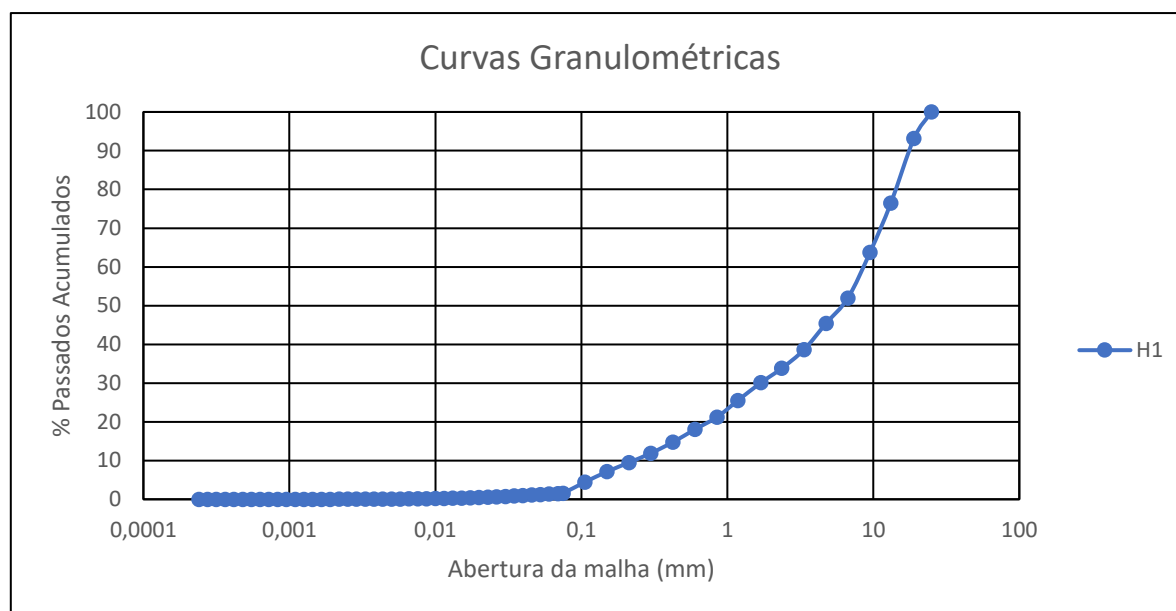


Figura 27 - Curvas granulométrica da amostra de solo H1.

A curva granulométrica de H1 representa um solo bem graduado. De acordo com a classificação utilizada nesta amostra tem cerca de 76 % de cascalho médio e fino, 22 % de areia, 1 % de silte, 1 % de argila.

Pode considerar-se desde logo que a granulometria dos solos é bastante extensa existindo variação do tamanho das partículas que se inserem na gama da argila, areia, siltes e cascalho fino e médio, que é verificada pela extensão das curvas granulométricas em toda a malha.

Os valores de D50 obtidos para as amostras estão representados na tabela 5.

Tabela 5 - Valores de D50 para as 13 amostras de solo

Amostras	D50 (mm)
A4	1,233
A5	5,577
A7	0,337
A8	12,406
B2	9,513
C3	4,534
D1	0,203
D2	2,203
E1	0,109
F3	5,833
F5	2,049
G1	6,859
H1	7,399

Considerando o D50 das amostras pode verificar-se que 50 % das partículas são inferiores a areia grossa para a amostra A4, inferiores a cascalho fino para as amostras A5, C3, D2, F3 e F5, inferiores a areia média em A7, inferiores a cascalho médio em A8, B2, G1 e H1, inferiores a areia fina D1 e E1.

Nas amostras A5, F3 e F5 as granulometrias são bastantes semelhantes embora as amostras sejam de locais distantes e estando A5 fora da escombreyra considerada e F3 e F5 na escombreyra. O mesmo acontece entre as amostras G1 e H1 que têm granulometria bastante semelhante, embora estejam localizados em locais opostos, estando G1 localizado no local de escombreyra considerado e H1 fora da escombreyra. A relação de granulometrias entre amostras fora da escombreyra e dentro da escombreyra são semelhantes, o que pode desde já indicar que todos os pontos podem corresponder a material de escombreyra de rejeitados ou existiu escoamento que propiciou o transporte de partículas.

4.1.2. Determinação do teor de água, massa volúmica e porosidade

Os resultados obtidos para as 13 amostras relativamente à humidade relativa, densidade das partículas e porosidade estão representados na tabela 6.

Tabela 6 – Determinação do teor de água, da massa volúmica e da porosidade

Amostra	Humidade relativa (%)	Densidade das partículas (g/cm ³)	Porosidade (%)
A4	5,15	2,75	48,05
A5	12,70	2,78	52,04
A7	13,68	2,76	48,24
A8	13,62	2,79	48,80
B2	4,21	2,76	48,24
C3	9,73	2,76	51,69
D1	13,09	2,71	56,58
D2	4,08	2,68	50,25
E1	12,03	2,74	51,34
F3	4,04	2,76	57,37
F5	16,45	2,81	52,55
G1	3,27	2,77	51,87
H1	10,59	2,49	55,38

Verifica-se que a humidade relativa é bastante variável nas diferentes amostras, a porosidade ronda os 50 % nos diferentes solos e a densidade das partículas é bastante homogénea em todas as amostras.

A humidade relativa apresenta valores entre 3 e 13 %, o que vai de acordo com esperado pois no solo o valor da humidade relativa é igual ou inferior a 10 %.

O facto de a densidade das partículas ser semelhante em todas as amostras justifica-se pelo facto dos seus constituintes mineralógicos serem os mesmos. Geralmente, os solos comuns têm uma densidade entre os 2,65 e os 2,90, tal como acontece nos resultados que foram obtidos.

O valor de 50 % obtido para a porosidade do solo não é representativo da porosidade *in situ*, uma vez que os solos estudados são bem graduados, isto é, o número de vazios entre as partículas é baixo e, consequentemente, as partículas inferiores conseguem arrumar-se entre as partículas com maior diâmetro. O valor obtido para a porosidade resulta do facto deste valor ter sido calculado com a densidade *a granel*, determinada em laboratório, com o solo já remexido. A porosidade real deveria ser avaliada *in situ* e não em laboratório.

4.1.3. Velocidade terminal das partículas em água

Os resultados obtidos para a velocidade terminal das partículas estão representados na figura 28.

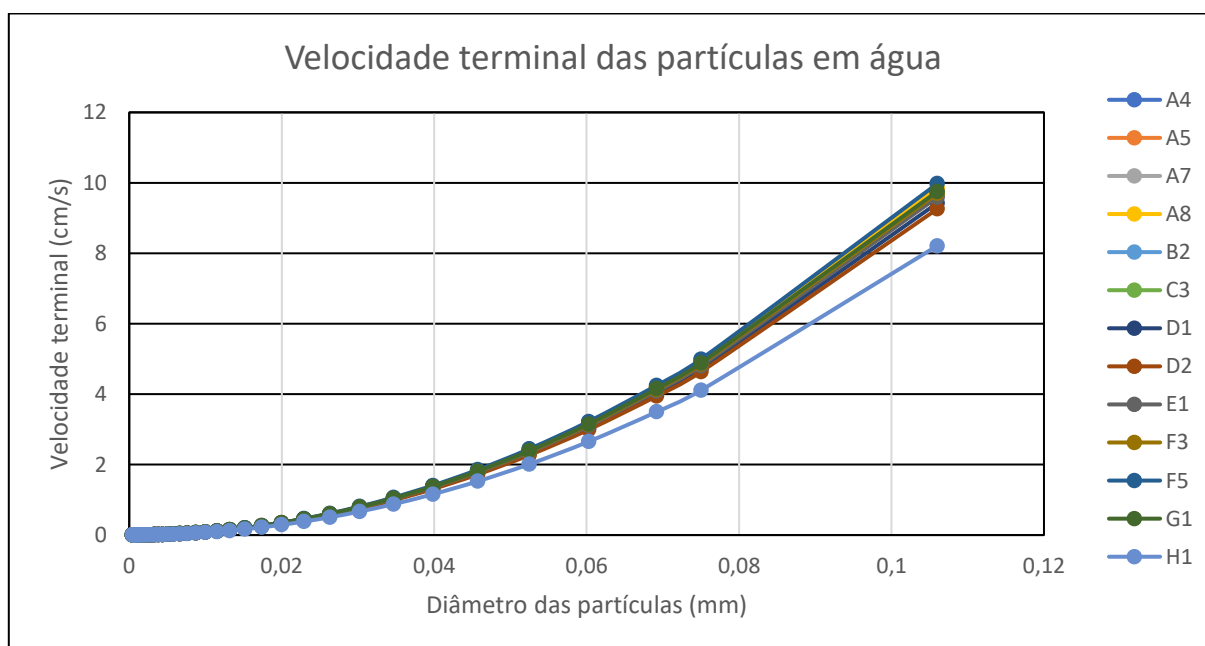


Figura 28 - Velocidade terminal das partículas em cm/s para as 13 amostras.

A velocidade terminal das partículas é semelhante em todas as amostras, sendo que, em geral a velocidade aumenta com o aumento do diâmetro das partículas.

O valor de velocidade máxima é de 9,97 cm/s na amostra F5 para partículas com diâmetro de 0,106 mm. A amostra H1 difere das restantes amostras sendo a sua velocidade máxima para o mesmo diâmetro de partículas de 8,21 cm/s.

Tanto as amostras consideradas dentro da escombreyra, como as amostras fora da escombreyra apresentam resultados semelhantes. A amostra H1, que está exterior à escombreyra tem o valor de velocidade menor, mas este justifica-se com o facto da sua densidade ser menor.

4.2. Caracterização química

4.2.1. Composição química

Os resultados obtidos na análise de F-RX nas 13 amostras selecionadas segundo as considerações explicadas no capítulo anterior serão representados seguidamente.

Desta análise obtiveram-se valores da concentração de vários elementos nas amostras de solos, como é o caso de K (Potássio), Ca (Cálcio), Ti (Titânio), Mn (Manganês), Fe (Ferro), Cu (Cobre), Zn (Zinco), As (Arsénio), Rb (Rubídio), Sr (Estrôncio), Y (Ítrio), Zr (Zircónio), Nb (Nióbio), Mo (Molibdênio), Sn (Estanho), Sb (Antimónio), Hg (Mercúrio) e Ta (Tântalo). Não foi detetado o Au (Ouro), provavelmente estaria abaixo do limite de deteção do equipamento. Os resultados completos são apresentados no anexo B.

Consideraram-se seis elementos alvo, com maior potencial de contaminação: Arsénio (As), Cobre (Cu), Ferro (Fe), Chumbo (Pb), Antimónio (Sb) e Zinco (Zn).

A comparação entre os valores obtidos com os valores de referência do guia técnico de solos contaminados da agência portuguesa do ambiente (APA) encontra-se representada nas figuras seguintes, as tabelas com os valores exatos obtidos encontram-se no anexo C. Os valores inicialmente obtidos em g/kg foram alterados para mg/kg para tornar possível a comparação com os valores estabelecidos pela APA.

O guia técnico de solos contaminados da APA não estabelece limite de referência relativamente à concentração do elemento Fe. No entanto, as amostras analisadas têm elevada quantidade de ferro, tal como se pode verifica na figura 29.

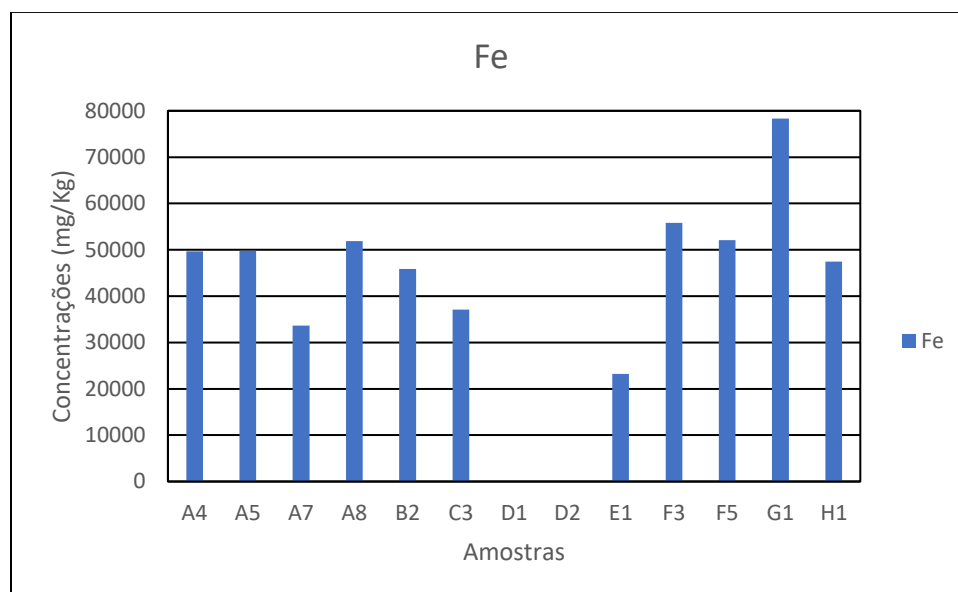


Figura 29 – Concentrações do elemento Fe nas amostras analisadas.

A amostra G1, localizada na escombreyia tem a maior concentração de ferro, sendo esta de cerca de 80000 mg/kg.

Nas amostras D1 e D2 não foram detetadas concentrações deste elemento. As restantes amostras têm concentrações compreendidas entre 20000 e 50000 mg/kg.

Os valores detetados para o elemento Cu, estão representados na figura 30.

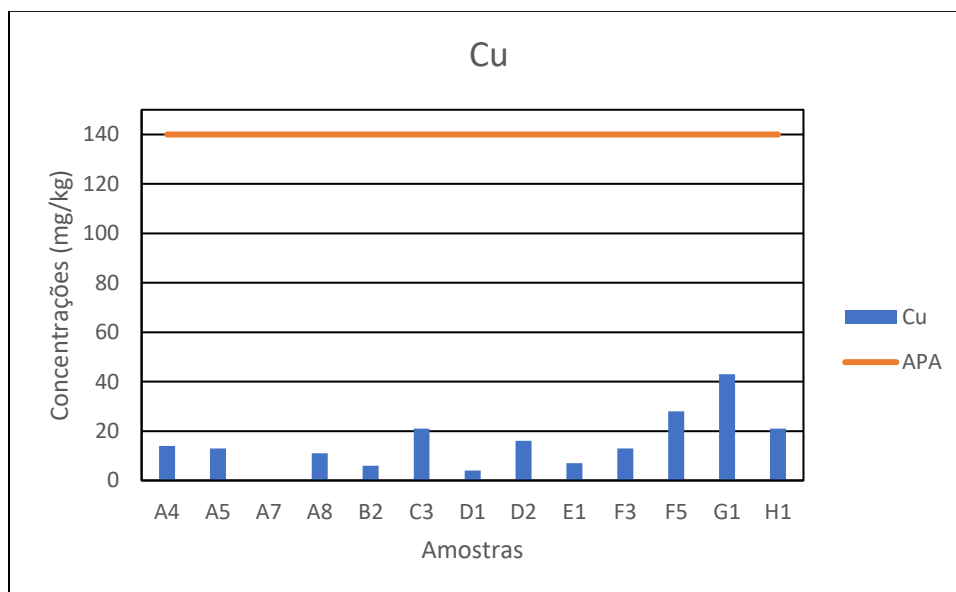


Figura 30 – Comparação entre as concentrações das amostras e o valor de referência do guia da APA para o elemento Cu.

A APA estabelece que o valor de referência de concentração de Cu é de 140 mg/kg, como se pode verificar pela figura 30, este valor não é ultrapassado em nenhuma das amostras.

A amostra com maior concentração de cobre é G1 somente com 43 mg/kg, esta localiza-se na escombreyia. Na amostra A7 que está lateral à escombreyia não se detetou a presença de cobre. As restantes amostras têm concentrações entre 5 e 30 mg/kg.

Na figura 31 estão representados os resultados obtidos para o elemento Zn.

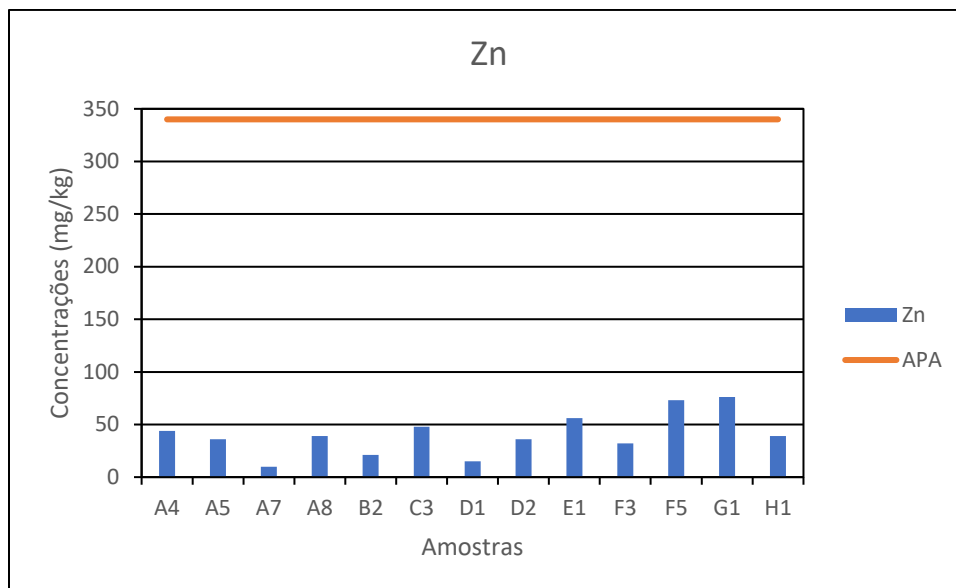


Figura 31 - Comparação entre as concentrações das amostras e o valor de referência do guia da APA para o elemento Zn.

O elemento Zn está presente em todas as amostras, mas em nenhuma delas ultrapassa o valor de referência estipulado pela APA. A amostra G1 é a que tem o valor mais elevado de zinco sendo este cerca de 76 mg/kg. A amostra A7 tem cerca de 10 mg/kg deste elemento, sendo que as restantes amostras apresentam concentrações compreendidas entre 15 e 75 mg/kg.

As concentrações de As obtidas para as treze amostras estão representadas na figura 32.

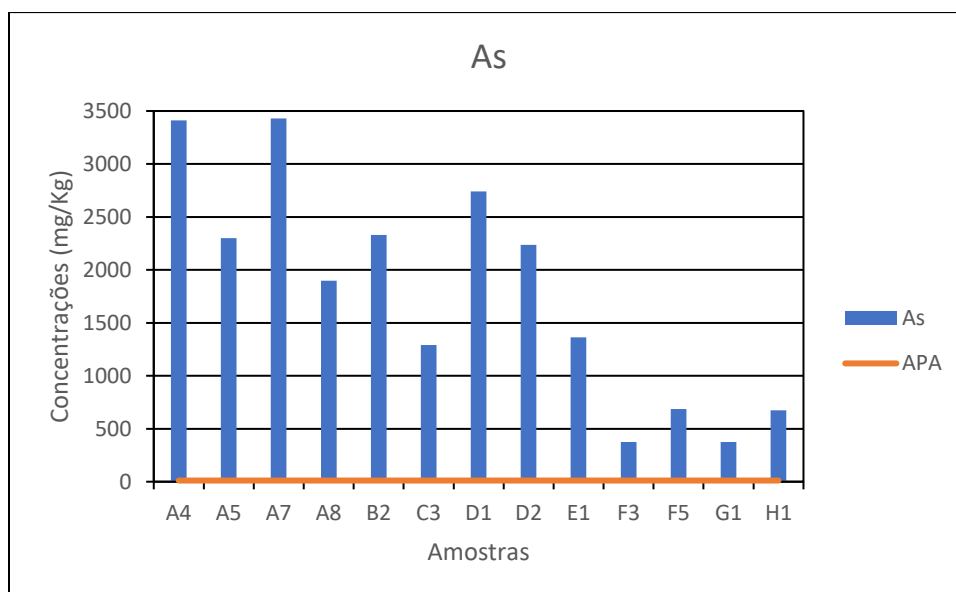


Figura 32 - Comparação entre as concentrações das amostras e o valor de referência do guia da APA para o elemento As.

As concentrações de arsénio presente nas amostras são bastante elevadas. A APA estipula como 11 mg/kg o valor de referência da concentração deste elemento no solo, mas todas as amostras analisadas

ultrapassam este valor. As amostras A4 e A7 têm a maior concentração de arsênio, aproximadamente 3400 mg/kg. As amostras F3 e G1 têm as menores concentrações deste elemento: ~375 mg/kg, H1 e F5 ~ 680 mg/kg. Nas restantes amostras os valores estão compreendidos entre 1300 e 2700 mg/kg.

Os resultados obtidos para a concentração de Sb estão indicados na figura 33.

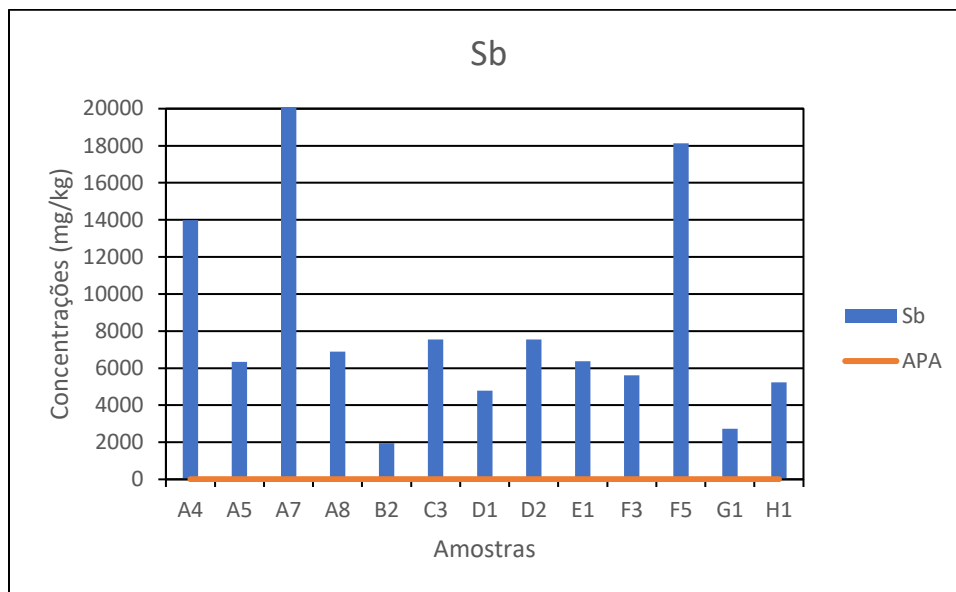


Figura 33 - Comparação entre as concentrações das amostras e o valor de referência do guia da APA para o elemento Sb.

A APA considera o valor de referência de concentração de Sb no solo como 7,5 mg/kg. Todas as amostras analisadas estavam acima do valor estabelecido, sendo que A7 é a amostra com a concentração mais elevada, que ronda os 20000 mg/kg, seguindo-se de F5 com cerca de 18000 mg/kg e A4 com 14000 mg/kg.

As amostras B2 e G1 têm concentrações de cerca de 2000 mg/kg e as restantes amostras estão compreendidas entre 5000 e 7000 mg/kg de chumbo.

O elemento Pb não foi detetado nas amostras, mas a APA estipula que no solo, concentrações superiores a 45 mg/Kg indicam contaminação.

Os resultados obtidos na análise aos elementos do infra (granulometria < 0,075 mm) das amostras são relativamente diferentes dos obtidos em granulometrias superiores, uma vez que as partículas inferiores retêm os contaminantes. As figuras seguintes apresentam os resultados desta análise e o anexo C tem os valores exatos obtidos.

As concentrações de Cu para o infra do solo estão representadas na figura 34.

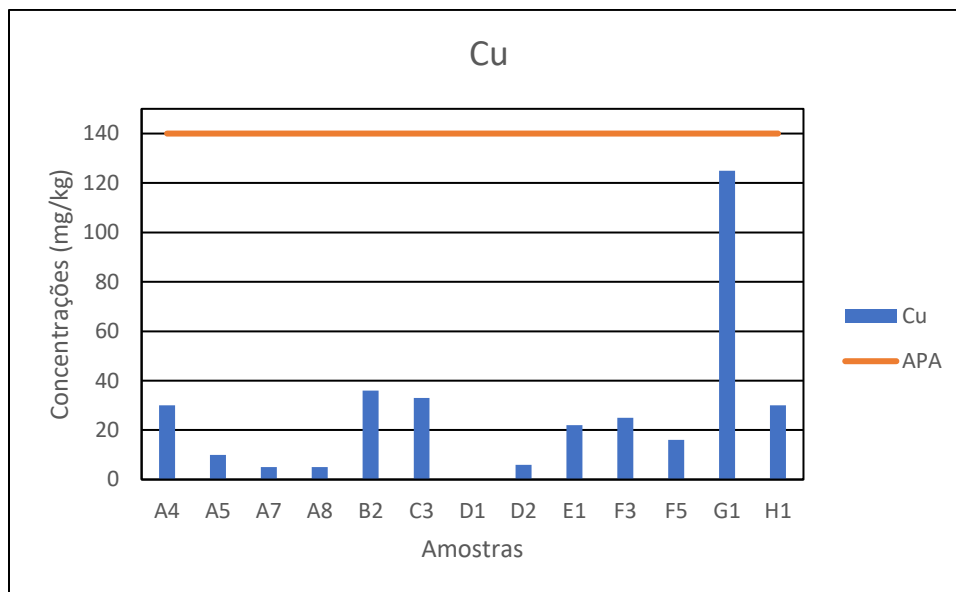


Figura 34 – Comparação entre as concentrações nas amostras com granulometria infra (<0,075) e o valor de referência do guia da APA para o elemento Cu.

Pode verificar-se que, tal como anteriormente, nenhuma das amostras está acima do valor de referência estabelecido pela APA para o elemento Cu. No entanto é de notar que na análise do infra do solo a concentração de Cu aumentou em todas as amostras, nomeadamente, em G1 que apresenta uma concentração de cerca de 125 mg/kg.

Os resultados obtidos para o elemento Zn no infra das amostras estão representados na figura 35.

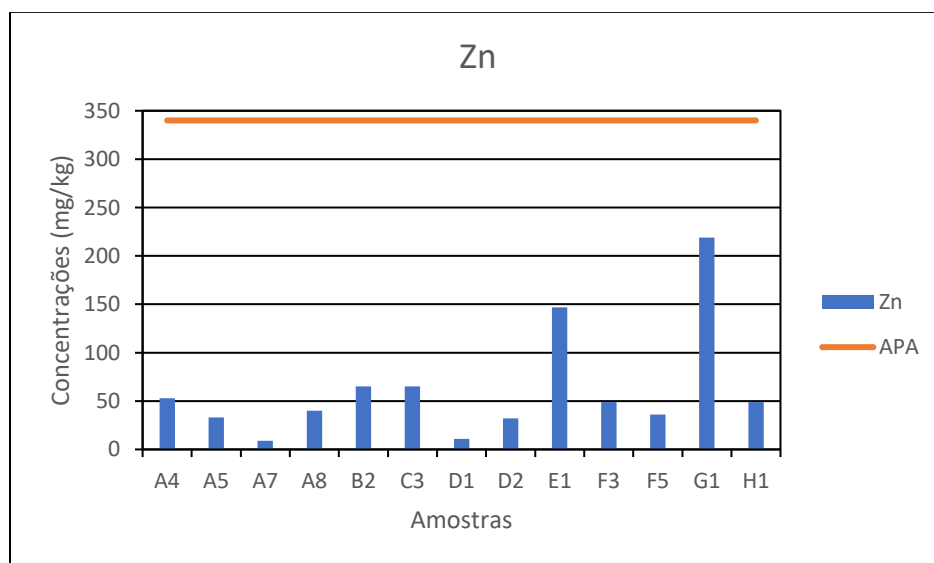


Figura 35 - Comparação entre as concentrações nas amostras com granulometria infra (<0,075) e o valor de referência do guia da APA para o elemento Zn.

O elemento Zn não está acima do valor de referência estabelecido pela APA em nenhuma amostra, tal como anteriormente. No entanto, houve um aumento da concentração de Zn nesta análise

principalmente em E1 e G1. A amostra G1 apresenta uma concentração de Zn de 220 mg/kg e E1 de 150 mg/kg, as restantes amostras têm concentrações compreendidas entre 9 e 65 mg/kg.

Os resultados para a concentração de As nas amostras estão representados na figura 36.

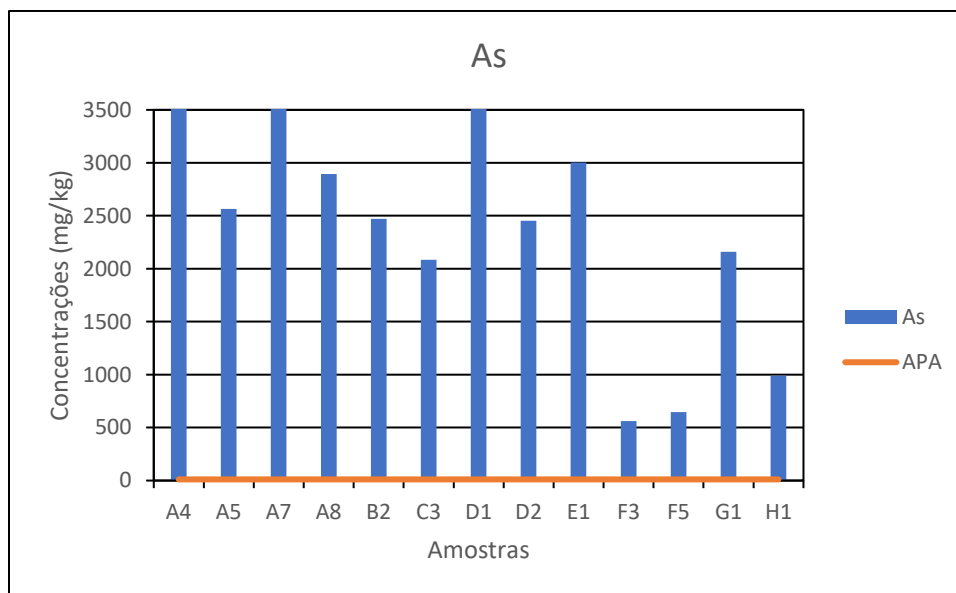


Figura 36 - Comparação entre as concentrações nas amostras com granulometria infra (<0,075) e o valor de referência do guia da APA para o elemento As.

O elemento arsénio está presente em todas as amostras estudadas em concentrações superiores às estabelecidas pelo valor de referência do guia da APA.

As amostras F3 e F5 apresentam a menor concentração de As, com cerca de 500 mg/Kg, já as amostras A4, A5 e D1 têm a maior concentração de As de 3500 mg/kg. As restantes amostras estão compreendidas entre 2000 e 3000 mg/kg.

Os resultados obtidos para o elemento Sb estão representados na figura 37.

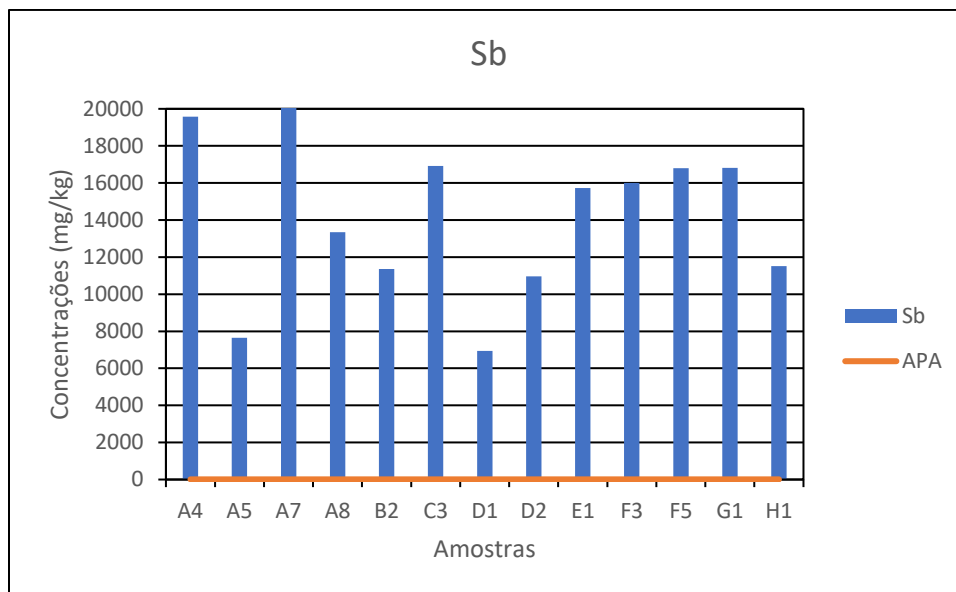


Figura 37 - Comparação entre as concentrações nas amostras com granulometria infra (<0,075) e o valor de referência do guia da APA para o elemento Sb.

Tal como anteriormente, todas as amostras ultrapassam os valores de referência para a concentração de Sb. No entanto, nesta análise houve o aumento desta concentração em todas as amostras à exceção de F5 que diminuiu, tendo, ainda assim, uma concentração de 16000 mg/kg.

Nesta análise o elemento Pb foi detetado, estando os resultados obtidos apresentados na figura 38.

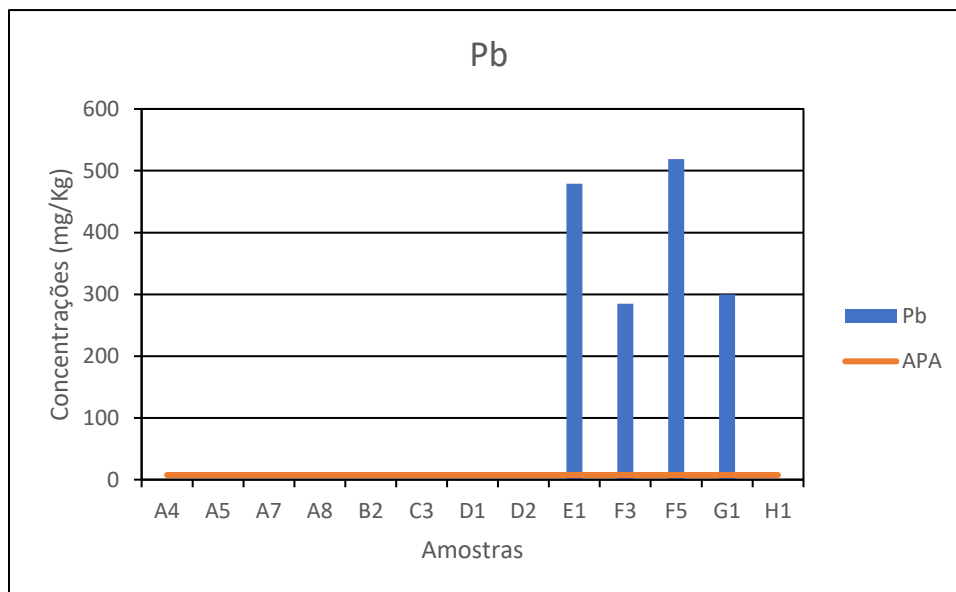


Figura 38 - Comparação entre as concentrações nas amostras com granulometria infra (<0,075) e o valor de referência do guia da APA para o elemento Pb.

A concentração de chumbo nesta análise apresenta concentrações superiores às estabelecidas pela APA para E1, F3, F5 e G1. Estas concentrações que estão entre 285 mg/kg e 520 mg/kg que na análise a toda a granulometria indicavam não existir, acabaram por ser detetadas no infra das amostras.

Ainda que os valores obtidos para alguns elementos estejam acima dos valores que a APA estipula, deve ter-se em consideração que mediante a paragéne mineralógica das áreas, a concentração dos elementos é variável.

Desta forma, não é permitido desde logo considerar que estes elementos, com concentrações anómalas sejam devido ao tratamento mineral, pois é essencial relacionar com a constituição mineralógica do caso de estudo.

4.2.2. Mineralogia

O ouro dos filões de Ribeiro da Serra está associado ao quartzo e antimónio e ao xisto matriz dos filões.

Os minerais constituintes deste jazigo filoniano estão representados na figura 39, com o título “Sucessão paragenética e evolução geoquímica das mineralizações de Ribeiro da Serra (Sb-Au)” de (Couto, 1993).

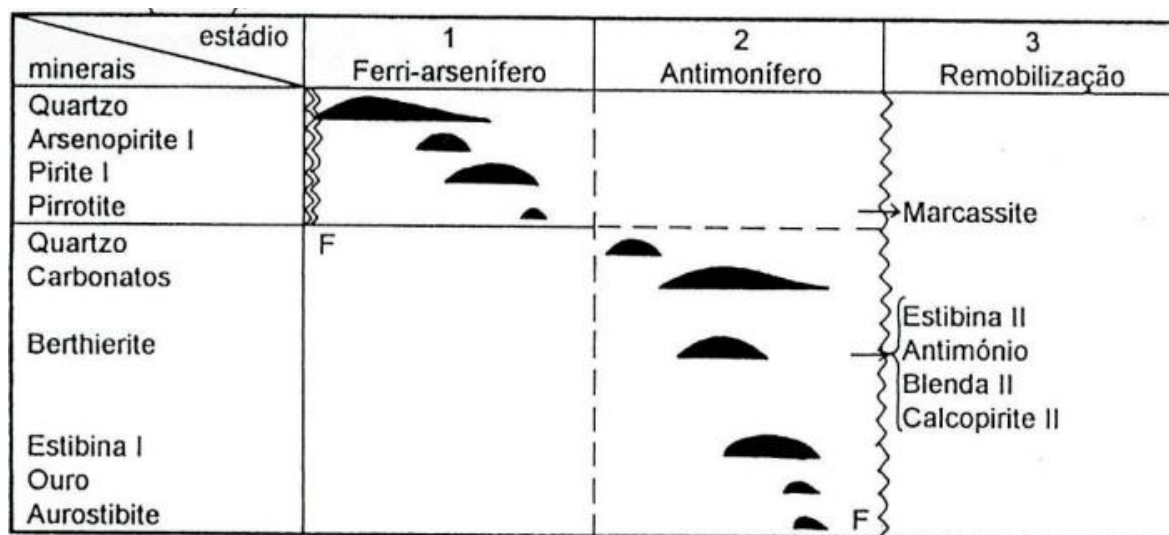


Figura 39 – Sucessão paragenética e evolução geoquímica das mineralizações de Ribeiro da Serra (Sb-Au).Fonte: (Couto, 1993)

Segundo o estudo realizado por (Couto, 1993) em amostras de escombreyas e no interior de galerias definiram-se três estádios de mineralização representados na figura 39.

No estágio ferri-arsenífero encontra-se minerais de quartzo, arsenopirite I, pirite I e pirrotite.

A pirite ocorre, maioritariamente, em cristais automórficos milimétricos a sub-milimétricos no quartzo. A arsenopirite ocorre em pequenos cristais associada à pirite na rocha encaixante ou em

filonetes precoces, mas raramente é encontrada. A pirrotite encontra-se alterada e em forma de marcassite.

O estágio antimonífero é caracterizado pela presença de quartzo, carbonatos, berthierite, estibina I, aurostibite e ouro.

A ganga é constituída por quartzo e carbonatos que se encontra sobre a forma de anquerite e dolomite. Os carbonatos são posteriores ao quartzo e acompanham a mineralização, a berthierite e a estibina são os minerais que dominam. A berthierite está bem conservada no interior dos carbonatos (dolomite). A aurostibite apresenta-se associada à estibina e ao ouro puro no quartzo.

No estágio de remobilização pode encontrar-se estibina II, antimónio, blenda II, calcopirite II, pirite III, marcassite.

Neste estágio a estibina domina, resultando da falta de estabilidade da berthierite. O antimónio nativo aflora associado à estibina II, em contacto com a berthierite em vias de substituição. A blenda e a calcopirite, sofrem o mesmo processo e ocorrem em cavidades da estibina II. A marcassite resulta da instabilidade da pirrotite.

Na mina do Ribeiro da Serra o ouro ocorre em cavidades, essencialmente, associado à estibina e à aurostibite, sendo esta designada por terceira geração de ouro. As pirites desta mina tinham uma elevada quantidade de ouro (Couto, 1993).

4.2.3. Determinação do pH do solo

Os resultados obtidos para o pH do solo das 13 amostras foram obtidos com recurso a dois métodos explicados no capítulo anterior. Na figura 40 pode observar-se a diferença entre o pH determinado com água destilada e o pH determinado com CaCl_2 .

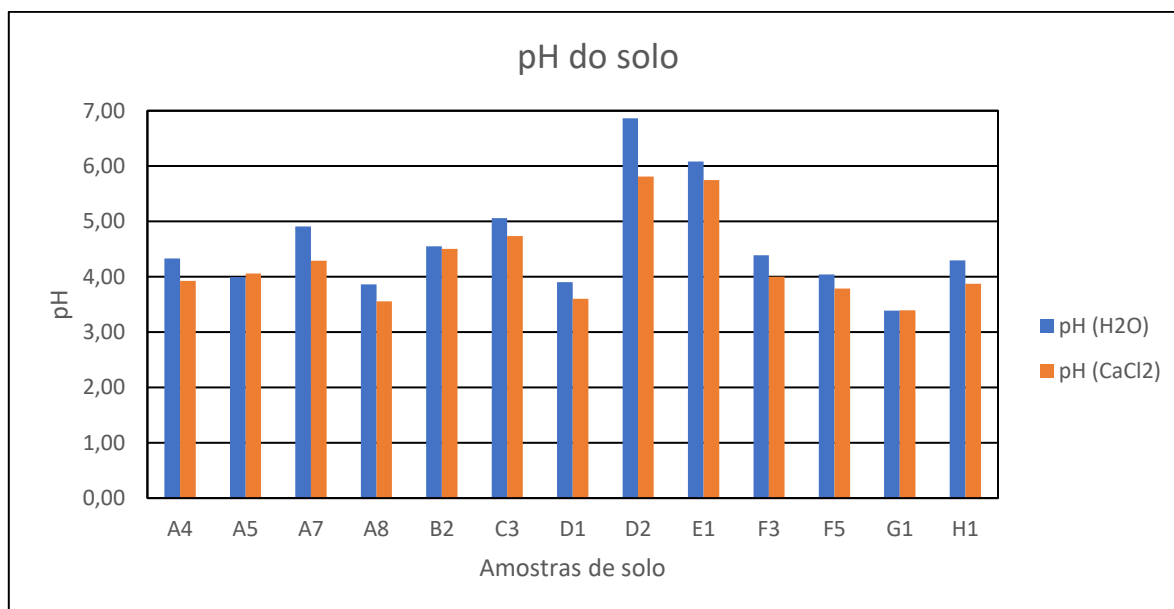


Figura 40 – Comparação entre o pH do solo com H_2O e com CaCl_2

A diferença de valores obtidos pelos dois procedimentos é desprezável, ainda que se verifique que o pH na solução com CaCl_2 é ligeiramente menor que na solução com água destilada.

Os solos estudados têm pH ácido com valores compreendidos entre 3 e 5, à exceção das amostras D2 e E1 que apresentam pH de ~6.

4.2.4. Determinação de carbono orgânico

Os resultados da determinação de carbono e da presença de matéria orgânica nas amostras de solo estão representados na figura 41.

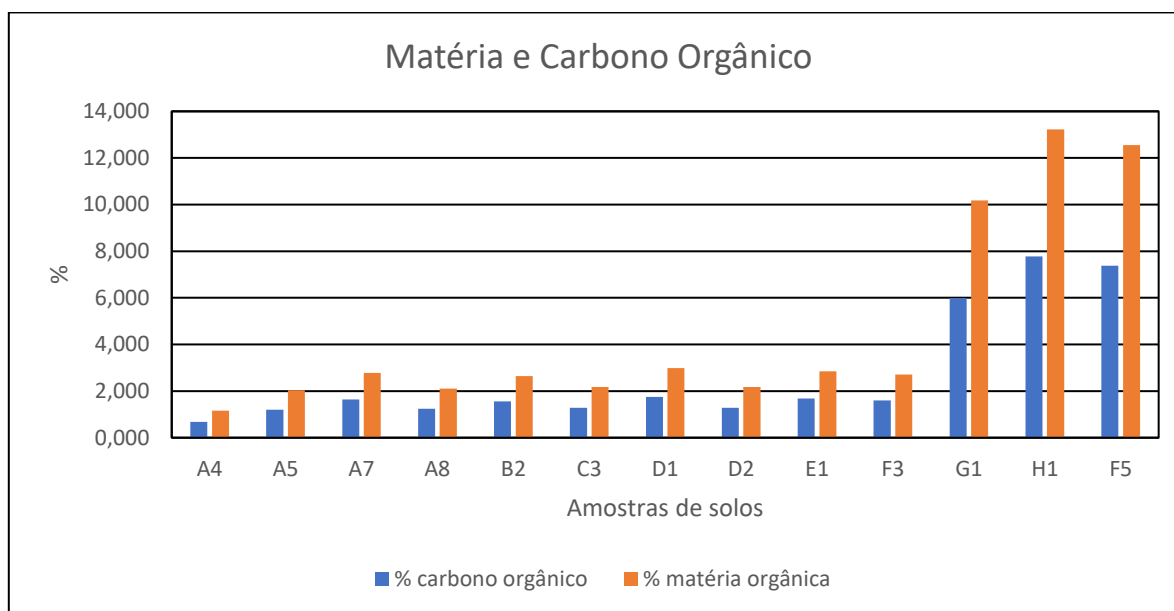


Figura 41 – Matéria orgânica e Carbono Orgânico nas amostras de solo

O carbono orgânico é proporcional à matéria orgânica presente no solo tal como espectável, uma vez que ambos se correlacionam.

As amostras A4, A5, A7, A8, B2, C3, D1, D2, E1 e F3 têm em média de 2 % de matéria orgânica e de carbono orgânico e as amostras G1, H1 e F5 têm uma percentagem média superior, de cerca de 6 % de carbono orgânico e 12 % de matéria orgânica.

Segundo (JRC, 2022) a percentagem de carbono orgânico espectável para os solos das regiões Norte e Centro de Portugal está compreendida entre 2,5 % e 5%. Assim, pode considerar-se que as amostras G1, H1 e F5 apresentam valores de carbono orgânico para solos considerados saudáveis (propício para vegetação), mas as restantes amostras têm uma baixa percentagem de carbono orgânico o que pode indicar que este material é resultante do processamento de minérios (rejeitados).

4.3. Caracterização ambiental

4.3.1. Ensaio de lixiviação natural

No decorrer dos ensaios de lixiviação natural registou-se a evolução dos parâmetros físicos nas diferentes amostras de solo.

Antes de se iniciar todos os ensaios de lixiviação, foram medidos todos os parâmetros na água destilada usada. Os resultados estão representados na tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros físicos medidos na água destilada utilizada para a lixiviação

Amostra	pH	Salinidade (mg/L)	STD (mg/L)	Condutividade elétrica (µS/cm)	O ₂ dissolvido (mg/L)
A4	7,638	0	4	4,5	5,51
A5	7,000	0	4	4,4	5,39
A7	7,013	0	4	3,9	4,99
A8	7,487	0	2	1,9	5,11
B2	7,487	0	2	1,9	5,11
C3	7,256	0	3	3,7	4,91
D1	6,847	0	3	3,2	4,41
D2	6,024	0	4	4,1	6,69
E1	6,809	0	4	4,2	6,56
F3	6,123	0	4	4,1	4,63
F5	6,327	0	4	4,4	6,70
G1	7,171	0	2	2,5	6,70
H1	6,272	0	3	3,6	4,53

Os resultados dos parâmetros físicos da água e das amostras estão detalhadamente apresentados no anexo D.

A salinidade registada nas amostras foi zero ao longo de todo o ensaio, isto é, ao longo das 72 horas de lixiviação, o que indica que nestas soluções não há quantidade de sais, não havendo risco de ocorrência de drenagem salina.

Os valores de sólidos totais dissolvidos no decorrer do ensaio estão representados na figura 42.

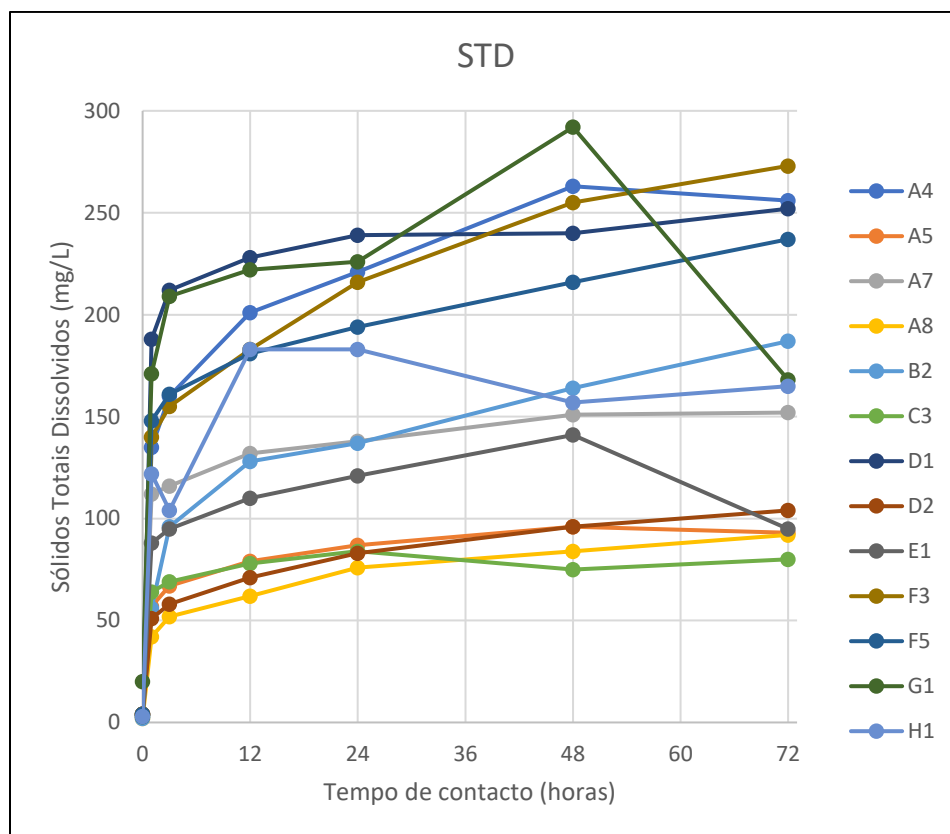


Figura 42 – Sólidos totais dissolvidos ao longo do tempo na lixiviação natural.

Os sólidos totais dissolvidos aumentam rapidamente durante as primeiras três horas do ensaio. A partir das três horas este parâmetro aumenta lentamente ao longo do tempo do ensaio, à exceção de G1 que tem um aumento abrupto ao fim de 48 horas (292 mg/L), diminuindo ao fim de 72 horas para 162 mg/L. Possivelmente a diferença registada em G1 é derivada de um erro de leitura.

A variação deste parâmetro ao longo do tempo indica o aumento da presença de iões dissolvidos, em particular o aumento do teor em sais dissolvidos.

Pode destacar-se nesta análise o facto de A5, A8, C3 e D2 reagiram de forma muito similar ao longo de todo ensaio, estando os seus valores de STD entre 80 e 100 mg/L após 72 horas, bem como as amostras A4, F3, F5 e D1 cujo aumento ao longo do ensaio em STD é superior e após 72 horas diminui para valores entre 230 e 270 mg/L.

Os resultados da variação da condutividade elétrica ao longo do ensaio de lixiviação natural estão representados na figura 43.

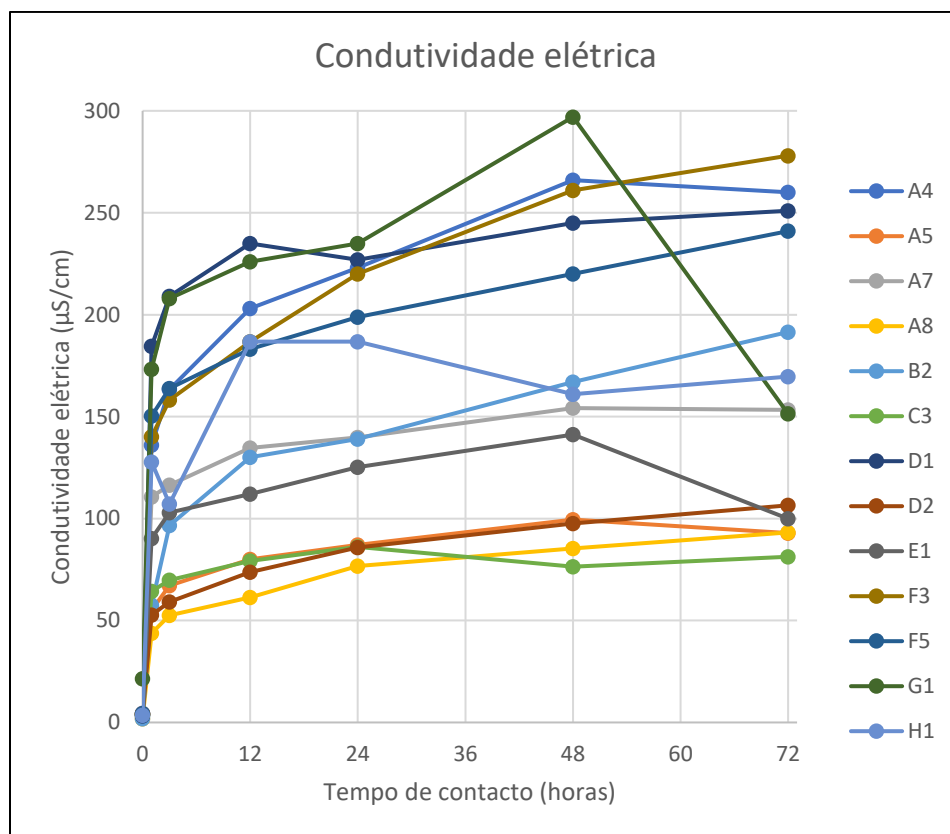


Figura 43 – Condutividade elétrica ao longo do tempo na lixiviação natural.

A condutividade elétrica é diretamente proporcional à quantidade de sólidos totais dissolvidos, como seria de esperar. Ao longo das 72 horas do ensaio, este parâmetro tende a aumentar, sendo que este aumento é mais acentuado nas primeiras horas do ensaio.

As amostras A5, A8, C3 e D2 têm condutividade elétrica semelhante ao longo do ensaio, com valores compreendidos entre 81,3 e 106,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$, ao fim de 72 horas. Já as amostras A4, F3, F5 e D1 têm um aumento superior ao longo do ensaio, com valores compreendidos entre 241 e 278 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Assim, pode reforçar-se que ao longo do ensaio a fase líquida é enriquecida com sólidos totais dissolvidos, o que implica o aumento da condutividade. O padrão de variação destes dois parâmetros é muito semelhante em todas as amostras.

Os resultados obtidos para o oxigénio dissolvido ao longo do ensaio de lixiviação natural estão representados na figura 44.

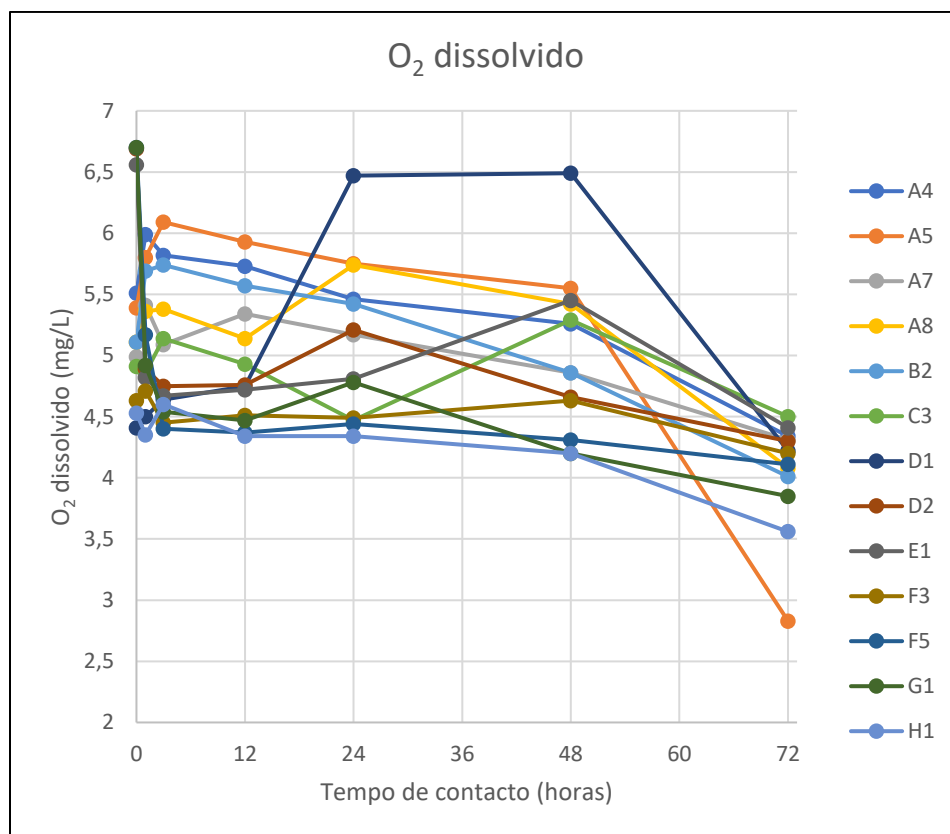


Figura 44 – O₂ dissolvido ao longo do tempo na lixiviação natural.

O oxigénio dissolvido é um parâmetro importante que permite avaliar a qualidade da água. Assim, valores inferiores a 5,0 mg/L correspondem uma água de má qualidade.

A água destilada utilizada nos ensaios, apresentava inicialmente, valores de oxigénio dissolvido entre 4,5 e 7 mg/L, como referido na tabela 7.

No final das 72 horas verifica-se a diminuição de oxigénio dissolvido para valores compreendidos entre 2,83 e 4,41 mg/L.

O facto de os sólidos totais dissolvidos aumentarem ao longo do ensaio, implica uma diminuição do oxigénio dissolvido, porque os sais estão a dissolver-se na fase líquida. Para além disso, o motivo para esta diminuição também pode estar associado à oxidação dos minerais.

Na figura 45 encontra-se representada a variação do pH registada ao longo dos ensaios de lixiviação.

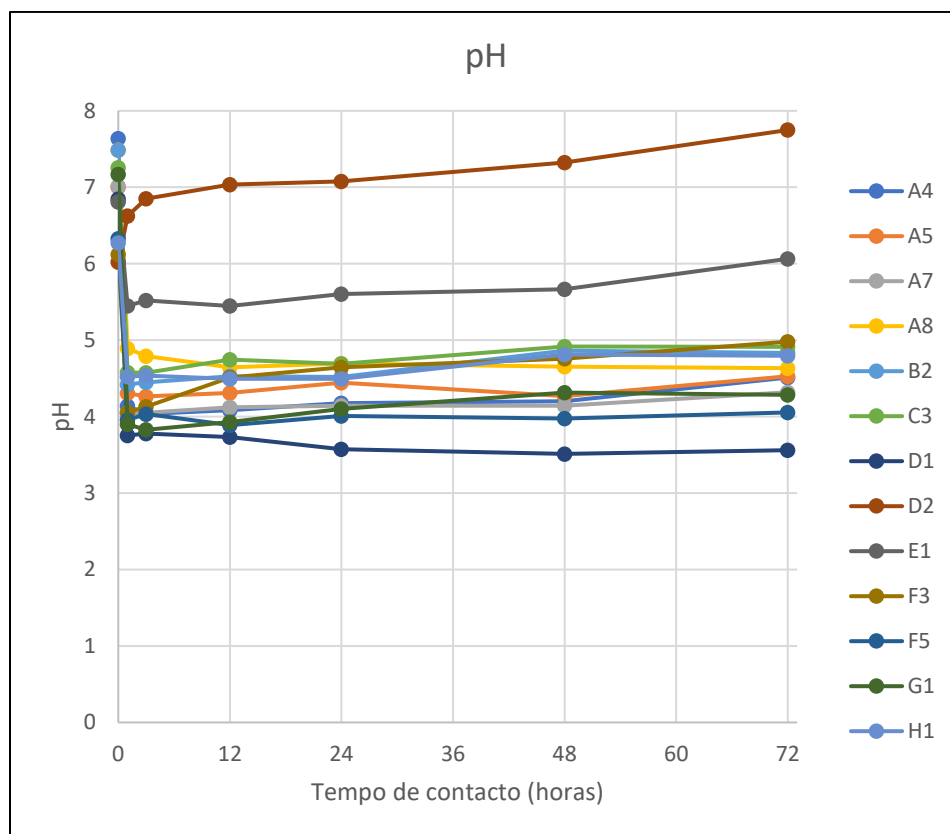


Figura 45 – pH ao longo do tempo na lixiviação natural.

A água destilada utilizada neste ensaio apresentava um pH entre 6 e 7, tal como se pode verificar na tabela 7.

Ao longo das 72 horas o pH da água diminuiu em todas as amostras para valores entre 3,5 e 6, à exceção da amostra D2, cujo valor de pH subiu até 7,74.

Os parâmetros físicos indicam que a lixiviação do solo contribui para a alteração das propriedades da água. Verificou-se ao longo do tempo dos ensaios, o aumento da concentração em sólidos totais dissolvidos e da condutividade elétrica, contribuindo para a diminuição do oxigénio dissolvido e para a acidificação da fase líquida. Estes resultados indicam que estes materiais podem contribuir para a contaminação do meio ambiente, em particular, dos solos circundantes pela mobilização dos lixiviados.

4.3.2. Composição química elementar dos resíduos sólidos após lixiviação natural

A composição química foi registada antes e após a lixiviação recorrendo ao FR-X.

As amostras A4, A8, C3, D1e F5 apresentam um ligeiro aumento (inferior a 0,8 %) da concentração de Fe, Zn, As e Sb após lixiviação. Este aumento não deve ser considerado para discussão de resultados pois está relacionado com limitações do aparelho ou com a técnica analítica em si, sendo que nestas situações se deve considerar que não existiu lixiviação.

Os resultados para a amostra A4 estão representados na figura 46.

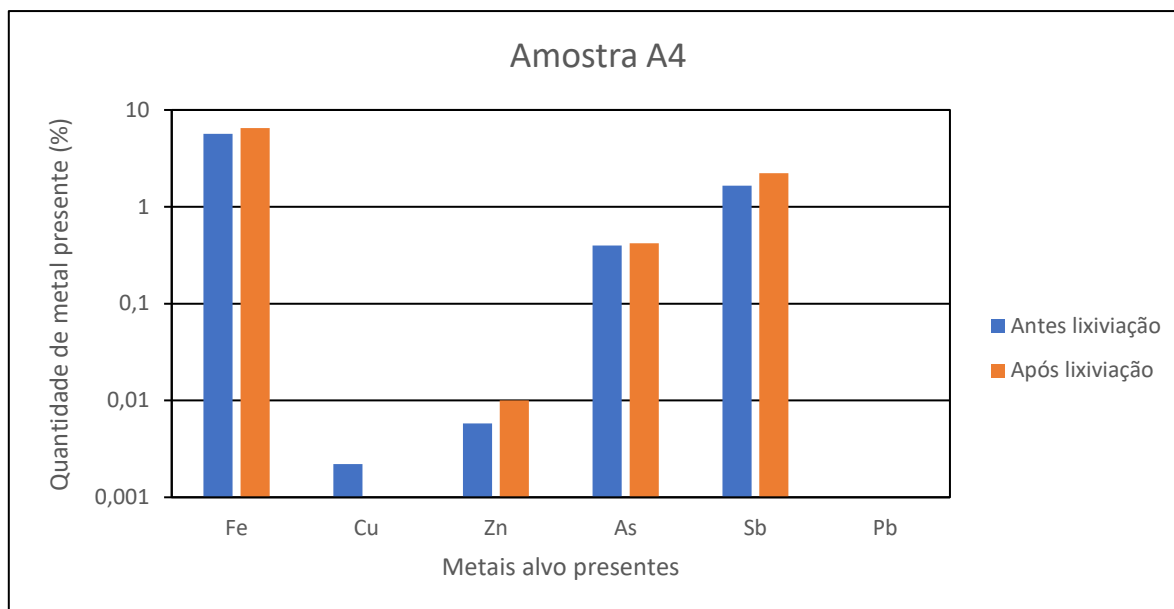


Figura 46 - Comparação da quantidade de metal presente antes e após a lixiviação natural na amostra A4.

Na amostra A4 verifica-se a diminuição da concentração de Cu, mas os outros metais não demonstram ter sido lixiviados. Considera-se que nesta amostra o Fe, o Zn, o As e o Sb possivelmente não foram lixiviados e o aumento das suas concentrações está associado à incerteza da leitura do equipamento.

Os resultados para a amostra A5 estão representados na figura 47.

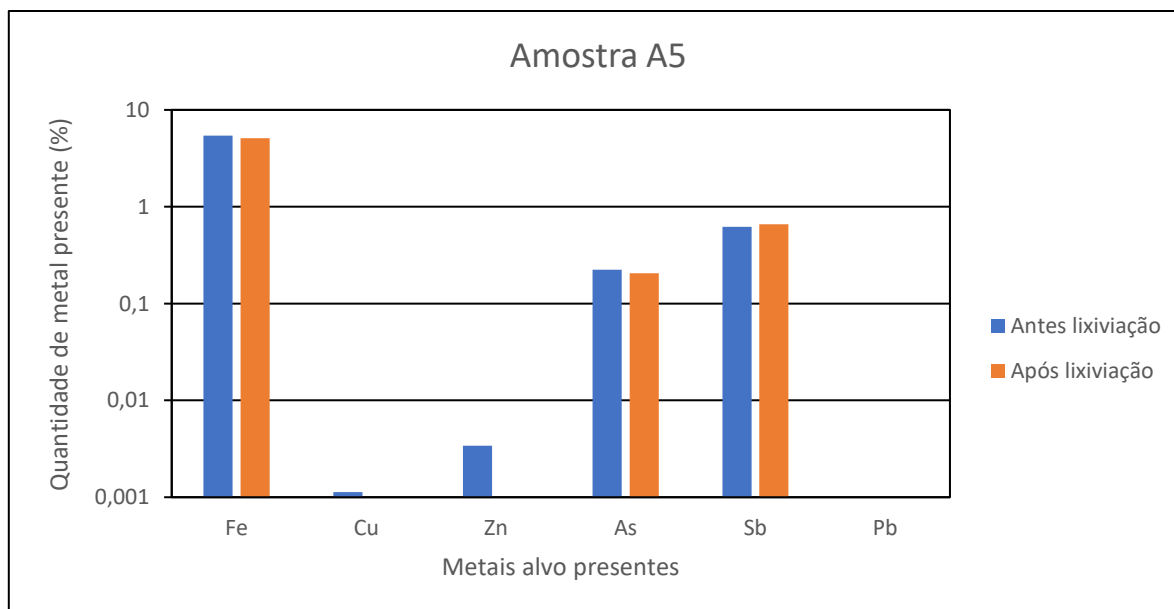


Figura 47 - Comparação da quantidade de metal presente antes e após a lixiviação natural na amostra A5.

Na amostra A5 as concentrações de Fe, As, Cu e Zn diminuíram podendo indicar que estes elementos foram lixiviados e transferidos para a fase líquida. O Sb manteve a sua concentração o que indica que possivelmente não foi lixiviado.

Os resultados para a amostra A7 estão representados na figura 48.

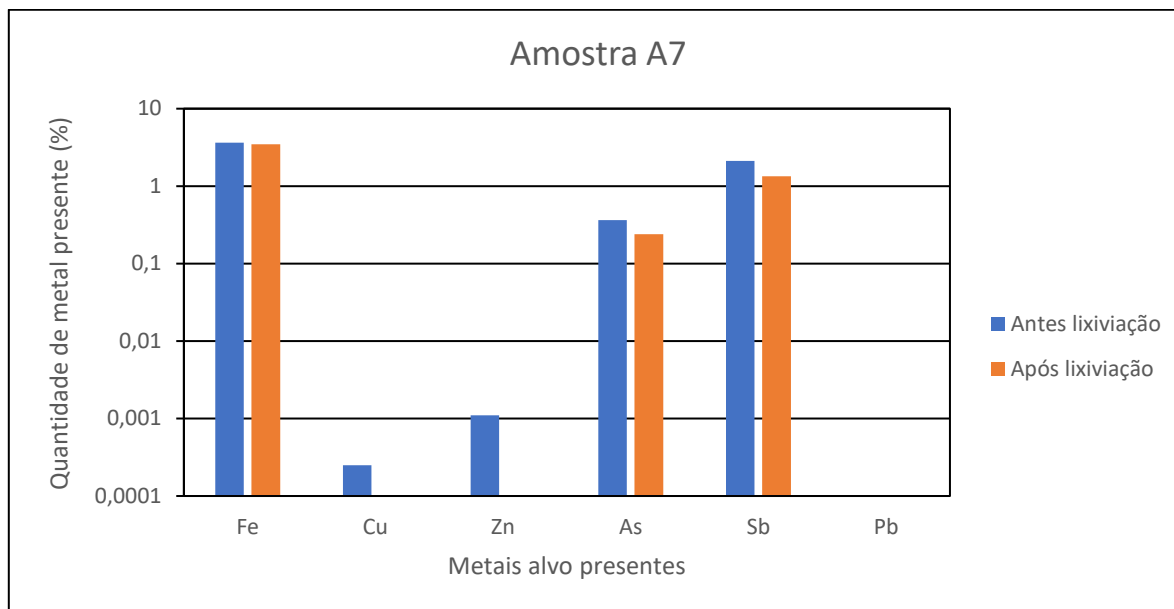


Figura 48 - Comparação da quantidade de metal presente antes e após a lixiviação natural na amostra A7.

Na amostra A7 pode verificar-se a diminuição nas concentrações de Fe, Cu, Zn, As e Sb com a lixiviação. Possivelmente estes elementos foram lixiviados, sendo que esta diminuição é mais acentuada para o Cu e Zn.

Os resultados para a amostra A8 estão representados na figura 49.

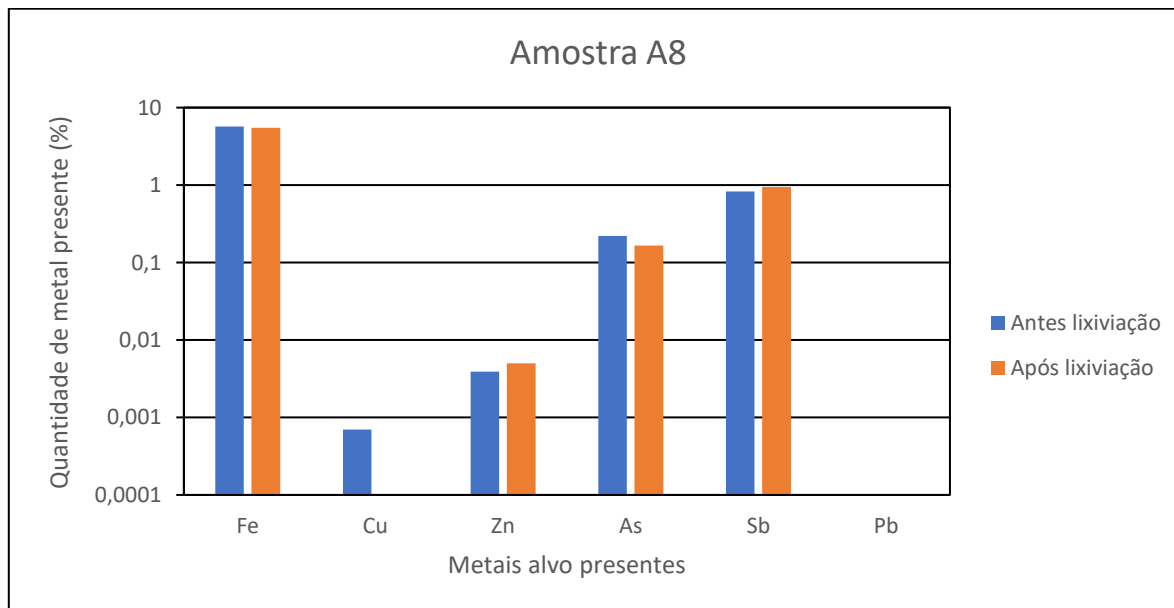


Figura 49 - Comparação da quantidade de metal presente antes e após a lixiviação natural na amostra A8.

Na amostra A8 verifica-se a diminuição da quantidade de Fe, Cu e As após lixiviação, o que indica que possivelmente estes elementos foram lixiviados. O Zn e o Sb possivelmente não foram lixiviados e o seu aumento está associado à incerteza da leitura.

Os resultados para a amostra B2 estão representados na figura 50.

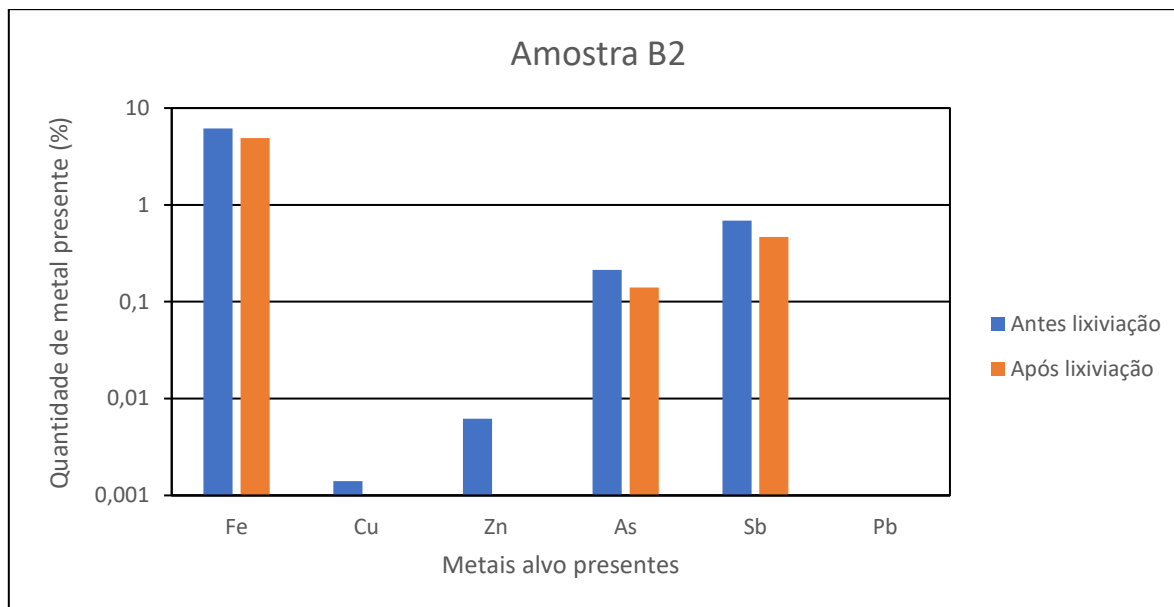


Figura 50- Comparação da quantidade de metal presente antes e após a lixiviação natural na amostra B2.

Na amostra B2 verifica-se a diminuição da concentração de Fe, Cu, Zn, As e Sb, o que pode indicar que estes elementos foram transferidos para a fase líquida durante a lixiviação

Os resultados para a amostra C3 estão representados na figura 51.

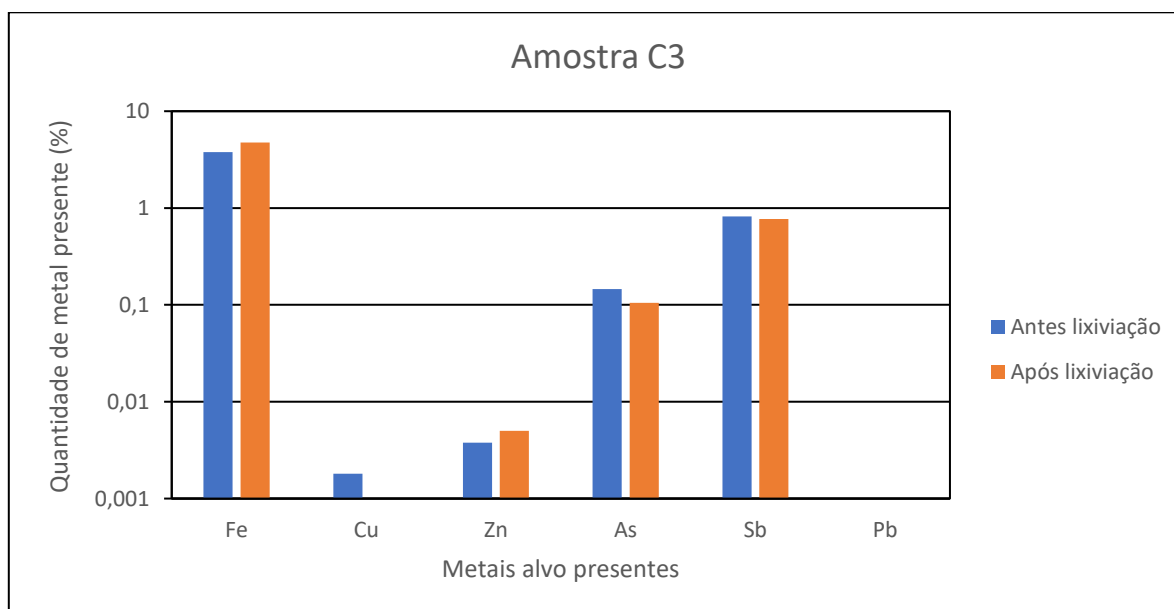


Figura 51 – Comparação da quantidade de metal presente antes e após a lixiviação natural na amostra C3.

Na amostra C3 verifica-se a diminuição da quantidade de Cu, As e Sb o que poderá indicar a sua transição para a fase líquida. O Fe e o Zn possivelmente não foram lixiviados, o aumento das suas concentrações deve ser associado à incerteza de leitura do equipamento.

Os resultados para a amostra D1 estão representados na figura 52.

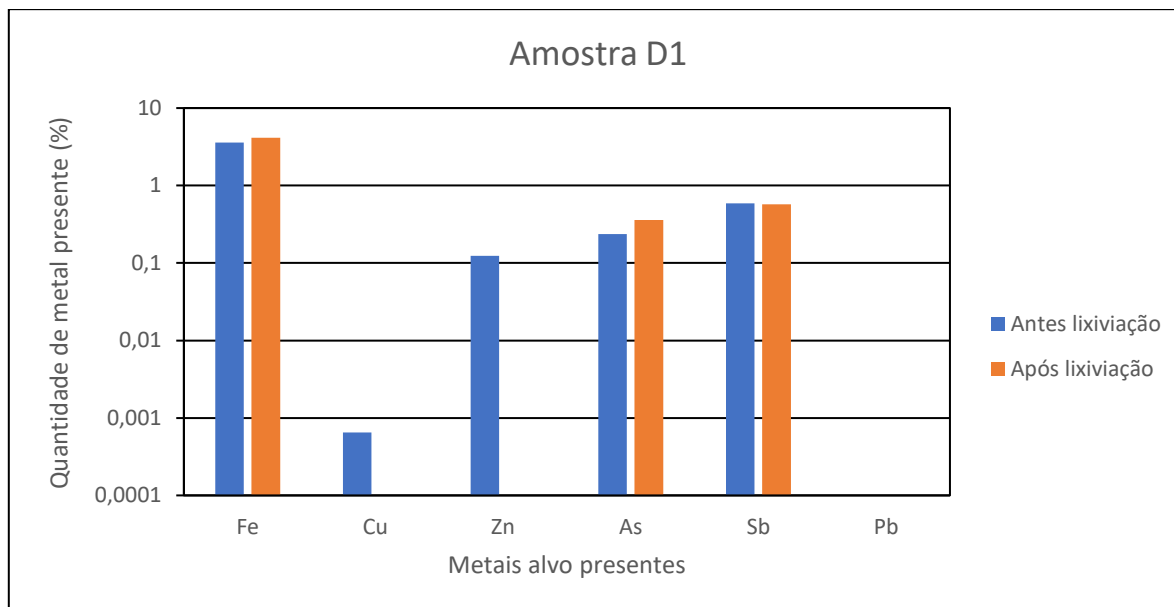


Figura 52 - Comparação da quantidade de metal presente antes e após a lixiviação natural na amostra D1.

Na amostra D1 verifica-se a diminuição da concentração de Cu, Zn e Sb após a lixiviação o que pode indicar a lixiviação destes elementos, já o Fe e o As não diminuíram a sua concentração e o aumento está relacionado com o erro de incerteza.

Os resultados para a amostra D2 estão representados na figura 53.

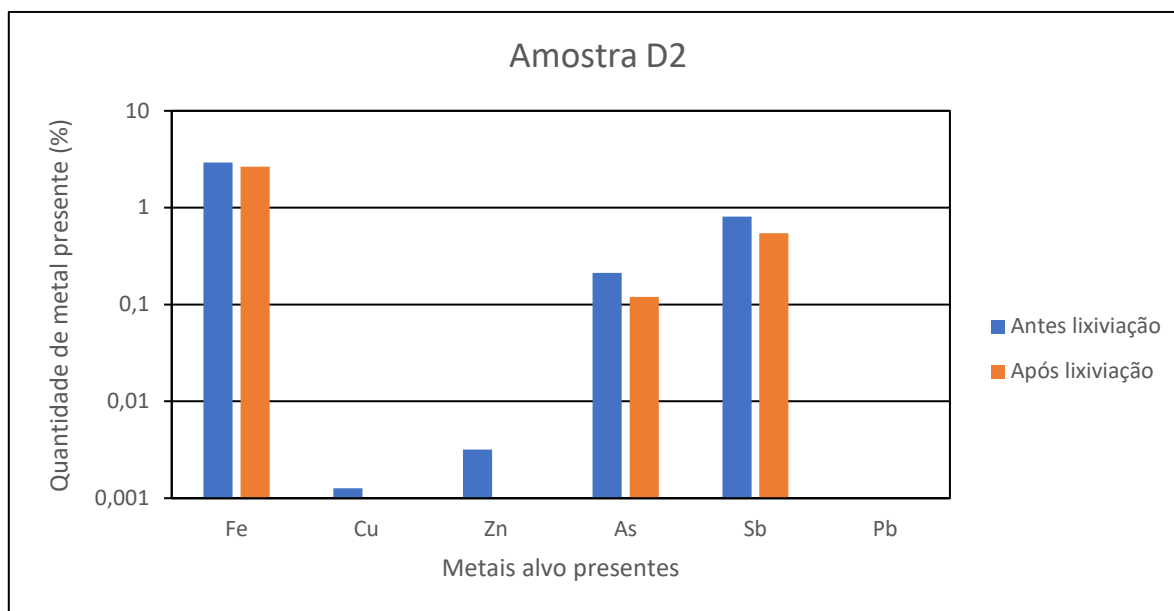


Figura 53 - Comparação da quantidade de metal presente antes e após a lixiviação natural na amostra D2.

Na amostra D2 verifica-se a diminuição da quantidade de Fe, Cu, Zn, As e Sb após a lixiviação, o que indica que estes elementos podem ter sido transferidos para a fase líquida.

Os resultados para a amostra E1 estão representados na figura 54.

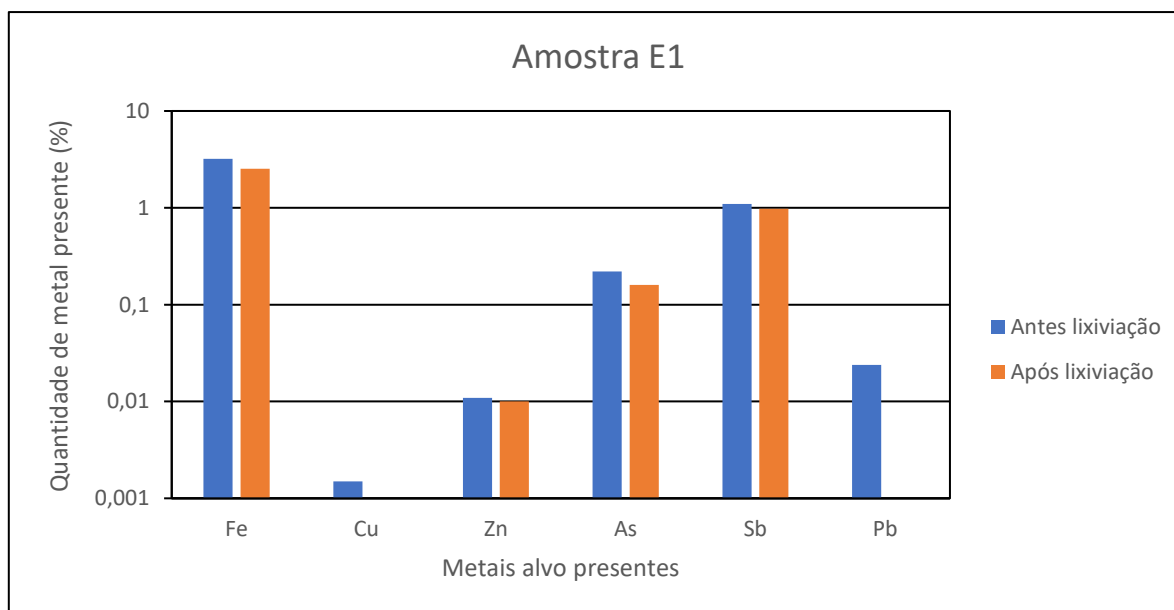


Figura 54 - Comparação da quantidade de metal presente antes e após a lixiviação natural na amostra E1.

Na amostra E1 verifica-se a diminuição da quantidade de Fe, Cu, Zn, As, Sb e Pb após a lixiviação o que indica que estes elementos possivelmente foram lixiviados e transportados para a fase líquida.

Os resultados para a amostra F3 estão representados na figura 55.

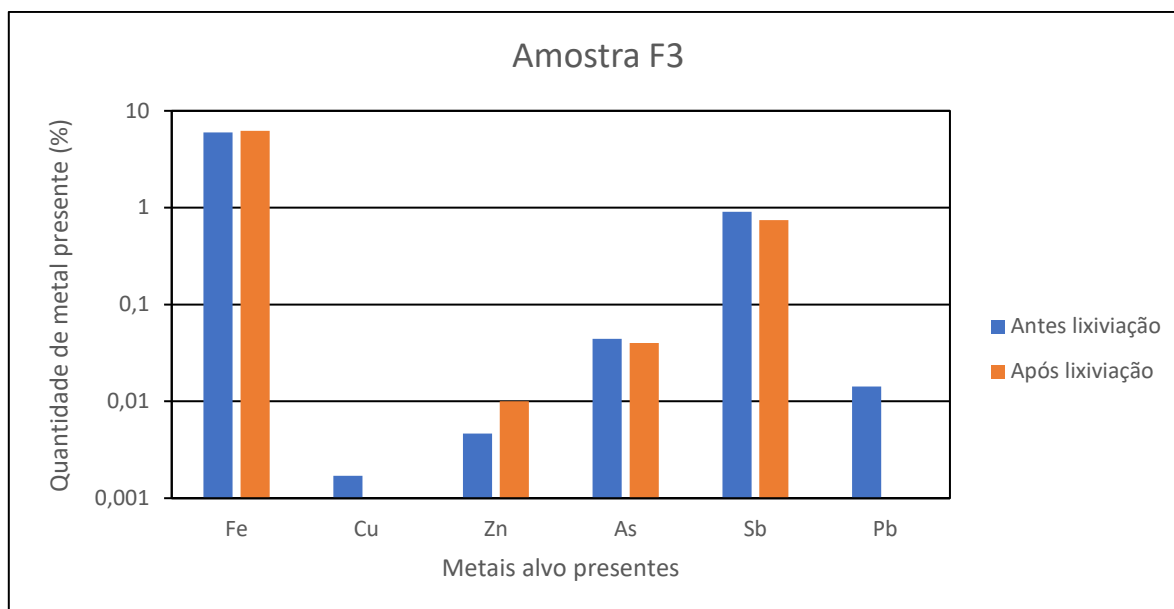


Figura 55 - Comparação da quantidade de metal presente antes e após a lixiviação natural na amostra F3.

Na amostra F3 verifica-se a diminuição da quantidade de Cu, As, Sb e Pb, o que possivelmente indica que estes elementos foram transferidos para a fase líquida, já o Fe e o Zn podem não ter sido lixiviados, sendo que o seu aumento é baixo e deve-se a um possível erro de incerteza de leitura.

Os resultados para a amostra F5 estão representados na figura 56.

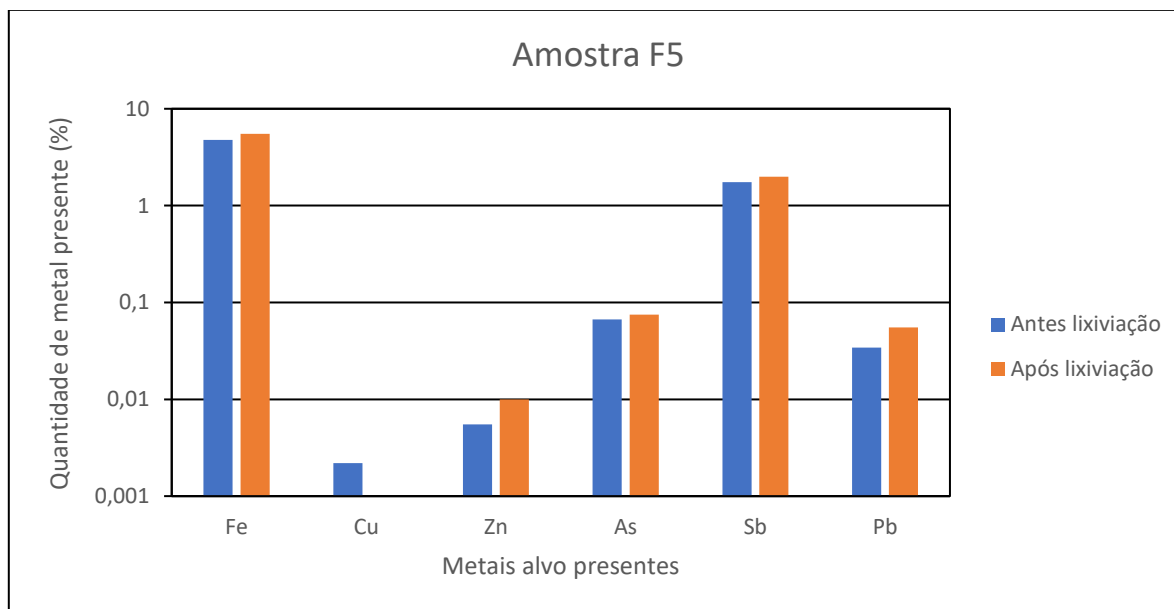


Figura 56 - Comparação da quantidade de metal presente antes e após a lixiviação natural na amostra F5.

Na amostra F5 verifica-se a diminuição da quantidade de Cu após a lixiviação o que indica que este foi o único metal que pode ter sido lixiviado, o aumento de concentração em Fe, Zn, As, Sb e Pb, está relacionado com um erro de incerteza da leitura.

Os resultados para a amostra G1 estão representados na figura 57.

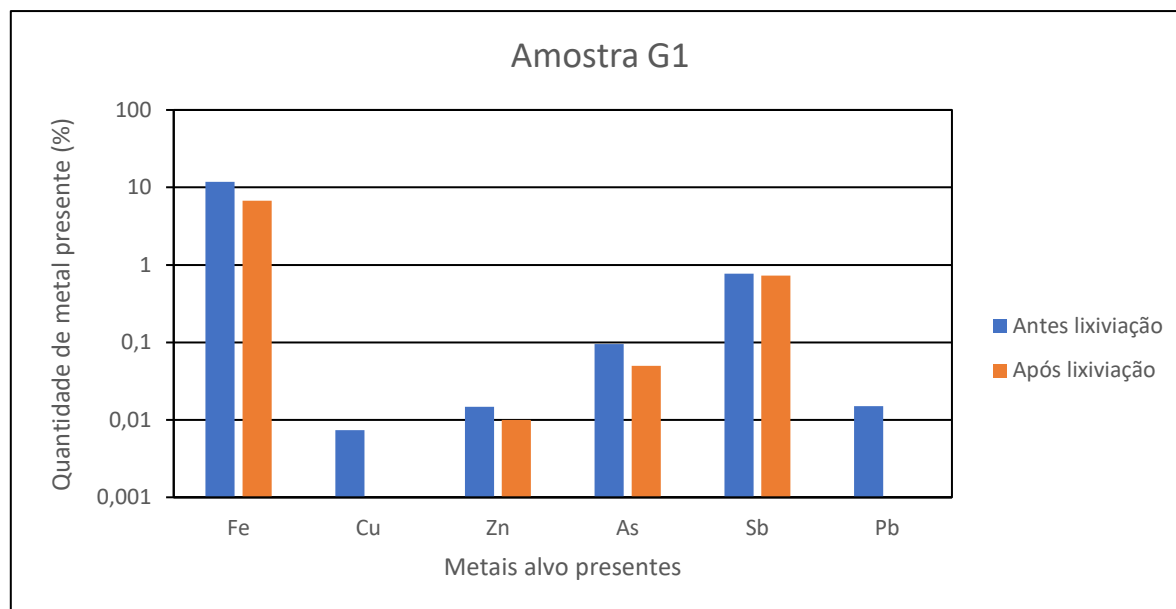


Figura 57 - Comparação da quantidade de metal presente antes e após a lixiviação natural na amostra G1.

Na amostra G1 verifica-se a diminuição da quantidade de Fe, Cu, Zn, As, Sb e Pb, todos os elementos estudados foram, possivelmente, lixiviados.

Os resultados para a amostra H1 estão representados na figura 58.

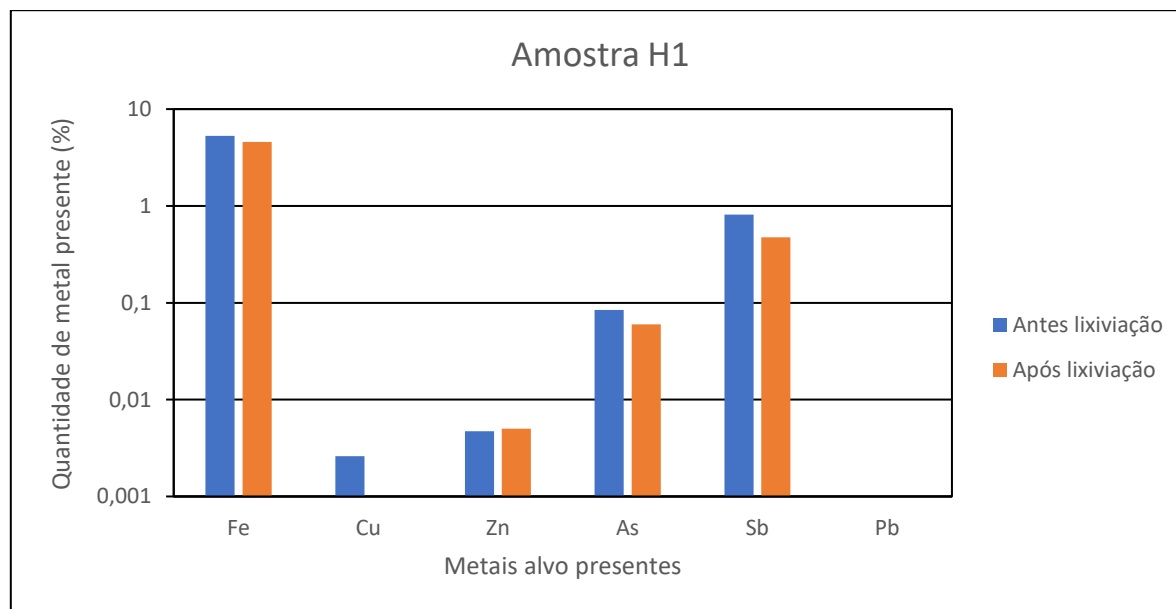


Figura 58 - Comparação da quantidade de metal presente antes e após a lixiviação natural na amostra G1.

Na amostra G1 verifica-se a diminuição da quantidade de Fe, Cu, As e Sb, após a lixiviação, o que indica uma potencial lixiviação desses elementos. O Zn quase não alterou a sua concentração o que indica que não deve ter sido lixiviado.

Analisando os resultados é possível entender que vários metais diminuam as suas concentrações nas amostras de solo após lixiviação. Nomeadamente, o Cu em todas as amostras diminuiu o que indica uma possível transferência para a fase líquida. Importante referir que as variações entre as concentrações antes e após lixiviação são baixas, não garantindo que esta variação indique a lixiviação dos elementos referidos, para compreender este fenómeno seria benéfico analisar a composição da fase líquida das amostras.

4.3.3. Teste de previsão geração líquida de ácido (*Net Acid Generation* – NAG)

Os resultados obtidos no teste de geração líquida de ácido estão representados na tabela 8. Esta tabela indica o valor inicial de pH das amostras, o pH final após a titulação, a temperatura, o volume de H₂SO₄ utilizado e o valor final do NAG calculado, por fim a respetiva classificação.

Tabela 8 – Resultados obtidos para os testes de Geração Líquida de Ácido

Amostra	pH inicial	T (°C)	Volume NaOH	pH final	NAG (pH 4.5) H ₂ SO ₄ /t	Classificação
A4	2,20	21,4	6,20	4,50	12,15	PAF
A5	2,53	22,4	6,50	4,50	12,74	PAF
A7	4,45	21,9	NT ¹	4,50	0,00	NAF
A8	5,20	21,3	NT	5,20	0,00	NAF
B2	2,82	22,0	1,70	4,50	3,33	UC
C3	6,41	21,3	NT	6,41	0,00	NAF
D1	3,94	21,6	0,20	4,50	0,39	UC
D2	6,28	20,5	NT	6,28	0,00	NAF
E1	6,74	20,5	NT	6,74	0,00	NAF
F3	2,18	25,2	6,90	4,50	13,52	PAF
F5	4,85	21,3	0,00	4,85	0,00	NAF
G1	2,37	20,4	10,10	4,50	19,80	PAF
H1	5,02	20,0	NT	5,02	0,00	NAF

De acordo com os resultados obtidos verificou-se que A4, A5, F3 e G1 têm potencial de formação de ácido (PAF), B2 e D1 são incertos (UC) e A7, A8, C3, D2, E1, F5 e H1 não têm potencial para formar ácido (NAF).

¹ NT: Não se realizou titulação porque o pH inicial é superior a 4,5.

4.3.4. Carência bioquímica de oxigénio em solos (*Biochemical Oxygen Demand-BOD*)

Os valores da carência bioquímica de oxigénio para as 13 amostras estão representados na figura 59.

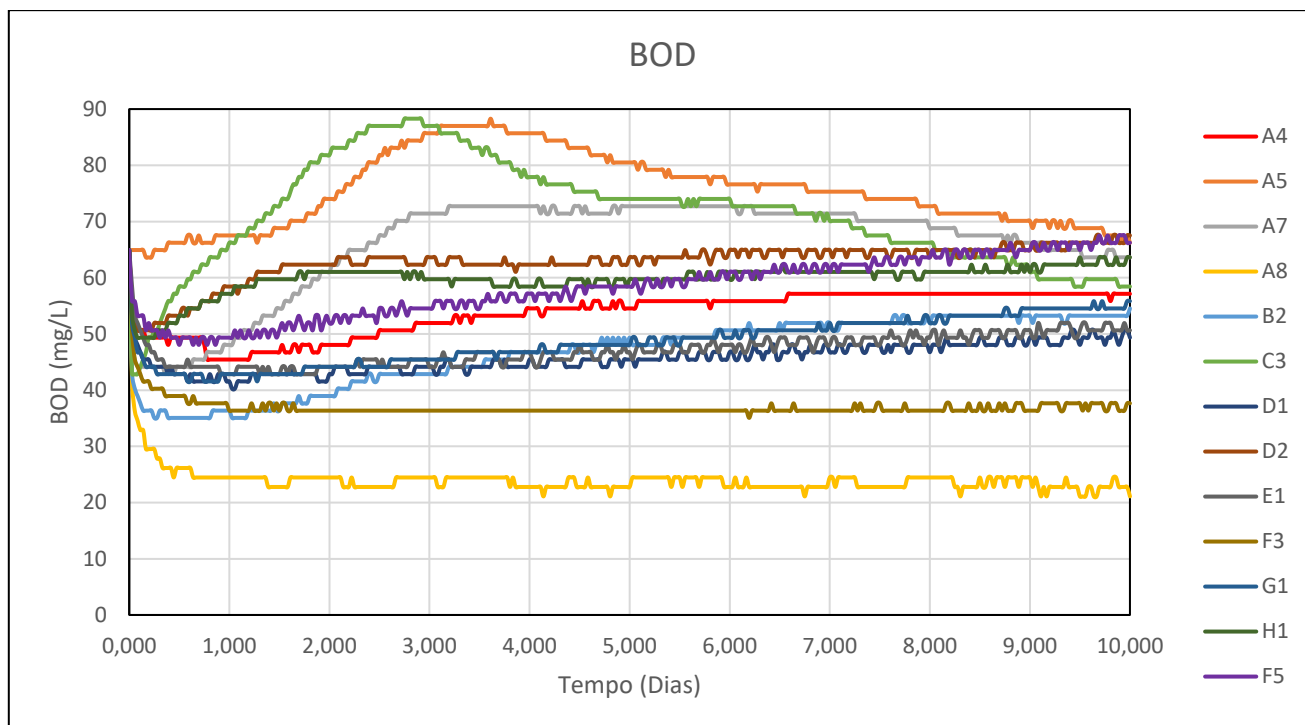


Figura 59 – Carência bioquímica de oxigénio nas 13 amostras de solo.

O BOD fornece uma estimativa da composição biológica aeróbica dos organismos presentes no solo, através da medição do consumo de oxigénio da matéria orgânica degradada.

Ao longo dos 10 dias os valores de BOD nos solos variam, derivado da variação da pressão obtida.

Nota-se alguma instabilidade inicial em todas as amostras, esta justifica-se porque em todos os processos que envolvem variáveis biológicas, a amostra que potencialmente contém microrganismos entra num ambiente diferente e necessita de tempo para aclimatização/adaptação às novas condições ambientais.

Analisando as diferentes amostras pode considerar-se todas têm um comportamento bastante similar e valores de BOD baixos, isto é, compreendido entre 50 e 70 mg/L. Destacam-se, ainda as amostras A8 e F3 cujos valores são menores, respetivamente, 23 e 35 mg/L.

5. CONCLUSÕES

5.1. Conclusões

Os resultados obtidos neste estudo cumprem os objetivos propostos com contributos para a identificação e caracterização dos impactes ambientais resultantes dos processos de mobilização dos elementos perniciosos com origem na atividade da mina de Ribeiro da Serra.

A área estudada encontra-se ocupada com uma intensa plantação de eucaliptos o que dificultou a execução de uma malha de amostragem regular. Ainda assim, os resultados obtidos contribuem para a caracterização dos solos correspondentes à área da escombreyra e sua envolvente.

A análise granulométrica das amostras de solos da área em estudo indica um solo extenso, existindo a presença de cascalho médio e fino, areia fina, média e grossa, silte fino, médio e grosso e uma pequena quantidade de argila. Todas as amostras têm partículas com potencial de terem sido de tratamento mineral, dada a sua granulometria. Existe também potencialidade para que várias partículas presentes tenham sofrido transporte por arrastamento a partir da escombreyra a montante. Os resultados indicam que a velocidade terminal das partículas é de cerca de 10 cm/s, valor máximo atingido para partículas com diâmetro de 0,106 mm.

A porosidade e a densidade das partículas são muito semelhantes em todas as amostras. A porosidade obtida em laboratório não é representativa do local, uma vez que esta análise foi realizada após manipulação do solo. Com base no conhecimento obtido na análise granulométrica entende-se que a porosidade neste local é baixa, uma vez que partículas de diferentes dimensões têm a capacidade de se arrumarem de forma a preencherem a maior parte de espaços vazios. O facto de a densidade ser em média de 2,5 g/cm³ estará relacionada com a mineralogia local. A presença de minerais quartzo e carbonatos será mais abundante, uma vez que estes têm uma densidade de 2,65 e 2,73.

Considerando os resultados da composição química elementar, verifica-se a presença de As, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Pb, Sn, Sb, Hg, Ta. No enquadramento do presente estudo, considerou-se serem o arsénio, o antimónio e o chumbo os elementos mais problemáticos nas amostras, independentemente da granulometria. Estes elementos, tal como indicado anteriormente, ultrapassam os valores de referência estipulados pela APA para solos contaminados. Desta análise pode concluir-se que todas as amostras ultrapassam os valores de referência da APA em arsénio e antimónio e E1, F3, F5 e G1 ultrapassam em arsénio, antimónio e chumbo.

Relativamente à mineralogia local as anomalias referentes ao antimónio e arsénio podem estar relacionadas com a paragénesse desta área, já as anomalias em zinco e chumbo possivelmente serão resultantes do tratamento mineral.

Os solos da área em estudo têm pH ácido com valores compreendidos entre 3 e 5, destacando-se as amostras D2 e E1 que apresentam um carácter menos ácido com pH de ~6.

A percentagem de matéria e carbono orgânico nas amostras é bastante baixa, há exceção das amostras G1, H1 e F5 que têm uma percentagem considerada ideal, superior a 2,5%, o que indica que este solo não é ideal para agricultura.

A lixiviação dos solos mostra que os elementos presentes na fase sólida são lixiviados e passam para a fase líquida. Em todas as amostras verifica-se a lixiviação de cobre. O ferro é lixiviado em todas as amostras à exceção de A4, C3, D1, F3 e F5. O zinco é lixiviado em A5, A7, B2, D1, D2 e E1, o arsénio não é lixiviado em A4, D1 e F5, o antimónio é lixiviado em A7, B2, C3, D2, E1 e F3 e o chumbo em E1, F3 e G1.

No decorrer do ensaio de lixiviação verifica-se o aumento de sólidos totais dissolvidos e da condutividade elétrica, bem como o empobrecimento em oxigénio dissolvido. Nas amostras é evidente a acidificação da fase líquida o que indica que estes solos tendem a contaminar a água com a qual entram em contacto. De destacar que para isto acontecer é necessário um contacto permanente entre a água e o solo durante vários dias.

A amostra com menor potencial de contaminação por lixiviação é D2, uma vez que o pH da fase líquida tende para a neutralidade ao longo do tempo, mas nesta, a quantidade de oxigénio dissolvido tende a diminuir contribuindo para uma má qualidade da água.

As amostras A4, A5, F3 e G1 são amostras com potencial de geração de ácido e B2 e D1 são incertos, coincidentemente estas são as amostras com um pH inicial mais ácido.

A carência bioquímica de oxigénio assume valores baixos para todas as amostras, mas A8 e F3 são as que apresentam valores menores.

Os resultados obtidos permitem concluir que todas as amostras estudadas apresentam potencial para originar impactes ambientais. Isto pode indicar que, pela localização das amostras, a área da zona de escombreyra será maior do que aquela que é conhecida.

Deve referir-se que, ainda que embora os resultados indiquem que estes solos são uma potencial fonte de contaminação ambiental, o seu impacto é considerado de baixa perigosidade uma vez que nesta zona existe uma forte vegetação (eucaliptos e mato denso), que contribui para a consolidação dos solos e diminui a probabilidade de transporte dos contaminantes. No entanto, o facto de neste local existir uma elevada área com plantação de eucaliptos pode contribuir para um aumento do risco de incêndio o que agravaria a situação do transporte de solos contaminados.

O facto desta localidade estar distante da população, assegura que os contaminantes existentes não afetem a vida dos humanos, uma vez que não é visível qualquer tipo de agricultura ou povoamento nesta área nem em torno da mesma.

5.2. Perspetivas futuras

Num estudo futuro será interessante a recolha de água e sedimentos da zona envolvente de forma a perceber se há algum tipo de alteração na sua composição. Não foi possível desenvolver esta componente devido à seca extrema que se verificou este ano de 2022.

A amostragem de uma área mais extensa também poderá ajudar a perceber a real extensão da escombreyra através da comparação de amostras dos possíveis locais de escombreyra com as amostras exteriores à zona da escombreyra. Isto permitiria também, determinar se os elementos presentes nestes solos são de natureza antropogénica ou não.

A dispersão espacial dos contaminantes considerados mais problemáticos (As, Sb e Pb), numa área de amostragem mais extensa, permitirá visualizar diferenças no modo de dispersão destes elementos bem como relacionar os seus padrões de distribuição espacial.

A análise química das soluções de lixiviação seria essencial para verificar os elementos lixiviados da fase sólida para a fase líquida. Estes resultados deveriam, ainda, ser comparados com a análise química da fase sólida.

REFERÊNCIAS

- Abdul-Wahab, S., & Marikar, F. (2011). The environmental impact of gold mines: pollution by heavy metals. *Open Engineering*, 2(2).
- Akcil, A., & Koldas, S. (2004). *Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies*.
- Alves, L. (2018). *Potencial de fitorremediação por plantas de solo contaminado por metais tóxicos*.
- APA. (2019). *Solos contaminados - Guia técnico. Valores de Referência para o solo*.
- Avila, P. F., Coelho, P., Candeias, C., & Teixeira, J. P. (2017). *Mining Activities: Health Impacts*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.11056-5>
- Borma, L., & Soares, P. (2002). *Drenagem Ácida e Gestão de Resíduos Sólidos de Mineração*. http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/1232/1/extracao-ouro_cap.10.pdf
- Briffa, J., Sinagra, E., & Blundell, R. (2020). Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Heliyon*, 6(9). <https://doi.org/10.1016/J.HELIYON.2020.E04691>
- Carvalho, F. (2017). Mining industry and sustainable development: time for change. *Food and Energy Security*. <https://doi.org/10.1002/fes3.109>
- Cauduro, F., & Soares, R. (2003). *Avaliação experimental de procedimentos de lixiviação de resíduos*.
- Couto, H. (1993). *As mineralizações de Sb - Au da região Dúrico-Beirã*.
- DGAE. (2022). *Economia Circular*. 10 de Agosto de 2022
- DGEG. (2022). *Exploração de depósitos minerais*. <https://www.dgeg.gov.pt/pt/areas-setoriais/geologia/depositos-minerais-minas/exploracao-de-depositos-minerais/residuos-da-industria-extrativa/>
- Dinis, M. L. (2018). *Procedimentos Laboratoriais - Impacte Ambiental Mineiro - Mestrado em Engenharia de Minas e Geo-Ambiente, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto*.
- Dinis, M. L., Fiúza, A., Futuro, A., Leite, A., Martins, D., Figueiredo, J., Góis, J., & Vila, M. C. (2020). Characterization of a mine legacy site: an approach for environmental management and metals recovery. *Spinger*. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06987-x>
- DRE. (2022). *Estudo de impacte ambiental (EIA)*. Estudo de impacte ambiental (EIA).
- EDM. (2011). *The legacy of abandoned mines*. <https://drive.google.com/drive/u/2/folders/1oiWczErV48uRMCEPltjWY3PfyOQo1Umr>
- EDM. (2022). *Inventariação de áreas mineiras*. <https://edm.pt/area-ambiental/inventariacao-de-areas-mineiras/>
- Estevão, Z. (2020). Soluções de remediação usadas em Portugal. *Soluções construtivas na problemática do radão*. chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://apambiente.pt/sites/default/files/_Preve

- ncao_gestao_riscos/Protecao_radiologica/Eventos/ZEstevao_24.09.2020.pdf
- Esteves, C. (2009). *Influência de aditivos em solos contaminados com arsénio na produção de hortícolas*.
- Fernandes, M. M. (2016). *Mecânica dos Solos Conceitos e Princípios Fundamentais* (4ª edição).
- Fiúza, A. (2009). *Impacte Ambiental Mineiro, Livro de apoio à unidade curricular de Impacte Ambiental Mineiro do Mestrado de Engenharia de Minas e Geo-ambiente da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto*.
- Fiúza, A. (2017). Os resíduos mineiros numa Economia Circular. *Resíduos mineiros: Contribuições para a Economia Circular*. <https://www.ordemengenheiros.pt/pt/atualidade/noticias/geologica-e-minas-analisa-contribuicoes-dos-residuos-mineiros-para-a-economia-circular/>
- Fiúza, A., & Vila, M. C. (2020). *Risco Ambiental Análise Sistemática Estruturada*.
- Frutuoso, R. (2018). *Soil Sampling Campaign Report Ribeiro da Serra Mine*.
- Gelman, F., Binstock, R., & Halicz, L. (2012). Application of the Walkley-Black titration for the organic carbon quantification in organic rich sedimentary rocks. *Fuel*, 96, 608–610. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2011.12.053>
- JRC. (2022). *Estimated organic carbon content (%) in the surface horizon (0-30 cm) of soils in Europe*. <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/estimated-organic-carbon-content-in-the-surface-horizon-0-30-cm-of-soils-in-europe>
- Laneiro, C. (2012). *Avaliação da biodiversidade de metais em solos contaminados por atividades mineiras: Métodos químicos, bioquímicos e ecotoxicológicos*.
- Marsh, M. (1996). *Guidance on Sampling and Analytical Methods for Use at Contaminated Sites in Ontario*.
- Oliveira, D., Gonçalves, P., Filipe, A., Santos, S., & Albardeiro, L. (2021). Depósitos de matérias primas críticas em Portugal Continental. *Policybrief*. chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://www.lneg.pt/wp-content/uploads/2021/02/CRM-MAP-URMG2021_LNEG-Policy-brief-2021_PT.pdf
- Pereira, J. (2011). Breves notas sobre o enquadramento jurídico dos resíduos da indústria extrativa. *Exploração a céu aberto: novos desenvolvimentos*.
- Sanches, F. (2012). *Risco ambiental associado a actividades mineiras abandonadas na região centro de Portugal-possíveis impactes na saúde humana*.
- Santos, K. (2020). *Tratamento de Drenagem Ácida de Minas por Neutralização/Precipitação - Efeito do pH, Agente Neutralizante e Tratamento Complementar por Biossorção com Microalgas*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Silva, G. (2017). *A indústria Mineira no Distrito do Porto no final do século XIX: o antimónio nos concelhos de Valongo e Gondomar*.
- UE. (2021). Princípios da UE para a sustentabilidade das matérias-primas. *Serviço das Publicações*

da União Europeia. chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://www.dgeg.gov.pt/media/uj3b3py0/eu-principles-for-sustainable-raw-materials.pdf

Zhao, H., Wu, Y., Lan, X., Yang, Y., Wu, X., & Du, L. (2022). Comprehensive assessment of harmful heavy metals in contaminated soil in order to score pollution level. *Scientific Reports*. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-07602-9>

ANEXOS

ANEXO A: Justificação da seleção de amostras, suportada pela análise espacial de *clusters* /*outliers* realizada para a concentração de 8 elementos. Os *clusters* high-high (H-H) estão representados a vermelho, os *clusters* low-low (L-L) estão representados a azul. Os *outliers* high-low (H-L) estão representados a cor de laranja e os *outliers* low-high (L-H) a amarelo.

Amostra	Cluster/Outlier								Justificação
	As	Cu	Fe	Mn	Mo	Sb	Sr	Zn	
A1									Não pertence a nenhum cluster/ outlier
A2								LH	Apenas classificada como um outlier LH de Zn
A3									Não pertence a nenhum cluster/ outlier
A4								HH	Cluster HH Zn
A5		HH							Cluster HH Cu
A6	LH								Apenas classificada como um outlier LH para o As
A7	HH				LH				Cluster HH As
A8	HH		HL	HL		LH	HL	HL	Cluster HH As e outlier para mais 5 elementos
A9			LL						Embora esta amostra seja classificada como um cluster LL para o Fe, este já é representado pela mesma vizinhança de E1
B1									Não pertence a nenhum cluster/ outlier
B2				HL		LH			Embora a amostra não pertença a nenhum cluster, uma amostragem com dispersão espacial, de modo a representar a linha B.
B3									Não pertence a nenhum cluster/ outlier
C1									Não pertence a nenhum cluster/ outlier
C2									Não pertence a nenhum cluster/ outlier
C3	HH								Cluster HH As
D1	HH								Cluster HH As
D2	HH								Cluster HH As
E1			LL	HL	LL	LH			Cluster LL para Fe e Mo. Também outlier para Mn e Sb
E2									Não pertence a nenhum cluster/ outlier
E3									Não pertence a nenhum cluster/ outlier
F1									Não pertence a nenhum cluster/ outlier
F2	LL								Embora esta amostra seja classificada como um cluster LL para o As, este já é representado pela mesma vizinhança de F3
F3	LL	HL				LL			Cluster LL para As e Sb
F4	LL		LH						Embora esta amostra seja classificada como um cluster LL para o As, este já é representado pela mesma vizinhança de F3 e F5
F5	LL		HH						Cluster LL para As e HH para Fe
G0				HL					Apenas classificada como um outlier HL para o Mn
G1		LH							Embora a amostra não pertença a nenhum cluster, uma amostragem com dispersão espacial, de modo a representar a linha G.
H1									Embora a amostra não pertença a nenhum cluster/outlier, foi seleccionada por ser a amostra com a maior concentração de Sr. A mostra H1 é também importante para manter uma amostragem com dispersão espacial, de modo a representar a linha H.
H2								LH	Apenas classificada como um outlier LH para o Sr
H3	LL					LL			Embora esta amostra seja classificada como um cluster LL para As e Sb, a sua vizinhança é representada por F3
H4									Não pertence a nenhum cluster/ outlier

ANEXO B: Resultados da composição química elementar obtida por fluorescência de raios-X para as 31 amostras.

Metais (g/kg)	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
Ca	0,0000	0,0000	0,0000	0,7280	0,1344	0,5836	0,7633	0,0000	1,0444
Ti	0,3458	0,4208	0,3973	0,3230	0,3561	0,7969	0,4403	0,4732	0,3972
Mn	0,0105	0,0000	0,0231	0,0097	0,0078	0,0101	0,0000	0,0117	0,0000
Fe	4,2432	4,9726	5,0625	4,9680	4,9813	4,3152	3,3662	5,1884	2,9862
Cu	0,0013	0,0000	0,0010	0,0014	0,0013	0,0024	0,0000	0,0011	0,0000
Zn	0,0045	0,0021	0,0104	0,0044	0,0036	0,0033	0,0010	0,0039	0,0022
As	0,0366	0,0156	0,0631	0,3410	0,2300	0,0919	0,3430	0,1899	0,2005
Rb	0,0106	0,0133	0,0184	0,0083	0,0123	0,0107	0,0088	0,0172	0,0073
Sr	0,0043	0,0063	0,0071	0,0032	0,0048	0,0039	0,0034	0,0056	0,0040
Y	0,0021	0,0030	0,0020	0,0016	0,0021	0,0030	0,0024	0,0038	0,0019
Zr	0,0162	0,0232	0,0220	0,0147	0,0198	0,0221	0,0206	0,0230	0,0213
Nb	0,0018	0,0021	0,0022	0,0014	0,0017	0,0020	0,0019	0,0021	0,0018

Mo	0,0014	0,0020	0,0022	0,0013	0,0018	0,0020	0,0015	0,0019	0,0011
Sn	0,0000	0,0000	0,0000	0,0123	0,0000	0,0035	0,0176	0,0033	0,0201
Sb	0,2273	0,1377	0,4610	1,3995	0,6346	1,1943	2,0604	0,6892	2,4564
Ba	0,0310	0,0000	0,0000	0,0000	0,0346	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ta	0,0000	0,0000	0,0014	0,0000	0,0010	0,0000	0,0000	0,0014	0,0000
W	0,0000	0,0000	0,0007	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Hg	0,0000	0,0000	0,0000	0,0038	0,0000	0,0000	0,0049	0,0000	0,0042
Pb	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0432
U	0,0000	0,0005	0,0004	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Amostra (g/kg)	B1	B2	B3
K	1,7139	0,0000	2,2482
Ca	1,1246	0,0000	1,1997
Sc	0,0000	0,0000	0,0000
Ti	0,3640	0,3693	0,3019
Mn	0,0000	0,0227	0,0000
Fe	5,4538	4,5879	4,1739
Cu	0,0000	0,0006	0,0000
Zn	0,0014	0,0021	0,0021
As	0,0464	0,2331	0,1863
Rb	0,0130	0,0128	0,0102
Sr	0,0052	0,0034	0,0031
Y	0,0028	0,0012	0,0065
Zr	0,0211	0,0150	0,0130
Nb	0,0020	0,0017	0,0018
Mo	0,0018	0,0014	0,0015
Sn	0,0238	0,0000	0,0211
Sb	2,7204	0,1952	2,3855
Pb	0,0308	0,0000	0,0000
U	0,0000	0,0004	0,0000

Amostra (g/kg)	C1	C2	C3
K	0,8578	0,7821	1,2234
Ca	0,4043	0,0603	0,3463
Ti	0,3228	0,5014	0,3605
Mn	0	0,0064	0,0129
Fe	3,6777	2,9149	3,7076
Co	0	0,0017	0
Ni	0,0006	0,0025	0
Cu	0,001	0,002	0,0021

Zn	0,0014	0,0028	0,0048
As	0,1144	0,0541	0,1291
Rb	0,006	0,0119	0,0084
Sr	0,0027	0,0065	0,0032
Y	0,0022	0,0027	0,0027
Zr	0,0162	0,0233	0,0178
Nb	0,0018	0,0021	0,0017
Mo	0,0023	0,002	0,0015
Sn	0,0123	0	0,0027
Sb	1,1066	0,2305	0,7553
Ta	0	0,003	0
W	0	0,0008	0
Hg	0,0061	0	0,0154

Amostra (g/kg)	D1	D2
K	0	1,2209
Ca	0	0,7268
Ti	0,2426	0,3417
Mn	0	0,0081
Fe	2,9816	2,8192
Ni	0,0012	0,0013
Cu	0,0004	0,0016
Zn	0,0015	0,0036
As	0,274	0,2236
Rb	0,0075	0,0069
Sr	0,0024	0,004
Y	0,0011	0,0016
Zr	0,0107	0,0165
Nb	0,0015	0,0017
Mo	0,0017	0,0024
Sn	0	0,0024
Sb	0,4786	0,7555
Ta	0,0013	0
W	0,0012	0
Hg	0,0017	0,0055

Amostra (g/kg)	E1	E2	E3
K	0,9305	1,0484	0,3259
Ca	0,3095	0,9951	0,1154

Ti	0,2807	0,177	0,3061
Mn	0,0767	0	0
Fe	2,3193	1,8104	2,3949
Ni	0,001	0	0
Cu	0,0007	0,0018	0
Zn	0,0056	0,0034	0,001
As	0,1363	0,0676	0,1397
Rb	0,0053	0,0069	0,0066
Sr	0,0024	0,0027	0,0034
Y	0,002	0,0005	0,0022
Zr	0,0134	0,0118	0,0205
Nb	0,0012	0,0005	0,0016
Mo	0,0014	0,0006	0,0018
Sn	0,0063	0,0152	0,0139
Sb	0,6373	2,5028	1,5036
Hg	0,0056	0	0,0032
Pb	0	0,0677	0,0229

Amostras (g/kg)	F1	F2	F3	F4	F5
K	0	0	0	0	0,3497
Ca	0	0	0	0	0,1638
Ti	0,2159	0,3734	0,2887	0,3831	0,4074
Mn	0,0246	0,0075	0,0156	0	0
Fe	4,0117	5,1471	5,579	3,8045	5,2061
Ni	0,0011	0	0	0	0
Cu	0,0019	0,0004	0,0013	0	0,0028
Zn	0,0051	0,0025	0,0032	0,0013	0,0073
As	0,0487	0,1167	0,0375	0,0181	0,0687
Rb	0,0094	0,0152	0,0125	0,0101	0,0142
Sr	0,0033	0,0045	0,0041	0,0044	0,0054
Y	0,0014	0,002	0,002	0,0023	0,0027
Zr	0,0118	0,0167	0,0169	0,0212	0,0217
Nb	0,0007	0,0019	0,0018	0,0019	0,002
Mo	0,001	0,002	0,0019	0,0015	0,0016
Sn	0,0022	0	0,0032	0	0,0141
Sb	0,488	0,3991	0,562	0,1313	1,8124
Ta	0	0,0014	0,001	0	0
Pb	0	0	0	0	0,0517
U	0	0,0005	0	0	0

Amostras (g/kg)	G0	G1
K	0,0000	0,7083
Ca	0,0000	0,2160
Ti	0,4173	0,2498
Mn	0,0039	0,0321
Fe	4,8581	7,8345
Ni	0,0000	0,0010
Cu	0,0000	0,0043
Zn	0,0028	0,0076
As	0,0593	0,0376
Rb	0,0142	0,0120
Sr	0,0044	0,0052
Y	0,0025	0,0017
Zr	0,0188	0,0156
Nb	0,0021	0,0017
Mo	0,0019	0,0013
Sn	0,0062	0,0000
Sb	1,0313	0,2726
Pb	0,0272	0,0000

Amostras (g/kg)	H1	H2	H3	H4
K	0,3434	0,0000	0,0000	0,0000
Ca	0,1035	0,0000	0,0000	0,0000
Ti	0,4113	0,3722	0,3147	0,4196
Mn	0,0415	0,0174	0,0064	0,0031
Fe	4,7491	4,7449	4,2090	3,8130
Ni	0,0009	0,0000	0,0000	0,0000
Cu	0,0021	0,0008	0,0000	0,0007
Zn	0,0039	0,0025	0,0033	0,0027
As	0,0673	0,0346	0,0405	0,0119
Rb	0,0118	0,0109	0,0134	0,0075
Sr	0,0249	0,0036	0,0041	0,0031
Y	0,0032	0,0021	0,0028	0,0022
Zr	0,0206	0,0186	0,0171	0,0198
Nb	0,0021	0,0017	0,0019	0,0017
Mo	0,0021	0,0016	0,0012	0,0015
Sn	0,0000	0,0029	0,0025	0,0000
Sb	0,5229	0,1754	0,4638	0,0916
Ta	0,0000	0,0000	0,0000	0,0011

U | 0,0000 0,0000 0,0000 0,0004

ANEXO C: Comparação entre a concentração de elementos das amostras e os limites estabelecidos pela APA.

Comparação entre os resultados obtidos nos solos de diferentes granulometrias e os valores limite estabelecidos pela APA.

Amostras de solo	Fe (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	As (mg/kg)	Sb (mg/kg)	Pb (mg/kg)
A4	49680	14	44	3410	13995	0
A5	49813	13	36	2300	6346	0
A7	33662	0	10	3430	20604	0
A8	51884	11	39	1899	6892	0
B2	45879	6	21	2331	1952	0
C3	37076	21	48	1291	7553	0
D1	ND	4	15	2740	4786	0
D2	ND	16	36	2236	7555	0
E1	23193	7	56	1363	6373	0
F3	55790	13	32	375	5620	0
F5	52061	28	73	687	18124	0
G1	78345	43	76	376	2726	0
H1	47491	21	39	673	5229	0
Valor limite estabelecido pela APA		(180)140	340	11	7,5	45

Comparação entre os resultados obtidos no infra dos solos de (granulometria < 0.075 mm) e os valores limite estabelecidos pela APA.

Amostras de solo	Fe (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	As (mg/kg)	Sb (mg/kg)	Pb (mg/kg)
A4	66916	30	53	5310	19577	0
A5	56356	10	33	2565	7653	0
A7	41324	5	9	4661	30242	0
A8	61558	5	40	2895	13342	0
B2	73714	36	65	2472	11354	0
C3	46910	33	65	2085	16921	0
D1	42017	0	11	4247	6936	0
D2	28954	6	32	2452	10967	0
E1	36842	22	147	3004	15732	479
F3	63314	25	49	561	16008	285
F5	42207	16	36	645	16790	519

G1	170474	125	219	2159	16822	300
H1	54042	30	49	991	11506	0
Valor limite estabelecido pela APA	(180)140	340	11	7,5	45	

ANEXO D: Parâmetros físicos medidos ao longo dos ensaios de lixiviação natural.

Amostra	STD (mg/L)						
	H₂O	1 h	3 h	12 h	24h	48 h	72 h
A4	4	135	160	201	221	263	256
A5	4	57	67	79	87	96	93
A7	4	112	116	132	138	151	152
A8	2	42	52	62	76	84	92
B2	2	56	96	128	137	164	187
C3	3	64	69	78	84	75	80
D1	3	188	212	228	239	240	252
D2	4	51	58	71	83	96	104
E1	4	88	95	110	121	141	95
F3	4	140	155	183	216	255	273
F5	4	148	161	181	194	216	237
G1	20	171	209	222	226	292	168
H1	3	122	104	183	183	157	165

Amostra	Condutividade elétrica (µs/cm)						
	H₂O	1h	3h	12h	24h	48h	72h
A4	4,5	136	163,3	203	223	266	260
A5	4,4	55	67,2	80	87,1	99,5	92,9
A7	3,9	110,7	116,5	134,6	139,9	154,2	153,3
A8	1,9	43,7	52,6	61,3	76,8	85,3	93,2
B2	1,9	57,6	96,6	130,1	139	166,9	191,5
C3	3,7	64,3	69,8	79,3	86,1	76,4	81,3
D1	3,2	184,5	209	235	227	245	251
D2	4,1	52,7	59,2	73,8	85,8	97,6	106,5
E1	4,2	90,2	102,9	112,1	125,3	141,2	100
F3	4,1	140,1	158,2	186,7	220	261	278
F5	4,4	150,3	163,9	183,2	198,8	220	241
G1	21,5	173,3	208	226	235	297	151,5
H1	3,6	127,7	107,1	186,8	186,8	161	169,6

Amostra	O₂ dissolvido (mg/L)						
	H₂O	1h	3h	12h	24h	48h	72h
A4	5,51	5,99	5,82	5,73	5,46	5,26	4,34
A5	5,39	5,8	6,09	5,93	5,75	5,55	2,83

A7	4,99	5,41	5,09	5,34	5,17	4,86	4,31
A8	5,11	5,36	5,38	5,14	5,74	5,42	4,08
B2	5,11	5,69	5,74	5,57	5,42	4,86	4,01
C3	4,91	4,86	5,14	4,93	4,47	5,29	4,5
D1	4,41	4,5	4,64	4,75	6,47	6,49	4,22
D2	6,69	4,89	4,75	4,76	5,21	4,66	4,3
E1	6,56	4,82	4,67	4,72	4,81	5,45	4,41
F3	4,63	4,71	4,45	4,51	4,49	4,63	4,2
F5	6,7	5,17	4,4	4,37	4,44	4,31	4,11
G1	6,7	4,92	4,54	4,47	4,78	4,2	3,85
H1	4,53	4,35	4,6	4,34	4,34	4,2	3,56

Amostra	Saturação (%)						
	H2O	1h	3h	12h	24h	48h	72h
A4	61,9	68,8	67,5	67,5	64,6	57,8	50
A5	62,6	65,9	72,2	68,8	68	61,6	32
A7	57,5	62,2	58,5	61,7	60,4	59,5	50,1
A8	58,4	57,3	63,7	58,4	63,9	59,6	46,1
B2	58,4	63,7	65,1	64,2	62,2	57,3	44,9
C3	62,6	59,4	61,3	59,4	54,7	62,6	54,3
D1	53,3	56,9	56,9	55,2	75,7	69	51,8
D2	85,1	59,7	57,5	58,1	60,6	57,9	53,1
E1	75,2	58,9	55,8	57,8	57,3	68,3	53,6
F3	58,3	57,2	53	55,1	52,7	56,5	49,3
F5	81,7	62,3	52,6	53,6	51,1	53,1	48,7
G1	79,3	59,3	54,4	54,2	62,7	51,2	46,1
H1	54,3	51,7	55	49,8	49,8	51,2	41,7

Amostra	Pressão Parcial (mbar)						
	H2O	1h	3h	12h	24h	48h	72h
A4	128,8	139	136,7	135,5	129,3	121,4	98,5
A5	131,1	130,7	144	138,4	136,4	119,2	65,4
A7	118,4	127	120,3	129,1	122	123,9	102,3
A8	120,5	117,5	131,6	121,7	131,5	121,5	91,8
B2	120,5	130,8	133,7	132,4	128,5	118,8	98,1
C3	125,4	120,8	125,7	121,5	113,7	130	111,8
D1	108,5	111,2	116,4	109,5	151,3	157,6	105,5
D2	172,1	121,9	115,7	119,6	124,7	117,3	108,6

E1	153,3	120,7	115,1	115,4	115,2	133,6	110,5
F3	119,4	119,5	107,6	112,4	106,8	115,5	101,3
F5	166,2	127,7	106,6	110,2	104,8	108,8	99,5
G1	152,6	122,2	110,6	110,8	129,2	104,7	94,2
H1	111,1	105,8	109,7	101,4	101,4	104	84,2

Amostra	pH						
	H2O	1h	3h	12h	24h	48h	72h
A4	7,638	4,14	4,035	4,086	4,176	4,201	4,51
A5	7	4,307	4,265	4,312	4,443	4,269	4,53
A7	7,013	4,046	4,052	4,124	4,142	4,143	4,32
A8	7,487	4,891	4,79	4,644	4,697	4,653	4,634
B2	7,487	4,421	4,448	4,529	4,521	4,863	4,835
C3	7,256	4,578	4,574	4,747	4,69	4,918	4,912
D1	6,847	3,754	3,777	3,731	3,574	3,513	3,561
D2	6,024	6,626	6,85	7,035	7,076	7,323	7,749
E1	6,809	5,448	5,52	5,447	5,602	5,666	6,066
F3	6,123	4,056	4,129	4,513	4,645	4,76	4,98
F5	6,327	3,957	4,036	3,889	4,01	3,974	4,056
G1	7,171	3,9	3,828	3,93	4,103	4,313	4,285
H1	6,272	4,525	4,538	4,495	4,495	4,812	4,796