UNIVERSIDADE DO PORTO

FACULDADE DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MINAS E GEOAMBIENTE

LEVANTAMENTO DO ESTADO DE CONTAMINAÇÃO DA BARRAGEM DE LAMAS E ESCOMBREIRA DA MINA DA PANASQUEIRA

SÍLVIA MARIA PINTO BORGES ANTUNES

Dissertação apresentada na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Minas e GeoAmbiente

Orientadora: Professora Doutora Aurora Futuro Silva

Porto, 2010

Aos meus Pais, Joaquim e Alice

"The great liability of the engineer compared to men of other professions is that his works are out in the open where all can see them. His acts, step by step, are in hard substance. He cannot bury his mistakes in the grave like the doctors. He cannot argue them into thin air or blame the judge like the lawyers. He cannot, like the architects, cover his failures with trees and vines. He cannot, like the politicians, screen his sortcomings by blaming his opponents and hope the people will forget. The engineer simply cannot deny he did it. If his works do not work, he is damned."

Herbert Hoover, Opening Quote of *Chapter 5, Introduction to Aeronautics: A Design Perspective* by *Steven Brandt et al.*

AGRADECIMENTOS

À Professora Dr.ª Aurora Futuro Silva pela orientação e paciência.

A todos os Professores do Departamento de Minas da Faculdade de Engenharia de Minas e GeoAmbiente pela inspiração, ajuda e paciência durante 7 longos, mas bem vividos, anos de curso.

À Investigadora Auxiliar Dr.ª Adelaide Ferreira, pelas análises de especiação do arsénio.

Ao Sr. Francisco, funcionário da ETA, pela disponibilidade que sempre demonstrou.

Ao Nuno Silva, sempre pronto para ir comigo ao Fundão recolher amostras. Obrigada pela tua ajuda, mesmo tendo que fazer a tua tese, estiveste sempre disponível para me ajudar. Sem ti não fazia esta tese!

Aos meus pais, Joaquim e Alice, a quem devo tudo o que sou hoje. Não há palavras para descrever o quanto vos amo e como estou grata. Sem vocês não tinha um tecto para dormir, roupa no corpo, uma educação, alguns luxos, mas mais do que isso, não teria amor, valores, carácter e ambição. Obrigada por serem quem são, e por tudo que fizeram e ainda fazem por mim, e só espero um dia ter a honra de transmitir tudo aquilo o que ensinam.

Aos meus avós Manuel e Alice, pelo carinho que sempre mostraram pela neta.

À minha tia Alzira, uma segunda mãe, e à Catarina, uma irmã emprestada, que desde o tempo em que eu andava de fraldas me amam incondicionalmente.

À minha tia Rosa que, mesmo longe, nunca se esquece de mim.

À Joana Carvalho, grande amiga e companheira nestes últimos anos. Juntas já passamos momentos incríveis. Obrigada pela paciência, pela atenção, pelo carinho, pelos desabafos e rabugices, por longos meses de tese, e sobretudo por me aturares diariamente.

À Eng.ª Joana Sousa, uma grande amiga, pelos melhores e piores momentos que passamos juntas nesta faculdade. Obrigada pelas longas conversas, muitos cafés, lágrimas e gargalhadas mas sobretudo pela amizade, carinho e atenção que sempre demonstraste.

Ao Alberto, o meu “padrinho”, a pessoa mais corajosa que conheço. Um dia dou a volta ao mundo e vou ter contigo!

A todos que, de uma maneira ou de outra, entraram e/ou saíram da minha vida e que me marcaram. Obrigado por fazerem de mim uma pessoa melhor.

O meu muito obrigado a todos.

RESUMO

A Mina da Panasqueira, um dos maiores centros mineiros produtores de volfrâmio de Portugal e da Europa, está em laboração há mais de cem anos e é uma grande fonte de preocupação ambiental, no concelho do Fundão. A sua exploração produz, desde o início da laboração, dezenas de milhões de m^3 de resíduos acumulados à superfície, nas escombreiras, e milhões de litros de águas residuais da lavaria, nas Barragens de Lamas. Esta exploração põe em risco não só as aldeias vizinhas de São Francisco de Assis, da Barroca Grande e Dornelas do Zêzere, mas também a própria qualidade da água do Rio Zêzere.

A Escombreira Nova, na aldeia da Barroca Grande, suporta várias Barragens de Lamas e uma estação de tratamento de águas também nova, a ETA da Salgueira, que por estar subdimensionada, lança muitas vezes os efluentes drenados da Mina e da Lavaria Nova directamente para a Ribeira de Bodelhão, que conflui no Rio Zêzere. Por sua vez, a Escombreira Antiga, no Cabeço do Pião, abandonada há muitos anos, encontra-se em muito mau estado conservação quando comparada com a Escombreira Nova. Possui pouca vegetação e por isso tem taludes pouco estáveis que originam frequentemente derrocadas de escombro no Rio Zêzere, que a contorna. A Estação de Tratamento de Águas Antiga, também no Cabeço do Pião, trata os caudais gerados por águas de infiltração e pluviosidade carregadas com sulfuretos metálicos oxidados vindos da Barragem de Lamas Antiga até à base da Escombreira Antiga. Esta ETA apresenta-se também em muito mau estado de conservação, estando, por isso, por vezes inoperacional, e, os caudais que deveria tratar são enviados directamente para o Rio Zêzere

O estado de degradação quer da Escombreira Antiga, quer da Barragem de Lamas e da ETA, no Cabeço do Pião originou este trabalho que tem como principal objectivo a análise das águas superficiais do Rio Zêzere, em vários locais do seu curso, bem como o solo residual da Barragem de Lamas, da base da escombreira e dos sedimentos na margem do Rio Zêzere ao longo desta.

Com este trabalho foi possível concluir que a Barragem de Lamas possui, como seria de esperar, um solo residual com concentrações muito elevadas em arsénio, cobre, estanho e zinco que resultam da exploração da mineralização. A concentração destes metais diminui em direcção à base da Escombreira e no areal junto ao Rio Zêzere. Apesar de algumas drenagens ácidas na base Escombreira não serem bombeadas para a ETA e irem para o Rio Zêzere directamente, este apresenta águas que cumprem com os objectivos ambientais de qualidade mínima das águas superficiais estabelecidos pela Legislação Portuguesa.

PALAVRAS-CHAVE: Mina da Panasqueira, Escombreira, Barragem de Lamas, contaminação, volfrâmio, metais pesados, águas superficiais, pH, oxigénio dissolvido, condutividade, arsénio.

ABSTRACT

The *Panasqueira* mining complex is one of the biggest mining producing centers of wolfram ore in Portugal and also in Europe. Its production is ongoing for over one hundred years and it's a major source of environmental concern in the town of *Fundão*. Since the beginning of the exploration it has produced dozens of millions of m^3 of tailings accumulated on tailings impoundments, and millions of litters of residual water in tailing dams. This exploration is risking not also the neighbor villages of *São Francisco de Assis*, *Barroca Grande* and Dornelas do Zêzere but also the quality of the *Zêzere* River water.

The new Tailing Impoundment in *Barroca Grande* has several Tailing Dams and also a new Water Treatment Plant, the Salgueira WTP. This WTP is undersized so many of the residual water goes directly to the *Bodelhão Riverside* without treatment and therefore to the *Zêzere* River. The Old Tailing Impoundment in *Cabeço do Pião* has been abandoned for many years and it's very degraded when compared to the one in *Barroca Grande*. It has almost no vegetation and because of that its slopes have poor stability and debris often fall to the nearby *Zêzere* River. The Old Water Treatment Plant in *Cabeço do Pião* treats only the residual water with oxidized metal sulphides from infiltration and rainfall water that comes from the Tailings Dam to the base of the Tailings Impoundment. This WTP is also in a very bad shape with constant malfunctions that stop the treatment leading the residual untreated water directly to the *Zêzere* River.

Giving the state of degradation of the Tailings Impoundment, the Tailings Dams, and the WTP in *Cabeço do Pião*, this works has as a main focus the study and analyses of the superficial waters of the *Zêzere* River on several places, and also the study and analyses of the residual soil of the Tailings Dam, the soil on the base of the Tailings Impoundment and also the sediments on the margin of the *Zêzere* River.

With this work it was possible to conclude that the Tailings Dam possesses a residual soil with very high concentration of metals such as arsenic, copper, tin and zinc, consistent with the mineralization. This concentration decreases from the Tailings Dam to the bases of the Impoundment and from this to the margin of the *Zêzere* River. Despite the fact that there are acid mining drainages flowing directly to the River and not the WTP, its analyses has proved that they are complying with the environmental objectives of minimum quality, imposed by the Portuguese Legislation, for superficial waters.

SÍMBOLOGIA

O_2 – Oxigénio Molecular

W – Tungsténio ou Volfrâmio

WO_3 – Trióxido de Tungsténio

$CaWO_4$ – Tungstato de Cálcio designado por Scheelite

$(Fe,Mn)WO_4$ – Tungstato de Ferro/Manganês designado por Volframite

WC – Carboneto de Tungsténio

$Cu_2(CO_3)(OH_2)$ – Hidróxido de Cobre Carbonatado, mineral designado por Malaquite

$Cu_3(CO_3)_2(OH_2)$ – Hidróxido de Cobre Carbonatado, mineral designado por Azurite

Cu_5FeS_4 – Sulfureto de Cobre e Ferro, mineral designado por Bornite

Cu_2O – Oxido de Cobre, mineral designado por Cuprite

CuS – Sulfureto de Cobre, mineral designado por Covelite

Cu_2S – Sulfureto de Cobre, mineral designado por Calcocite

$CuFeS_2$ – Sulfureto de Cobre e Ferro, mineral designado por Calcopirite

$Cu(OH)_2$ – Hidróxido de Cobre

$CuCO_3.Cu(OH)_2$ – Hidroxicarbonato de Cobre

$CuCO_3$ – Carbonato de Cobre

$Cu(OH)^+$ - Hidróxido de Cobre

$Cu(OH)_3^-$ - Hidróxido de Cobre

Cu^0 – forma metálica de Cobre

Cu^{1+} - ião univalente de Cobre

Cu^{2+} - ião bivalente de Cobre

Cu^{3+} – ião trivalente de Cobre

CO_2 – Dióxido de Carbono

H_2O – Água

OH- - Hidróxido

CO_3^{2-} - Ião Carbonato

SO_4^{2-} - Ião Sulfato

ZnS – Sulfureto de Zinco, mineral designado como Blenda ou Esfalerite

$ZnCO_3$ – Carbonato de Zinco, mineral designado por Smithsonite

$Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$ – Silicato de Zinco, mineral designado por Hemimorfite

$(Fe,Mn,Zn)^{2+}(Fe,Mn)^{3+}{}_2O_4$ – Óxido de Zinco, mineral designado como Franklinite

$Zn(OH)^+$ – Hidróxido de Zinco

$Zn(HCO_3)^+$ – Hidroxicarbonato de Zinco

$ZnCO_3^0$ – Carbonato de Zinco

SnO_2 – Óxido de Estanho, mineral designado por Cassiterite

Zn^{2+} – ião bivalente de Zinco

As^{-3} – Arsino

As^{0} – ião elementar de Arsénio

As^{3+} ou As(III) – Arsenito

As^{5+} ou As(V) – Arsenato

FeAsS – Sulfureto de Arsénio e Ferro, mineral designado por Arsenopirite

AsS – Sulfureto de Arsénio, mineral designado por Realgar

As_2S_3 – Sulfureto de Arsénio, mineral designado por Ouropigmento

AsO_2^- – Óxido de Arsénio

AsO_4^{3-} – Óxido de Arsénio

$HAsO_4^{2-}$ – Hidróxido de Arsénio

$H_2AsO_3^-$ – Hidróxido de Arsénio

NNE – direcção norte-nordeste

ENE – direcção este-nordeste

NW – Noroeste

SE – Sudeste

ETA – Estação de Tratamento de Água

EPA – *Environmental Protection Agency*

Eh – Potencial de Oxidação-Redução ou Potencial Redox

σ – Condutividade

EUA – Estados Unidos da América

DL – Decreto-Lei

CCA – Arsenato de Cobre Cromatado

FeS_2 – Sulfureto de Ferro, mineral designado por Pirite

TDS – Sólidos Totais Dissolvidos

DPHE - *U.S. Department of Public Health Engineering*

USGS – *United States Geological Survey*

WHO ou OMS – *World Health Organization*

Ag – Prata

As – Arsénio

Ba – Bário

Ca – Cálcio

Cd –Cádmio

Cl – Cloro

Co – Cobalto

Cr – Crómio

Cu – Cobre

Fe –Ferro

Hg –Mercúrio

I – Iodo

K – Potássio

Mn – Manganês

Mo – Molibdénio

Ni – Níquel

P – Fósforo

Pb – Chumbo

Rb – Rubídio

S – Enxofre

Sb – Antimónio

Se – Selénio

Sn – Estanho

Sr – Estrôncio

Ti – Titânio

Zn – Zinco

Zr – Zircónio

UNIDADES

t – tonelada

Mt – Megatolenada

t/h – tonelada por hora

m^3/h – metro cúbico por hora

mtu – *Metric Ton Unit* (1 mtu contém 10 kg de WO_3)

mg/L – miligrama por litro

µg/L – micrograma por litro

ppm – partes por milhão

ppb – partes por bilião

µS/cm – microSiemens por centímetro

mV – miliVolts

º C – graus Celcius

hPa – hectopascal

mm – milímetro

mg/kg – miligrama por quilograma

km – quilómetros

ÍNDICE DE CAPÍTULOS

CAPÍTULO I 1
ANÁLISE DO LOCAL EM ESTUDO 1
1. Minas da Panasqueira 3
1.1. Localização Geográfica 3
1.2. Enquadramento Histórico 3
1.3. Enquadramento Socio-Económico 6
1.4. Objectivos da Exploração 6
1.5. Produção, Reservas e Aplicações 7
1.6. Geologia 9
1.7. Mineralogia 12
1.8. Extracção e Concentração 15
CAPÍTULO II 21
AVALIAÇÃO AMBIENTAL 21
1. Principais Focos de Contaminação 23
2. Estudo dos Contaminantes 27
2.1. Cobre 28
2.2. Estanho 30
2.3. Zinco 31
2.4. Arsénio 33
2.4.1. Caracterização 33
2.4.2. Principais Fontes 34
2.4.3. Produção e Aplicações 36
2.4.4. Implicações para a Saúde 37
CAPÍTULO III 41
AMOSTRAGEM 41
1. Materiais e Métodos 43
2. Selecção dos Locais de Amostragem 50
2.1. Estação de Tratamento de Água 52
2.2. Barragem de Lamas 54
2.3. Base da Escombreira 56
2.4. Margens do Rio Zêzere 62
2.5. Água 64

CAPÍTULO IV 69
APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS 69
1. Apresentação e Discussão de Resultados 71
1.1. Águas 71
1.1.1. pH, Oxigénio Dissolvido e Condutividade 72
1.1.2. Especiação do Arsénio 93
1.1.3. Enquadramento Legal 100
1.2. Solos Residuais 103
1.2.1. Barragem de Lamas 104
1.2.2. Base da Escombreira 115
1.2.3. Margem do Rio Zêzere 117
1.2.4. Enquadramento Legal 120
CONCLUSÕES 125
BIBLIOGRAFIA 131
ANEXOS 139
ANEXO 1 141
ANEXO 2 153

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1. Localização da Mina da Panasqueira (Valente *et al.*, 2008) 3
Fig. 2. Mapa do Norte e Centro de Portugal subdividido em Unidades Geológicas onde estão representados os depósitos e jazigos de W-Sn (Gaspar, 2007). 7
Fig. 3. Principais aplicações do Volfrâmio (fonte: geologia.aroucanet.com). 8
Fig. 4. Filão mineralizado sub-horizontal da Mina da Panasqueira composto por Volframite, Cassiterite e Quartzo, encaixado em xisto (Cavey *et al.*, 2006). 9
Fig. 5. Secção geológica esquemática dos vários sectores da Mina da Panasqueira (Gaspar, 2007). 10
Fig. 6. Corte geológico da mineralização, onde é possível observar a intrusão granítica, o greisen e os xistos mosqueados e não mosqueados (Thadeu, 1973). 11
Fig. 7. Amostra de Volfrâmio da Panasqueira (fonte: geologia.aroucanet.com) 12
Fig. 8. Terminação em rabo de enguia dos filões mineralizados sub-horizontais. 13
Fig. 9. Esquema de exploração subterrânea em três fases do método das Câmaras e Pilares (adaptado de Dinis da Gama *et al.*,2002) 16
Fig. 10. Corte geológico que evidencia as zonas de exploração do jazigo da mina da Panasqueira (adaptado de Dinis da Gama *et al.*,2002) 17
Fig. 11. Diagrama geral de tratamento da Lavaria Nova da Mina da Panasqueira, em que estão representadas as suas operações principais: 1-Fragmentação Prévia, 2-Desengrosso a Calibres Graúdos, 3-Fragmentação Principal, 4-Circuito das Areias, 5-Circuito das Lamas, 6-Concentração Final e 7-Circuito do Cobre (adaptado de Martins, 2009). 18
Fig. 12. Fragmentador Primário de Maxilas, ainda no interior da mina. 19
Fig. 13. Imagem recolhida no *Google Earth*® que destaca a azul a Ribeira do Bodelhão, a Ribeira de Porsim e o Rio Zêzere, a amarelo as instalações antigas e a laranja as instalações novas da mina. 23
Fig. 14. Vista da Escombreira Nova, na aldeia da Barroca Grande, a partir da Aldeia de São Francisco de Assis. 24
Fig. 15. Vista de uma das Barragens de Lamas Nova, em cima da Escombreira Nova, na aldeia da Barroca Grande. 24
Fig. 16. Vista da Escombreira Antiga, no Cabeço do Pião. 25
Fig. 17. Vista da Barragem de Lamas Antiga, em cima da Escombreira Antiga, no Cabeço do Pião. 25
Fig. 18. Amostra de Calcopirite, com Moscovite, Apatite e Siderite das Minas da Panasqueira (fonte: n&n minerals). 28
Fig. 19. Amostra de Cassiterite da Mina da Panasqueira (fonte: n&n minerals). 35
Fig. 20. Amostra de Blenda, com Arsenopirite, Volframite e Calcite (fonte: n&n minerals). 30
Fig. 21. Amostra de Arsenopirite da Mina da Panasqueira (fonte: n&n minerals). 32
Fig. 22. Lesões causada pela ingestão de água contaminada com arsénio no Bangladesh (Correia, 2008). 34
Fig. 23. Sondas usadas na amostragem para mediação do pH e oxigénio dissolvido. 43
Fig. 24. Analisador Portátil de Fluorescência por Raios X usado na amostragem para leitura das concentrações dos elementos no solo. 43
Fig. 25. Condutivímetro usado no laboratório. 44
Fig. 26. Esquema que sintetiza o processo de Fluorescência. A esquerda, são emitidos os fotões primários de Raios X de elevada energia que destabilizam o átomo

transformando-o em ião, por remoção de um electrão da orbital interior K. À direita, o electrão presente na orbital L migra para a orbital K no sentido de repor a estabilidade da molécula, libertando subsequentemente fotões secundários captados pelo Espectrómetro/Detector (fonte: www.innovx.com). 45
Fig. 27. Representação dos três componentes principais do Analisador Portátil de Fluorescência por Raios X: a Fonte de Excitação, o Espectrómetro/Detector e o Sistema de Recolha/Processamento de Dados que envia para o PDA a informação obtida (fonte: www.innovx.com). 47
Fig. 28. Modelo um Analisador Portátil de Fluorescência por Raios X com PDA incorporado, e descrição dos seus componentes (fonte: www.innovx.com). 47
Fig. 29. Tabela Periódia em que estão representados os Limites Mínimos de Detecçãodo Analisador Portátil de Fluorescência de Raios X para cada elemento (fonte: www.innovx.com) 49
Fig. 30. Imagem retirada do *Google Earth®* em que se destaca a amarelo a Escombreira/Barragem de Lamas, a Lavaria antiga e a ETA, no Cabeço do Pião, e a azul o Rio Zêzere, a Ribeira do Bodelhão e a Ribeira de Porsim. 50
Fig. 31. Imagem recolhida no *Google Earth®* que destaca a verde o local de recolha das amostras A1 e A2, a vermelho a ETA, a amarelo a Lavaria Antiga e a azul o Rio Zêzere e Ribeira de Bodelhão. 52
Fig. 32. Estação de Tratamento de Aguas (ETA). 53
Fig. 33. Local de recolha e tratamento das águas. 53
Fig. 34. Introdução da cal no processo de tratamento. 53
Fig. 35. Imagem recolhida do *Google Earth®* em que se destaca a laranja a área de amostragem BL na Barragem de Lamas, a verde a amostra em A3 e ainda a azul o Rio Zêzere. 54
Fig. 36. Leituras das concentrações no solo da Barragem de Lamas. 55
Fig. 37. Amostragem do ponto A3 na Barragem de Lamas. 55
Fig. 38. Imagem retirada do *Google Earth®* a norte na base da Escombreira, em que é visível a verde os locais de amostragem de residuo, BE11 e BE11(2), a rosa a amostragem em A4, a vermelho a ETA, a amarelo a Lavaria Antiga e a azul o Rio Zêzere e a Ribeira do Bodelhão. 56
Fig. 39. Imagem do norte da base da Escombreira, em que é visível a poça onde foi amostrado o ponto A4. 57
Fig. 40. Imagem do norte da base da Escombreira, no terraço onde foram amostrados os pontos BE11 a BE11(2). 57
Fig. 41. Imagem recolhida no *Google Earth®* a sul na base da Escombreira antiga, em que se destaca a azul o Rio Zêzere, a verde locais de amostragem de solo residual, BE, a vermelho as amostras de água e, a amarelo a Estação de Bombagem. 58
Fig. 42. Amostragem a sul na base da Escombreira junto a BE5, em que é visível uma derrocada de material a recobrir o terraço. 59
Fig. 43. Tramo final da conduta superficial antes de entrar na Estação de Bombagem ao fundo, em que é visível uma derrocada recente de escombro a obstruir a conduta e a vermelho os locais de recolha de A7 e BE1*. 59
Fig. 44. Tramo final da conduta superficial antes de entrar na Estação de Bombagem recoberto por escombro de uma derrocada mais recente, em que é visível a amarelo o local onde se recolheu a amostra de água A7. 60

Fig. 45. Tramo final da conduta superficial antes de entrar na Estação de Bombagem ao fundo, em que visível o ponto onde se amostrou o solo BE1* em escombro que recobria a conduta, mas que foi manualmente retirado por funcionários da Beralt. 60
Fig. 46. Local de amostragem do ponto A8. 61
Fig. 47. Imagem retirada do Google Earth® a norte da Escombreira Antiga, em que é visível a laranja os pontos onde foram realizadas as amostras de solo BR9, BR9(2) e BR10, a amarelo a Lavaria Antiga e a ETA e a azul o Rio Zêzere e a Ribeira do Bodelhão. 62
Fig. 48. Imagem retirada do Google Earth® a sul da Escombreira Antiga, em que é visível a laranja os locais de amostragem de solo residual BR2 a BR6, CR1 e CR2 e a azul o Rio Zêzere. 63
Fig. 49. Amostragem do solo residual na margem junto ao Rio Zêzere entre os pontos BR 2 e BR 6. 63
Fig. 50. Imagem do Google Earth® em que pode observar a vermelho o local de amostragem de A9, a verde a ETA, Lavaria Antiga e Escombreira/Barragem Lamas Antiga e a azul o Rio Zêzere e Ribeira de Bodelhão 64
Fig. 51. Imagem retirada do Google Earth® em que estão representados a amarelo e rosa os locais de amostragem de água, a verde a ETA e Lavaria Antiga e a azul o Rio Zêzere, Ribeira do Bodelhão e Ribeira de Porsim. 65
Fig. 52. Amostragem nas águas do Rio Zêzere nos pontos A11 e A12. 65
Fig. 53. Imagem retirada do Google Earth® em que estão representados a amarelo os locais amostrados na parte sul da Escombreira, A13 a A19, e a azul o Rio Zêzere. 66
Fig. 54. Amostragem nas águas do Rio Zêzere nos pontos A13 a A19. 66
Fig. 55. Imagem do Google Earth® em que estão evidenciados a laranja os pontos de amostragem mais a jusante da Escombreira no Rio Zêzere, A20 a A21, e a azul o Rio Zêzere. 67
Fig. 56. Amostragem a jusante do Rio Zêzere onde foram amostrados os pontos A20 e A21. 67
Fig. 57. Solubilidade do oxigénio na água a várias temperaturas, para uma pressão atmosférica de 1 atm (Fonte: Fiorucci et al., 2005) 75
Fig. 58. Local de recolha da amostra de B1*, em que é visível uma derrocada recente de Escombro a tapar a conduta das águas. 85
Fig. 59. Vista do local de recolha de A7 para a Estação de Bombagem, em que é possível observar material de escombro que estava a tapar a conduta e posteriormente foi removido pelos funcionários da mina. 85
Fig. 60. Vista da conduta, antes do local de recolha de A5 e A6 na base da Escombreira com destaque a vermelho para os locais mais degradados. 86
Fig. 61. Amostragem no ponto A4. 86
Fig. 62. Amostragem no local A12, em que se destaca a vermelho as escorrências superficiais ácidas para o Rio Zêzere. 87
Fig. 63. Vista do terraço inferior a parte norte da base da Escombreira, em que está destacado a vermelho as drenagens ácidas e a sua acumulação. 87
Fig. 64. Amostragem do ponto A15, na parte sul da Escombreira, em que é possível observar vários sítios com precipitados de ferro e as drenagens ácidas a entrarem no Rio. 89
Fig. 65. Amostragem no local A21, a jusante do Rio, em que é visível a formação de espuma na água. 89

Fig. 66. Evolução gráfica das variáveis pH e Eh nos pontos amostrados na Ribeira de Porsim e ao longo do Rio Zêzere, dispostos de montante para jusante. 90
Fig. 67. Evolução gráfica das variáveis Concentração em Oxigénio Dissolvido e Percentagem de Saturação nos pontos amostrados na Ribeira de Porsim e ao longo do Rio Zêzere, dispostos de montante para jusante. 90
Fig. 68. Evolução gráfica das variáveis Condutividade e TDS nos pontos amostrados na Ribeira de Porsim e ao longo do Rio Zêzere, dispostos de montante para jusante. 91
Fig. 69. Diagrama Eh-pH para parte do sistema As-O-H, com a transição entre As(III) e As(V) destacada a vermelho (Fonte: Brookins, 1988). 93
Fig. 70. Espécies de Arsenato, As(V), predominantes na água em função do pH (Fonte: Wee, 2003). 94
Fig. 71. Espécies de Arsenato, As(III), predominantes na água em função do pH (Fonte: Wee, 2003). 94
Fig. 72. Diagrama Eh-pH para parte do sistema As-O-H, em que podem observar as características das amostras recolhidas numa poça de água estagnada na parte norte da base da Escombreira, A4, representada a amarelo e ainda as características das amostras recolhidas na conduta de superfície, em A5 e A6 a laranja e, em A7 e A8 a azul. (Fonte: Brookins, 1988). 96
Fig. 73. Amostragem do ponto A4 na base da parte norte da Escombreira. 97
Fig. 74. Diagrama Eh-pH para parte do sistema As-O-H, em que observa a evolução do tratamento da ETA, com A1 representado a amarelo, A2 a azul e A3 a verde (Fonte: Brookins, 1988). 98
Fig. 75. Diagrama Eh-pH para parte do sistema As-O-H, em que se podem observar as características das amostras de água recolhidas na Ribeira de Porsim (A9) a verde, na parte norte da base da Escombreira (A10 a A12) a roxo, na parte sul da base da Escombreira (A13 a A19) a azul, e ainda a jusante do Rio Zêzere, depois da Escombreira, representadas a amarelo (A20 e A21) (Fonte: Brookins, 1988). 99
Fig. 76. Evolução gráfica da variação da concentração total de arsénio nas águas amostradas na Ribeira de Porsim e ao longo do Rio Zêzere. 99
Fig. 77. Representação gráfica da composição média (em ppm) do resíduo presente na Barragem de Lamas. 106
Fig. 78. Modelos teóricos de Variogramas. 108
Fig. 79. Variogramas teóricos sem Efeito de Pepita, à esquerda, e com Efeito de Pepita, à direita (Fonte: Angelico, 2006). 109
Fig. 80. Representação gráfica do semivariograma com a curva do modelo esférico adoptado e a curva do variograma experimental, com os principais parâmetros que o caracterizam (Patamar, Alcance, Efeito de Pepita, etc.) para uma dada variável (fonte: adaptado de *Surfer*®) 109
Fig. 81. Semivariograma Esférico (com Patamar C=22000000, Efeito de Pepita C0=0 e Alcance a=23) da dispersão de Arsénio na Barragem de Lamas, ... 110
Fig. 82. Mapa bidimensional de dispersão da concentração de Arsénio (em ppm) na Barragem de Lamas. 111
Fig. 83. Semivariograma Esférico (com Patamar C=14000000, Alcance a=12 e Efeito de pepita C0=0) da dispersão de Cobre na Barragem de Lamas. 112
Fig. 84. Mapa bidimensional de dispersão de concentração de Cobre (em ppm) na Barragem de Lamas. 113
Fig. 85. Semivariograma Esférico (com Patamar C= 55000, Efeito de Pepita C0=0 e Alcance a=8) da dispersão de Estanho na Barragem de Lamas. 113

Fig. 86. Mapa bidimensional de dispersão da concentração de Estanho (em ppm) na Barragem de Lamas. 114
Fig. 87. Representação gráfica da composição média (em ppm) do resíduo presente na base da Escombreira..... 116
Fig. 88. Representação gráfica da composição média (em ppm) dos resíduos presentes nos sedimentos da margem do Rio Zêzere. 118
Fig. 89. Variação Total da Composição do Solo da Barragem de Lamas para a margem junto ao Rio Zêzere. 120

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Características principais da Volframite e Scheelite (Corrêa de Sá *et al.*, 1999). 3
Tabela 2. Grupos de minerais identificados na Mina da Panasqueira (Reis, 1971) 13
Tabela 3. Concentração de arsénio em alguns rios (Correia, 2008) 35
Tabela 4. Resumo de alguns dos usos do arsénio (*EPA, 2000b in Correia, 2008*). 36
Tabela 5. Relação entre a concentração de arsénio em águas de consumo e o risco de cancro que daí advém (Mondal *et al.*, 2006) 40
Tabela 6. Concentração de Oxigénio dissolvido de acordo com a temperatura da água (Fonte: Mardini *et al.*, 2000). 74
Tabela 7. Apresentação dos valores obtidos para o pH, Eh e Temperatura para os vários pontos amostrados nos locais de recolha de água. 77
Tabela 8. Apresentação dos valores obtidos para a Concentração em Oxigénio Dissolvido, Percentagem de Saturação, Temperatura e Pressão para os vários pontos amostrados nos locais de recolha de água. 78
Tabela 9. Apresentação dos valores obtidos para a Condutividade, Sólidos Totais Dissolvidos, Temperatura e Salinidade nos locais de recolha de água. 78
Tabela 10. Aplicação de alguns dos parâmetros estatísticos básicos na variável pH. 79
Tabela 11. Aplicação de alguns dos parâmetros estatísticos básicos na variável Eh. 79
Tabela 12. Aplicação de alguns dos parâmetros estatísticos básicos na variável Concentração em Oxigénio Dissolvido. 80
Tabela 13. Aplicação de alguns dos parâmetros estatísticos básicos na variável Percentagem de Saturação. 80
Tabela 14. Aplicação de alguns dos parâmetros estatísticos básicos na variável Condutividade. 81
Tabela 15. Aplicação de alguns dos parâmetros estatísticos básicos na variável Sólidos Totais Dissolvidos. 81
Tabela 16. Apresentação dos valores obtidos para o As(Total), As(III) e As(V) nos cinco locais de recolha de água, ... 95
Tabela 17. Apresentação dos valores obtidos para o pH e Eh (ou pH médio e Eh médio), nos cinco locais de recolha de água. 96
Tabela 18. Variação do pH, Sólidos Totais Dissolvidos e Concentração em Arsénio Total das descargas da ETA. 100
Tabela 19. Excerto do Anexo XVIII do DL nº 236/98 referente aos Valores Limite de Emissão (VLE) das descargas de águas residuais, em que se destaca a vermelho o valor limite de emissão de pH, Sólidos Totais Dissolvidos (ou SST) e Arsénio Total permitidos pela Legislação Portuguesa. 100
Tabela 20. Variação de pH, Concentração em Oxigénio Dissolvido, Condutividade e Arsénio Total das águas amostradas na Ribeira de Porsim e ao longo do Rio Zêzere. 101
Tabela 21. Excerto do Anexo XXI do DL nº 236/98 referente aos objectivos ambientais de qualidade mínima para as águas superficiais, em que se destaca a vermelho os valores máximos admissíveis para o pH, Temperatura, Oxigénio dissolvido e Arsénio total permitidos pela Legislação Portuguesa. 102
Tabela 22. Análise das concentrações dos principais elementos metais presentes no solo residual da Barragem de Lamas (BL), de BL2 a BL31, sendo que o sombreado

significa que a concentração se encontra abaixo do limite de detecção desse elemento. 105
Tabela 23. Análise das concentrações dos principais metais presentes no solo residual da Barragem de Lamas (BL), de BL 32 a BL62, sendo que o sombreado significa que a concentração se encontra abaixo do limite de detecção desse elemento. 105
Tabela 24. Estatísticos básicos relativos à variável Concentração dos principais metais presentes no da Barragem de Lamas. 106
Tabela 25. Análise das concentrações dos principais metais presentes no solo na base da Escombreira (BE), para sete pontos amostrados, sendo que o sombreado significa que a concentração se encontra abaixo do limite de detecção desse elemento. 115
Tabela 26. Estatísticos básicos relativos à variável Concentração dos principais metais presentes no solo da Base da Escombreira. 115
Tabela 27. Variação das concentrações dos principais metais presentes nos solos da Barragem de Lamas para a base da Escombreira, sendo que o azul implica uma redução e o vermelho um aumento da concentração. 116
Tabela 28. Análise das concentrações dos principais metais presentes no solo residual da margem do Rio Zêzere (BR e CR) para dez pontos amostrados, sendo que o sombreado significa que a concentração se encontra abaixo do limite de detecção desse elemento. 117
Tabela 29. Estatísticos básicos relativos á variável Concentração dos principais metais presentes no solo junto ao Rio Zêzere. 117
Tabela 30. Variação das concentrações dos principais metais presentes nos solos residuais da Barragem de Lamas para a base da Escombreira e daqui para a margem junto ao Rio Zêzere, sendo que o azul implica uma redução e o vermelho um aumento da concentração. 119
Tabela 31. Variação total das concentrações dos principais metais presentes nos solos residuais da Barragem de Lamas para margem junto ao Rio Zêzere, sendo que o azul implica uma redução e o vermelho um aumento da concentração. 119
Tabela 32. Concentrações médias dos principais metais encontrados no solo residual da Barragem de Lamas, comparadas com o valor-alvo e o valore de intervenção da concentração para cada metal definidos pela Legislação Holandesa (fonte: adaptadp de Carlon, 2007). 121
Tabela 33. Concentrações médias dos principais metais encontrados no solo residual da base da Escombreira, comparadas com o valor-alvo e o valore de intervenção da concentração para cada metal definidos pela Legislação Holandesa (fonte: adaptadp de Carlon, 2007). 121
Tabela 34. Concentrações médias dos principais metais encontrados no solo residual da margem do Rio Zêzere comparadas com o valor-alvo e o valor de intervenção para cada metal definidos pela Legislação Holandesa (fonte: adaptadp de Carlon, 2007). 122

CAPÍTULO I

ANÁLISE DO LOCAL EM ESTUDO

1. Minas da Panasqueira

1.1. Localização Geográfica

O vasto centro industrial que se designa por “Minas da Panasqueira” (ver Figura 1), propriedade da empresa *Beralt Tin & Wolfram* (Portugal) S.A., subsidiária da *Avocet*, o maior centro mineiro português, situa-se no complexo montanhoso da Serra do Açor, a sudoeste da Serra da Estrela, a uma altitude de cerca de 700 metros, entre a Covilhã, Fundão e Pampilhosa da Serra, no concelho do Fundão (Barroqueiro, 2005). No extremo sul da região mineira passa, no sentido nascente-poente, o rio Zêzere, a principal via de drenagem de todas as linhas de água da região e de onde se retira a água essencial ao tratamento do minério extraído. A sede principal localiza-se na Barroca Grande, uma povoação intrinsecamente ligada à mina, que está a cerca de trinta quilómetros do Fundão, e é através desta ligação que se faz o escoamento da produção e se faz o abastecimento dos bens necessários à exploração. Relativamente às principais metrópoles está a cerca de trezentos quilómetros quer do Porto, quer de Lisboa e a sessenta de Coimbra.

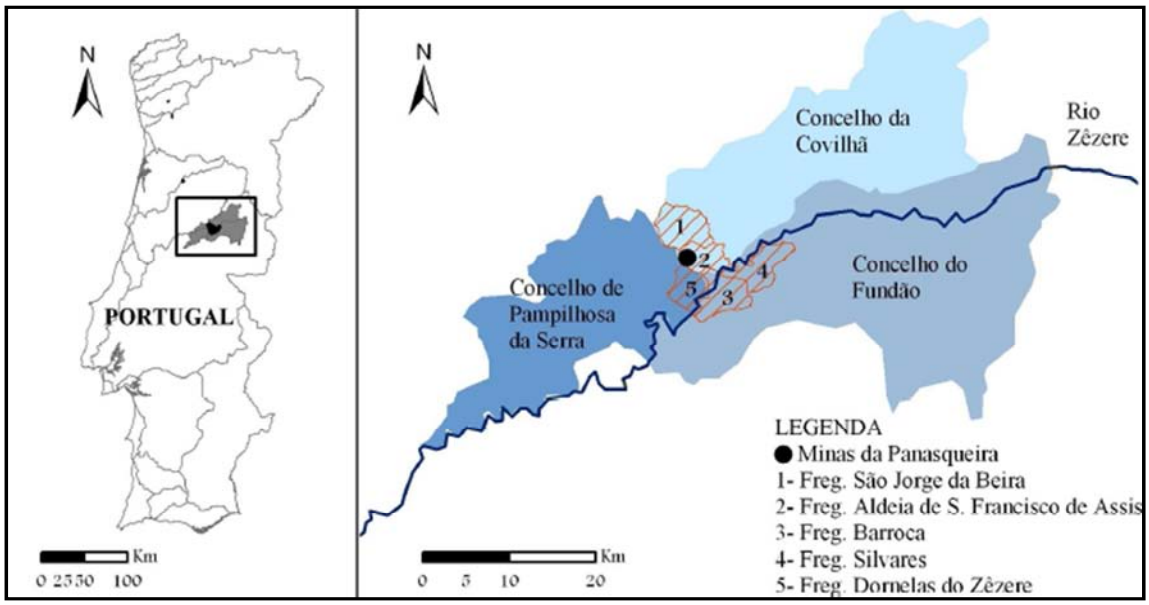

Fig. 1. Localização da Mina da Panasqueira (Valente *et al*., 2008)

1.2. Enquadramento Histórico

O início da exploração das Minas da Panasqueira coincide com a primeira aplicação industrial de tungsténio, ou volfrâmio, nos ***fins do século XIX***. A primeira empresa foi registada em 1886 e a primeira concessão foi atribuída à Sociedade de Minas de Volfram em Portugal – Lisboa da empresa Almeida, Silva Pinto & Comandita, exploradora de Minas de volfrâmio existentes no Fundão e Covilhã e com sede em Lisboa, em 1898. Esta concessão abrangia os concelhos da Covilhã e Fundão, com as

explorações situadas na Panasqueira e Cabeço do Pião, locais onde a volframite foi inicialmente explorada. Posteriormente, alargou-se para áreas como o Vale das Freiras, Vale da Ermida e Barroca Grande para dar origem a uma única área mineira – o Couto Mineiro da Panasqueira, que abrange 21 km^2, numa faixa de terreno irregular com orientação noroeste-sudeste, limitada a norte pela Ribeira de Cebola e a sul pelo Rio Zêzere. Apesar de não haver registos de vestígios associados a trabalhos antigos, como em outras regiões portuguesas, é possível que tenha sido explorado o estanho pelos ***Romanos e Mouros***, segundo as lendas locais. Dada a natureza irregular do terreno é possível que esta exploração se tenha desenvolvido, preferencialmente, no aproveitamento das planícies aluvionares depositadas no fundo dos vales, em vez do desmonte subterrâneo, daí que ao longo do tempo sejam mínimos os vestígios dessa actividade.

O primeiro interesse remonta assim aos finais do século XIX, com vários investidores em Lisboa interessados neste minério dando início aos primeiros trabalhos de prospecção. A primeira concessão foi assim obtida no ano de ***1886*** e a primeira referência à mineralização de volfrâmio nesta área data de 1888. Em ***1901***, o inglês Conde *Burnay* comprou a empresa que detinha a concessão da mina e arrendou-a a uma companhia inglesa. Este Conde manteve a exploração e em 1904 construiu uma lavaria mecanizada junto ao Cabeço do Pião, a operar com auxílio de uma turbina eléctrica na margem esquerda do Zêzere. As primeiras galerias foram abertas e a produção aumentou exponencialmente. A produção no Cabeço do Pião cessou pouco tempo depois, dado que o filão da Panasqueira, recentemente, descoberto era bastante mais rico. Apesar deste percalço, a exploração continuou e, antes da Primeira Guerra Mundial, para além da lavaria construíram-se novas instalações industriais bem como, casas de habitação no local que passou a ser conhecido como “Rio”. Em 1996 todas as operações da mina foram transferidas para a Barroca Grande (Corrêa de Sá *et al*., 1999).

A ***Wolfram Mining and Smelting Company***, liderada pelo primeiro Director Geral *G. Frederick Cowper*, constituiu-se em ***1911*** e comprou todos os direitos de concessão bem como todos os edifícios, equipamento e 125 hectares de terreno. Até essa data, as galerias principais da Barroca Grande já tinham sido abertas, a Galeria da Guerra e a galeria geral, esta já com uma extensão de mais de 700 metros. Em 1912, esta empresa investiu fortemente na exploração, comprou máquinas novas e renovou o equipamento da lavaria, instalou o primeiro cabo aéreo com uma extensão de 5100 metros para transportar o minério dos vários locais para a lavaria no Rio. Existem registos que afirmam que nesta altura a produção dos concentrados de volframite subiu para 267 toneladas com 65% de WO_3, com 244 trabalhadores na mina e a britagem incluía 10791 m^3 de filão mais 86063 m^3 de estéril (Corrêa de Sá *et al*., 1999).

Em ***1914***, com o início da Primeira Guerra Mundial as operações mineiras sofreram um enorme desenvolvimento, a produção aumentou, a lavaria foi ampliada, construi-se um forno. O total de trabalhadores era de 800 pessoas e ainda, a empresa autorizou pequenos trabalhos de extracção individuais na área da concessão, na gíria conhecido por “quilo”, envolvendo à data cerca de 1000 pessoas que assim, operavam por conta própria e recuperavam pequenas porções de minério que depois vendiam à

empresa. De 1918, no fim da Primeira Guerra Mundial, até 1928 a actividade mineira sofreu várias oscilações de produção de concentrado conforme o preço do volfrâmio, daí o interesse em procurar explorar a cassiterite (SnO_2), como que um "plano B" alternativo à anti-economicidade do volfrâmio no mercado, sendo que em 1927 produziram-se 110 toneladas de estanho e 190 toneladas de volfrâmio (Corrêa de Sá *et al*., 1999).

Em ***1934***, o preço do volfrâmio recuperou e assim a exploração pode proliferar, com uma ou outra oscilação nos preços, até ao final da Segunda Guerra Mundial vendendo primeiro às tropas alemãs e posteriormente também às tropas aliadas, graças à neutralidade portuguesa imposta por Salazar, chegando a ser o único fornecedor dos alemães. Esses anos foram os anos em que a produção foi mais intensa, atingindo-se metas máximas nas vendas bem como no número de trabalhadores, de 750 operários em 1933 passaram a 3300 em 1940 e 5790 em 1943, sem falar nos cerca de 4780 trabalhadores a explorar o "quilo", o que totalizava cerca de 10000 pessoas envolvidas directamente na exploração mineira da Panasqueira, que acabou por beneficiar de sobremaneira a economia portuguesa (Corrêa de Sá et al., 1999). Em ***1944***, com o fim iminente da Segunda Guerra Mundial, face à grave crise económico-social vivida no nosso país e ao bloqueio aliado que agora dominava a facção alemã, a neutralidade portuguesa até então vivida acaba com o governo português a declarar o encerramento geral das minas de volfrâmio e o fim das exportações como uma prova de fidelidade à aliança com a Inglaterra. No final da guerra em meados de 1945, as operações foram rapidamente retomadas usando métodos de trabalho mais eficientes para compensar o tempo de fecho e o preço de volfrâmio que descia drasticamente e só voltaria a subir em ***1950*** graças à Guerra da Coreia. Durante toda esta década a empresa conseguiu manter a sua produção e tentou melhorar a eficácia das operações, a remoção manual de escombro foi substituída pelas arrastadeiras *scrapers*, as mulas pelas locomotivas contribuindo para a mecanização das operações subterrâneas (Corrêa de Sá *et al*., 1999).

De ***1957 até 1965*** assistiu-se a uma descida no preço do volfrâmio atingindo o mínimo em 1963, altura em que a produção desceu para conter os custos. As zonas ricas em cassiterite foram exploradas também para poder compensar essas flutuações no preço do volfrâmio e, em 1962, começaram a produzir-se também concentrados de cobre através da recuperação da calcopirite dos estéreis da lavaria com flutuação em células do tipo Denver. Seguiram-se novas flutuações de mercado, de 1966 até 1970 começou uma evolução positiva correspondente a um período de expansão, para voltarem a descer os preços novamente, a produção ficou armazenada em stock em vez de ser vendida a preços baixos para serem comercializados (Corrêa de Sá *et al*., 1999).

Devido aos encargos financeiros crescentes, aumentou-se o capital formando-se em ***1973*** a empresa com o nome de ***Beralt Tin & Wolfram Ltd*****,** e posteriormente a ***Beralt Tin & Wolfram Portugal S.A.*** com 20% de capital social português pertencente ao Banco Nacional Ultramarino. Em 1974 acelerou-se a mecanização das operações subterrâneas graças aos aumentos dos custos da mão-de-obra, levando ao abandono do método de desmonte por frentes corridas substituído globalmente pelo método actual de desmonte constituído por câmaras e pilares bem como ao aprofundamento e

abertura de novos níveis de extracção. Em ***1983*** o preço do volfrâmio tornou a descer e a empresa *Charter Consolidated Plc*, que na altura detinha cerca de 80% das acções vendeu, em 1990, a sua participação à *Minorco S.A*. na esperança de ser um período breve de queda deste minério. Por sua vez, a empresa *Minorco S.A.* fechou a mina em 1993 na esperança de aparecer um novo comprador para a sua participação na *Beralt*, dado que o preço do volfrâmio continuava baixo (Corrêa de Sá *et al.,* 1999).

A ***Avocet Mining Ltd*** comprou esta participação em ***1994*** e logo no ano seguinte reabriu a mina. A Lavaria do Rio foi transferida para a lavaria da Barroca Grande, que ficou concluída em 1996, permitindo assim concentrar todo o tratamento num só local, para dar origem ao que conhecemos actualmente (Corrêa de Sá *et al.,* 1999). Em ***2002*** a produção diminuiu cerca de 10% a 20% devido às acentuadas baixas nos preços do tungsténio, satisfazendo apenas os contratos a longo prazo que possuem preços mínimos de vendas. Mais tarde no mesmo ano, a *Avocet Mining Ltd* assinou um acordo com a ***Salish Ventures Inc.***, empresa canadiana, em que esta ficava no controlo de todas as concessões de tungsténio daquela empresa em troca de quase 50% do capital social da empresa incluindo as Minas da Panasqueira e 10,6% de interesse na mina de Lormontov na Rússia. Recentemente a concessão da mina foi vendida a uma empresa japonesa – ***Sojitz Corporation***.

1.3. Enquadramento Socio-Económico

Há muito tempo que as Minas da Panasqueira deixaram de exercer uma influência positiva na demografia do concelho do Fundão. A última vez que tal influência se fez notar foi na primeira metade da década de 40, um período áureo da exploração das minas, coincidindo com a Segunda Guerra Mundial. A mina empregava cerca de 11 000 trabalhadores vindos de vários países, e na sua quase totalidade alugavam casas ou quartos nas aldeias mais próximas, incentivando assim a sua economia e tornando a freguesia de Silvares a maior do concelho. Actualmente apenas emprega cerca de 290 pessoas sendo que, tal como nessa altura, as populações mais próximas viviam apenas da Agricultura e das minas. Como seria de esperar, findo este período áureo registou-se uma diminuição progressiva da população nas localidades mineiras e adjacentes à exploração (Barroqueiro, 2005).

1.4. Objectivos da Exploração

Trata-se de uma mina subterrânea que explora volframite em filões de quartzo praticamente horizontais. É mundialmente famosa, em especial pelos seus espécimes minerais (grandes cristais de volframite, quartzo e apatite, alguns dos quais transitaram para os melhores museus de mineralogia do mundo). É produtora de ***volfrâmio*** bem como de ***estanho*** e algum ***cobre***, e é actualmente a única produtora daquele minério tanto em Portugal, desde 1980, como no resto da Europa. No território português existem outras ocorrências de volfrâmio (ver Figura 2), tais como a mina da Borralha, hoje inactiva, situada no concelho de Montalegre perto da Barragem da

Venda Nova, que era também uma mina subterrânea onde se exploravam filões com volframite mas também com scheelite. Entre os anos 1978 e 1980 existiram explorações, quer a céu aberto quer subterrâneas, de scheelite num jazigo estratiforme do tipo *skarn* em Covas, Cerdeirinha e Valdarcas, concelho de Caminha. Em Sta. Leocádia, Viseu, existe outra ocorrência tipo *skarn* mas nunca foi explorada. Dezenas de pequenas minas filonianas estiveram em exploração no século XX em Portugal. Para além das mencionadas, e das minas da região de Arouca, como por exemplo em Regoufe, merecem referência, a mina de Montesinho a cerca de 20 km a norte de Bragança, a mina da Lagoaça, próximo da povoação homónima, no concelho de Freixo-de-Espada-à-Cinta, e a mina dos Carris em plena Serra do Gerês. A Mina da Panasqueira encontra-se em actividade há mais de cem anos e apesar de ter enfrentado algumas dificuldades nas últimas décadas, continua em laboração.

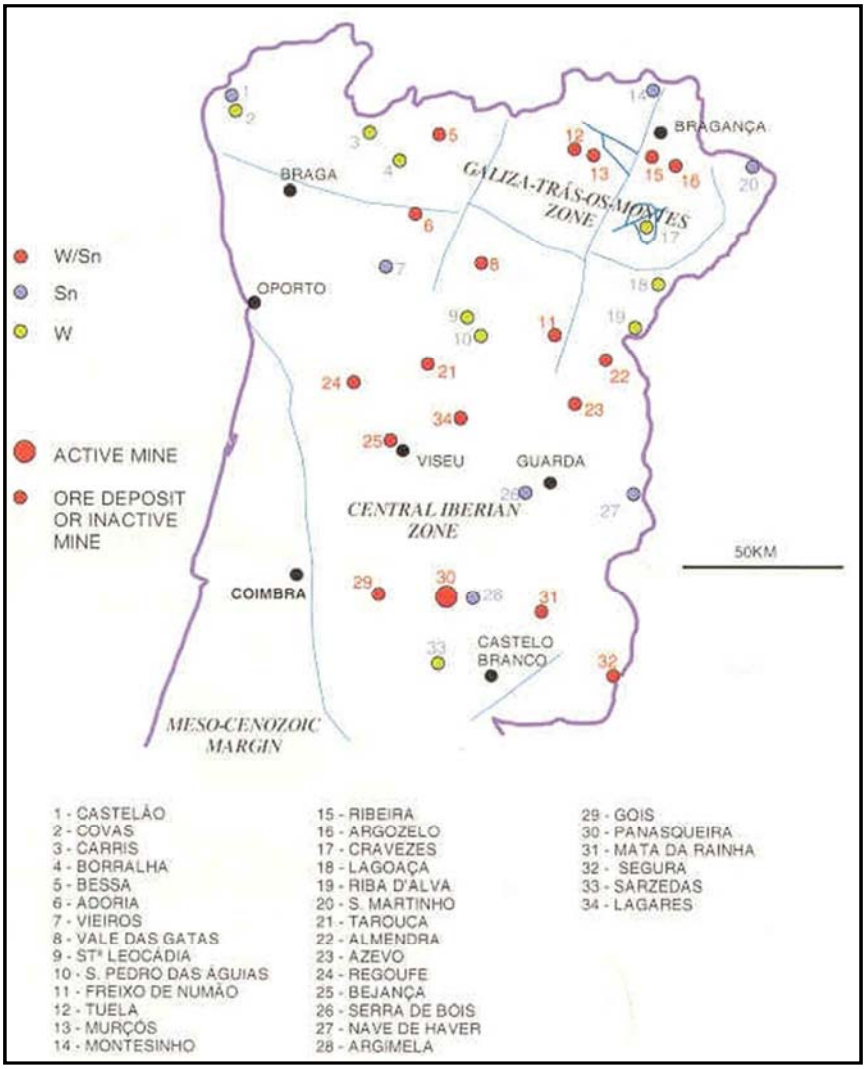

Fig. 2. Mapa do Norte e Centro de Portugal subdividido em Unidades Geológicas onde estão representados os depósitos e jazigos de W-Sn (Gaspar, 2007).

1.5. Produção, Reservas e Aplicações

A mina produziu em 2008 cerca de 900 toneladas de concentrado (em volfrâmio) que, quando comparados com as 856 toneladas em 2007, representa um aumento de

6.4% na produção. É assim, uma empresa líder na produção deste minério na União Europeia com uma capacidade de produzir cerca de 1400 toneladas por ano de concentrado de óxido de tungsténio (WO_3) (Gurmendi, 2010). De acordo com a *Beralt*, a mina possui reservas de 1.4 Mt com um teor de 0.233% de WO_3 (em Dezembro de 2007) e, reservas estimadas em 1.6 Mt com 0.224% de WO_3 (Gurmendi, 2010). A *Beralt* afirma assim que a mina opera a bom ritmo e anunciou a introdução de novos equipamentos para o desmonte subterrâneo bem como, novos projectos de remodelação estão em andamento, para fazer face à supremacia do mercado chinês, o principal produtor de tungsténio, que tem vindo a restringir e limitar a sua produção, limitando assim os restantes mercados mundiais.

O tungsténio, ou volfrâmio, foi isolado pela primeira vez em 1783, mas só em 1898 é que se tornou comum a adição deste metal em ligas com aço na construção de ferramentas para cortar metal. São conhecidos cerca de 39 minerais com tungsténio, mas apenas dois deles têm interesse económico: a ***Volframite*** e a ***Scheelite***, ambos presentes no jazigo da Mina da Panasqueira, sendo o primeiro mais abundante (ver Tabela 1).

Tabela 1. Características principais da Volframite e Scheelite (Corrêa de Sá *et al.*, 1999).

Mineral	Formula Química	% de WO_3	% de W	Cor	Densidade	Dureza
Volframite	$(Fe,Mn)WO_4$	76.46	60,63	negra	7.1 a 7.5	4.5
Scheelite	$CaWO_4$	80.52	63,85	alaranjada a beige	5.9 a 6.1	4.5

O tungsténio tem muitas aplicações comerciais (ver Figura 3). As principais aplicações são no carboneto de tungsténio (WC) e em aços duros estáveis a altas temperaturas (ligas de Co-Cr-W) para ferramentas de corte a alta velocidade (muito usado em brocas para sondagens utilizadas em minas e na prospecção petrolífera) e para armamento (pontas de *rockets*), daí o pico de exploração da mina durante a Primeira e a Segunda Guerra Mundial.

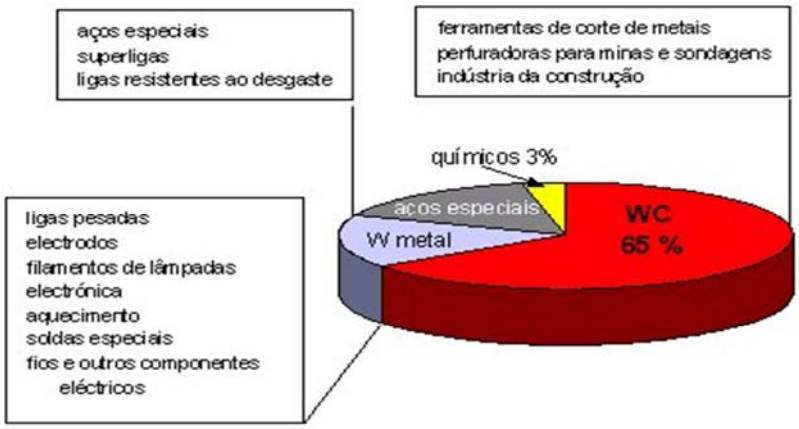

Fig. 3. Principais aplicações do Volfrâmio (fonte: geologia.aroucanet.com).

O tungsténio de elevado grau de pureza é usado em filamentos de lâmpadas e outras aplicações eléctricas. Os compostos de tungsténio tem um grande número de aplicações industriais, os tungstatos de cálcio e de magnésio são largamente usados como fósforos em televisões, o tungstato de sódio é utilizado como revestimento à

prova de fogo e na preparação de tintas e outros sais de tungsténio são usados nas indústrias químicas e de curtimento.

1.6. Geologia

A Mina da Panasqueira localiza-se no ***Complexo Xistoso das Beiras***. A zona mineralizada do jazigo é constituída por uma vasta sequência de filões sub-horizontais de quartzo de origem hidrotermal, encaixados nas fracturas de rochas encaixantes de xisto (ver Figura 4).

Fig. 4. Filão mineralizado sub-horizontal da Mina da Panasqueira composto por Volframite, Cassiterite e Quartzo, encaixado em xisto (Cavey *et al.,* 2006).

O Complexo Xistoso da Beira é composto por uma densa série de lentículas finas de pelitos e arenitos, de origem marinha, que sofreram um ***metamorfismo regional de baixa intensidade*** (ver Figura 5) durante as fases iniciais compressivas da orogenia Hercínica. As rochas têm origem no Câmbrico Superior e/ou Câmbrico. Este complexo foi sujeito a duas grandes fases de deformação, a primeira que originou dobras de direcção NNE e ENE, e a segunda fase deu origem à xistosidade segundo um plano sub-vertical entre NW e SE (Reis, 1971).

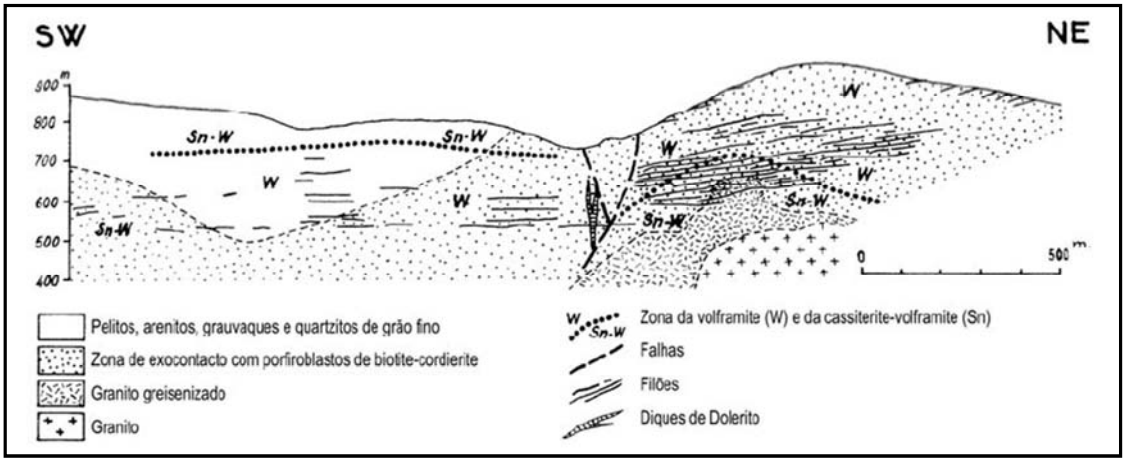

Fig. 5. Secção geológica esquemática dos vários sectores da Mina da Panasqueira (Gaspar, 2007).

Os sedimentos foram por isso sujeitos a fenómenos de metamorfismo regional e alterados em xistos com biotite-clorite e filitos, e as unidades arenosas transformaram-se por sua vez em quartzitos de grão fino. No decorrer deste período formou-se também, uma série de filões alinhados com as falhas verticais mas por vezes concordantes com a própria estratificação, que resultam das segregações de quartzo e que vulgarmente são designados por “seixo bravo”. Estes filões são isentos de minério útil, mas são intersectados pelo sistema filoniano da mineralização hidrotermal.

É portanto, uma região onde predominam formações sedimentares fortemente metamorfizadas mas onde ocorrem um grande número de manifestações eruptivas ácidas e básicas. No complexo mineiro e na sua vizinhança podem-se encontrar, para além do xisto argilo-gresoso de cor cinzenta, que é o mais abundante, quartzitos xistóides de cor cinzenta, com passagem progressiva de uma forma para a outra. Existem grandes diferenças no que toca à sua constituição, mas possuindo sempre formas lenticulares e irregulares. Uma dessas diferenças é conhecida pela designação de “xisto listrado” que permite marcar o pendor e a direcção geral das camadas xistentas sendo que, de um modo geral, as camadas de xistos apresentam xistosidade vertical segundo direcções mais ou menos conhecidas. A região está portanto, cartografada em ***duas zonas de características distintas***, a zona dos xistos argilosos e a zona dos xistos argilosos mosqueados (ver Figura 6). Esta diferenciação deve-se ao metamorfismo de contacto com cúpulas graníticas que, segundo as teorias metalogenéticas sugeridas por vários autores, constituem os centros emanantes das soluções mineralizadas, e que, por isso, se tornam de extrema importância para o estudo e orientação dos trabalhos de prospecção. Assim, será tanto mais bem sucedida a prospecção que decorra na zona de predominância dos xistos mosqueados (Reis, 1971).

É frequente encontrar diques doleríticos a ocupar falhas pré-existentes. Estes são verticais e sub-verticais, com uma possança de 0 a 3 metros ao longo de mais de 1 quilómetro à superfície. São compostos por labradorite e piroxena anfibolitizada, com grão fino e micro-porfirítica. Estes diques não afectam a mineralização, mas são

atravessados pelos filões hidrotermais. Podem também ser encontrados diques aplíticos sem interesse económico. Tanto à superfície como em profundidade podem encontrar-se enúmeras formações de rochas eruptivas sob a forma de filões relativamente contínuos, e geralmente verticais, com possanças variadas entre os 0.5 a 3 m. É uma rocha localmente designada por “Pedra de Bolas” de cor escura e grão fino com junção poliédrica irregular, justificando a sua designação, e o risco associado no desmonte subterrâneo (Reis, 1971).

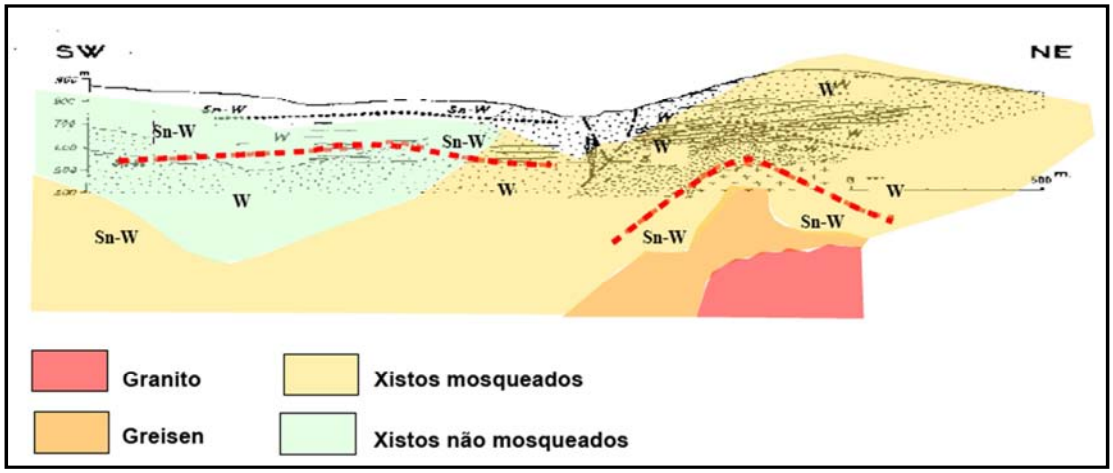

Fig. 6. Corte geológico da mineralização, onde é possível observar a intrusão granítica, o greisen e os xistos mosqueados e não mosqueados (Thadeu, 1973).

Em várias sondagens de pesquisa realizadas na área de concessão a massa granítica foi intersectada, e para além dos filões quartzosos, é de destacar a presença de filões de greisen, e ainda uma formação de natureza granítica, isto é, uma ***cúpula de granito-greisenizado*** (massa de greisen com enclaves de granito distribuídos de forma irregular no seu interior), com cobertura xistenta. Esta cúpula com cerca de 150 metros de diâmetro e área irregular foi largamente estudada no sentido de se determinar se seria ou não a principal fonte de fluídos mineralizadores responsável pela sequência filoniana economicamente rentável da mina (Reis, 1971).

A cúpula é coberta por uma calote de cerca de 15 metros de quartzo, sem interesse económico, possivelmente com origem no vazio deixado pela contracção do material da cúpula. No greisen é comum aparecer arsenopirite, blenda e alguma cassiterite, e a parte superficial desta exibe fendas, algumas das quais são as que deram origem aos filões quartzosos. Estas penetram na massa com as mesmas características morfológicas exibidas na rocha encaixante, principalmente no cume, ao contrário do que se verifica no interior, portanto, a rocha encaixante e o granito sofreram uma greisenização parcial, isto é, no contacto da intrusão com o xisto encaixante esta foi digerida, e o mesmo ocorreu com o granito no interior. Dada a irregularidade morfológica dos filões de uma zona e da outra, os métodos usados nos trabalhos de desmonte vão, por consequência, ser muito diferentes (Reis, 1971).

1.7. Mineralogia

A qualidade e tamanho dos cristais que se encontram no interior dos filões mineralizados na Mina da Panasqueira são mundialmente conhecidos. Os ritmos de crescimento extremamente lentos dos cristais e as baixas velocidades dos fluídos mineralizadores nos campos filonianos originaram cristais, de tal tamanho e beleza, que é raro encontrarem-se cristais similares em outras ocorrências de volfrâmio-estanho no mundo (ver Figura 7).

Fig. 7. Amostra de Volfrâmio da Panasqueira (fonte: geologia.aroucanet.com)

A unicidade dos cristais de apatite (fluorapatite) e volframite da Panasqueira (ferberite) são conhecidas mundialmente, do mesmo modo que, os cristais de arsenopirite, cassiterite, siderite e quartzo são conhecidos pelas suas dimensões e qualidade, sem esquecer que os minerais raros de fosfato, panasqueirite e thadeuite, foram identificados pela primeira vez na Mina da Panasqueira (Reis, 1971).

A paragénese do sistema filoniano da Panasqueira tem uma origem muito complexa, mas de uma forma geral admite-se uma evolução clássica da formação dos minerais ao longo de quatro fases. A primeira fase é a fase dos ***óxidos*** e ***silicatos*** (quartzo, volframite e cassiterite), a segunda diz respeito à formação dos ***sulfuretos*** principais (pirite, calcopirite, arsenopirite, pirrotite e blenda). Por sua vez, a terceira explica a alteração da ***pirrotite*** (marcassite e siderite), e por último, a quarta corresponde à fase tardia dos **carbonatos** (dolomite e calcite). Como resultado desta evolução foram identificados sessenta e quatro minerais (ver Tabela 2).

Relativamente à textura dos filões ela parece à primeira vista bastante irregular, mas na verdade exibe uma certa ordem. A volframite, embora disseminada em todo o enchimento do filão, tende a depor-se junto do tecto e do muro daquele, o mesmo acontecendo no caso dos sulfuretos (Reis, 1971). É por este motivo que, os estreitamentos dos filões, em particular, os “rabos de enguia” (ver Figura 8) se mostram muitas vezes ricos em cassiterite e volframite, sendo que é muito frequente que, nas zonas ricas nesse mineral ocorra o aparecimento de salbandas micáceas de espessuras centimétricas (Reis, 1971).

Tabela 2. Grupos de minerais identificados na Mina da Panasqueira (Reis, 1971)

Elementos Nativos	Sulfuretos e Sulfossais	Arsenetos	Halóides	Óxidos	Carbonatos	Sulfatos	Volframatos	Fosfatos	Arsenatos	Silicatos
Antimónio	Acantite	Lolingite	Fluorite	Cassiterite	Anquerite	Gesso	Hidrotungstite	Altausite	Arsenesiderite	Berilo
Bismuto	Arsenopirite			Goetite	Calcite		Scheelite	Ambligonite	Scodorite	Betrandite
Ouro	Bismutinite			Hematite	Dolomite		Tungstite	Apatite	Farmacosiderite	Clorite
Prata	Calcocite			Magnetite	Siderite		Volframite	Isoquite		Moscovite
	Calcopirite			Rútilo				Panasqueirite		Topázio
	Estanite							Thadeutite		Turmalina
	Estefanite							Vivianite		Quartzo
	Estibina							Vagnerite		
	Freibergite							Volfreite		
	Galena									
	Gudmundite									
	Mackinavite									
	Marcassite									
	Matildite									
	Molibdenite									
	Pavonite									
	Pentelandite									
	Pirite									
	Pirrotite									
	Pirarginite									
	Tetraedite									

Fig. 8. Terminação em rabo de enguia dos filões mineralizados sub-horizontais.

É também comum a ocorrência de cavidades dentro dos filões, onde se podem encontrar os cristais mais bonitos de volframite, cassiterite, apatite, siderite. Ainda não foi possível até aos dias de hoje determinar a lei de distribuição da volframite, cassiterite e dos próprios sulfuretos em cada filão e nos filões da mesma zona. Essa distribuição é aparentemente irregular e apenas alguns indícios de carácter empírico baseados na experiência, tais como a cor e aspecto da matriz de quartzo, as salbandas micáceas, a presença de nódulos de mica no interior do filão, quantidade e natureza dos sulfuretos, é que permitem determinar com alguma precisão se um filão poderá ou não apresentar mineralização que justifique a sua exploração em condições económicas rentáveis. Tem-se verificado, com recurso a cálculos estatísticos, que nas regiões de maior densidade de filões, se um certo número de filões horizontais mostrarem uma boa mineralização os restantes filões horizontais em profundidade apresentarão a mesma qualidade de mineralização, e vice-versa (Reis, 1971).

Portanto, torna-se possível estabelecer colunas de limites de mineralizações económicas ao revés das que estão fora dos limites. Dos minerais acima mencionados cerca de vinte deles podem ser facilmente encontrados nos trabalhos subterrâneos. Um bom exemplo disso é o quartzo que serve de matriz a todos os filões, tornando-se por isso, o mineral mais abundante e a quase totalidade da ganga da mina. Contudo, existem alguns que por ser tal a sua raridade, após a sua descoberta na mina, poderão nunca mais ser detectados, como por exemplo, o antimónio nativo foi apenas identificado uma vez como uma inclusão numa amostra de galena. O ouro e a prata foram detectados num sulfossal de prata e galena e o bismuto nativo foi identificado como inclusões em minerais de arsenopirite e calcopirite através do microscópio, e por norma associa-se à bismutinite, pavonite ou matildite. A maior parte dos minerais mais raros são apenas encontradas sob a forma de inclusões microscópicas inseridas no seio de outros minerais (Reis, 1971).

Salvo algumas áreas bastante limitadas, toda a região do couto mineiro da Panasqueira possui inúmeros afloramentos de filões quartzosos ricos em volframite e cassiterite, muitos deles intensamente explorados. O estudo destes afloramentos e dos filões já desmontados nas áreas subterrâneas permitiu estabelecer zonas mineralizadas mais ou menos extensas e mais ou menos ricas em minério, quer em cassiterite, quer em volframite. Ora então estabeleceram-se ***zonas estaníferas***, em que a percentagem em cassiterite é francamente superior e, as ***zonas volframíticas***, em que o tungsténio predomina. Segundo parâmetros de ordem morfológica, mineralógica e tectónica, as zonas mineralizadas subdividem-se em sete áreas delimitadas geograficamente – a Panasqueira e Barroca Grande; Corga Seca, Alvoroso, Veia Branca e Giestal; Lomba da Cevada; Rebordões e Seladinho; Fonte das Lameiras; Vale das Freiras e Vale da Ermida e por último, Cabeço do Pião (Reis, 1971). Estas áreas são de extrema importância para a condução dos trabalhos de prospecção e preparação do jazigo para o cálculo de reservas.

É de conhecimento corrente que, face às flutuações dos mercados bolsistas, a comercialização do volfrâmio nos mercados internacionais encontra-se dependente de inúmeros factores, incluindo de ordem políticas, que lhe conferem um elevado grau de instabilidade que podem afectar francamente os centros produtores de volfrâmio. Tendo em atenção estas flutuações do mercado, é política da empresa exploradora,

conseguir reservas de cassiterite para explorar nos períodos em que a venda de volfrâmio se torna anti-económica, como se tem verificado nas últimas décadas e, em especial nos tempos actuais em que predomina a instabilidade financeira, graças à grave crise económica internacional e que afecta terrivelmente toda a indústria extractiva sem excepção. Os preços de venda da cassiterite são desde há algum tempo controlados vigorosamente por uma agência internacional que não permite variações bruscas das cotações das Bolsas de Valores e permite um preço económico para a exploração deste minério.

1.8. Extracção e Concentração

Ao longo de mais de cem anos de história da Mina da Panasqueira foram muitas as mudanças no que diz respeito à exploração/extracção do minério bem como nas próprias condições de trabalho. Registaram-se evoluções gigantescas nos equipamentos e tecnologias propulsionando a evolução e aperfeiçoamento dos métodos de exploração até ao método mais eficaz empregue actualmente.

O método de exploração, ou desmonte, de um jazigo é o conjunto de processos usados e as soluções adoptadas para remover de uma forma económica e eficaz, de uma parte do jazigo, a substância útil nela contida (Miranda, 2008). Daqui se conclui que, a selecção do melhor método, ou aquele que melhor se adapta, resulta de uma persistência permanente e paciência para que, se consigam introduzir mudanças e melhorias no método ou na adaptação de outro para aumentar a quantidade de concentrado extraído sem aumentar os custos de extracção (Miranda, 2008).

A exploração do jazigo começou no seu extremo norte, onde afloravam os veios mineralizados, junto à ribeira da Cebola, local hoje conhecido como Panasqueira e que deu o nome ao jazigo. Com o avançar do tempo a exploração foi penetrando cada vez mais na região montanhosa progredindo no sentido Sul e Sudoeste, pelo que se começaram a realizar trabalhos no lado oposto aos morros da Panasqueira, num local conhecido como Barroca Grande, que a partir de 1934 seria o grande centro de exploração em detrimento do filão da Panasqueira e, nos anos 60 a exploração centrava-se apenas naquele local, sendo o acesso norte das minas usado como entrada auxiliar (Mello Mendes, 1993).

Até 1940, a extracção era praticamente manual e o primeiro grande passo na evolução deu-se com a introdução do ar comprimido e do uso de martelos pneumáticos ligeiros (de mão) com injecção de água para furar. As grandes produções de tungsténio que se registaram, como já referido anteriormente, durante a Segunda Guerra Mundial e a descida nesse mesmo período do preço desse metal levaram a que a direcção da mina optasse por melhorar a sua organização e métodos de trabalho para maximizar os seus rendimentos.

Foi nesta altura que se implementou o ***Método de Frentes Corridas***. Com este método de exploração conseguia-se uma recuperação quase total, em contrapartida a geometria dos filões tinha de ser muito regular e as sucessivas lentículas dos filões não podiam ser muito distantes na vertical caso contrário não podiam ser exploradas

no mesmo desmonte. Uma das vantagens deste método era manter a altura do desmonte ao mínimo (1.4 a 1.5 metros) para diminuir a diluição e retirar a mesma quantidade de minério com a tonelagem mínima (Mello Mendes, 1993). Vantagem esta que se perdia quando os filões tinham geometria irregular. Ao longo dos anos a aplicação deste método sofreu muitas melhorias, mas apesar de todos os melhoramentos este método ainda necessitava de muita mão-de-obra para construir as paredes, que no final dos anos cinquenta começou a ser escassa devido ao aumento da emigração de portugueses para a Europa (especialmente França), obrigando a implementar métodos novos.

O sistema em forma de leque foi alterado para faces paralelas ou ***Longwall***, e os primeiros ensaios de implementação do ***Método de Câmaras e Pilares*** começaram no início de 1970 (Mello Mendes, 1993). Este método aumentou a mecanização da mina, diminuindo no pessoal, e mostrou a necessidade de melhoramentos na infra-estrutura para operar essa maquinaria em condições de segurança. A implementação prática deste método era relativamente simples partindo do mesmo sistema da rede de chaminés e galerias base já existentes. Actualmente, os desmontes com este método consistem em três fases, a primeira consiste na abertura de uma câmara com cinco metros de largura por dois de altura mas com pilares de 11x11 metros (em vez de 5x5 metros), que na segunda fase seriam reduzidos para 11x3 metros, e na última para 3x3 metros, todos na mesma vertical nos diferentes níveis dos vários desmontes individuais, e não são mais recuperados (ver Figura 9) (Mello Mendes, 1993).

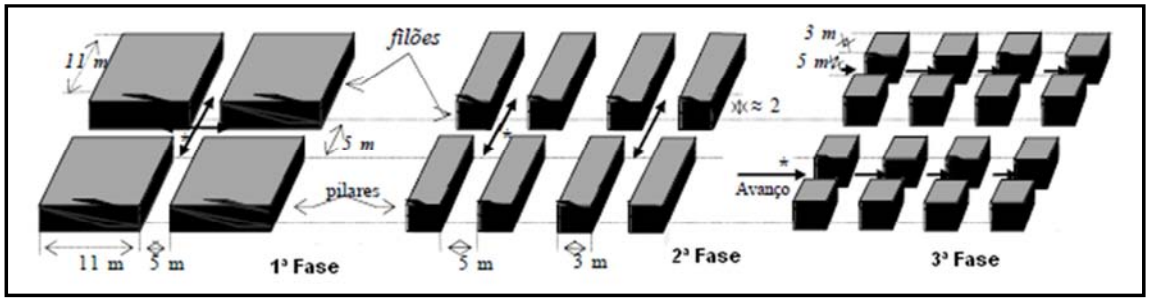

Fig. 9. Esquema de exploração subterrânea em três fases do método das Câmaras e Pilares (adaptado de Dinis da Gama *et al*.,2002)

O acesso ao minério é conseguido através de uma complexa rede de rampas e poços, com cerca de 1.5 km de extensão e o desmonte propriamente dito faz-se pela abertura de câmaras horizontais ao nível dos diferentes filões existentes (Cavey *et al.,* 2006). As galerias prolongam-se por ***cinco Níveis*** que se encontram a diferentes profundidades. Os Níveis 0 e 1 são os mais superficiais e encontram-se já completamente explorados, encontrando-se os Níveis 2 e 3 em exploração (ver Figura 10). O mais antigo acesso ao interior da mina é o Nível 530 m situado entre os Níveis 2 e 3 é também daqui que é conduzida (por gravidade ou bombagem) toda a água vinda da mina, até à Estação de Tratamento de Água. A localização dos veios de tungsténio é determinada por furos "*diamond drill holes*" feitos a partir da superfície ou do interior da terra (Cavey *et al.,* 2006).

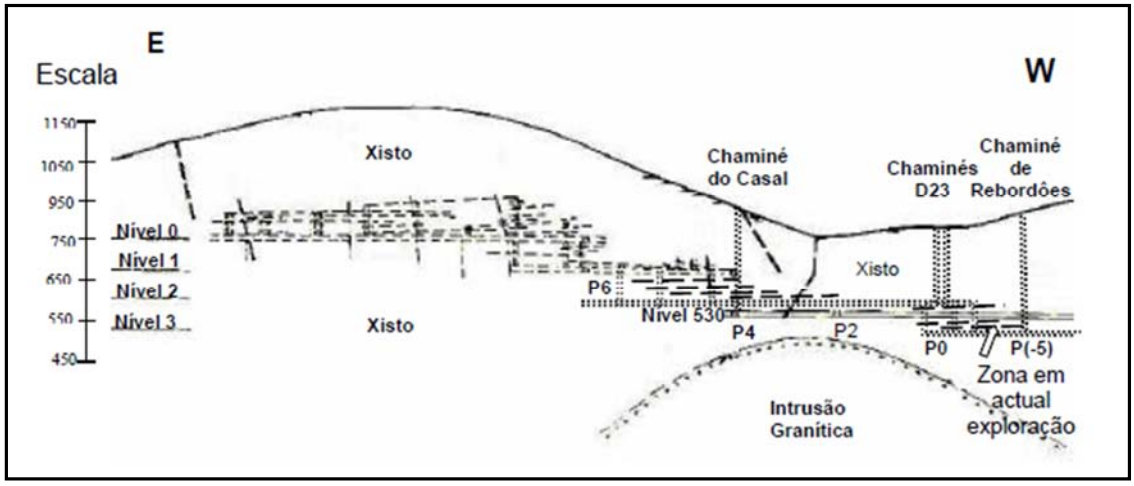

Fig. 10. Corte geológico que evidencia as zonas de exploração do jazigo da mina da Panasqueira (adaptado de Dinis da Gama *et al.*,2002)

Todo o minério desmontado, e previamente fragmentado, no interior da mina é então transportado para a Lavaria da Barroca Grande A Lavaria está organizada em vários circuitos, que apesar de serem interdependentes, têm uma certa autonomia, com o principal objectivo de produzir concentrados de volframite, cassiterite e calcopirite. A Lavaria trata por mês cerca de 40 000 t de minério, constituído em média por 80 % de material estéril (xisto/grauvaque encaixante), rejeitado em boa parte antes da fragmentação, e por 20 % de filão mineralizado contendo WO_3 (0.380 %), Cu (0.030 %) e Sn (0.013 %) (Cavey *et al.,* 2006). Por ano opera cerca de 550 000 t de material extraído da mina, produzindo cerca de 25 000 t de gravilha (a adicionar às escombreiras ou vendido para construção de estradas e, cerca de 9 000 mtu de WO_3 por mês, para além de concentrados de cobre e estanho. O custo total da lavaria fica em cerca de 2.20 euros por t de material (Cavey *et al.,* 2006).

Na Figura 11 está representado um diagrama geral do tratamento do minério na lavaria, adaptado totalmente às características próprias da volframite, que se subdivide em sete operações principais, nomeadamente a ***Fragmentação Prévia***, ***Desengrosso a Calibres Graúdos***, ***Fragmentação Principal***, ***Circuito das Areias***, ***Circuito das Lamas***, ***Concentração Final*** e ***Circuito do Cobre*** (Martins, 2009).

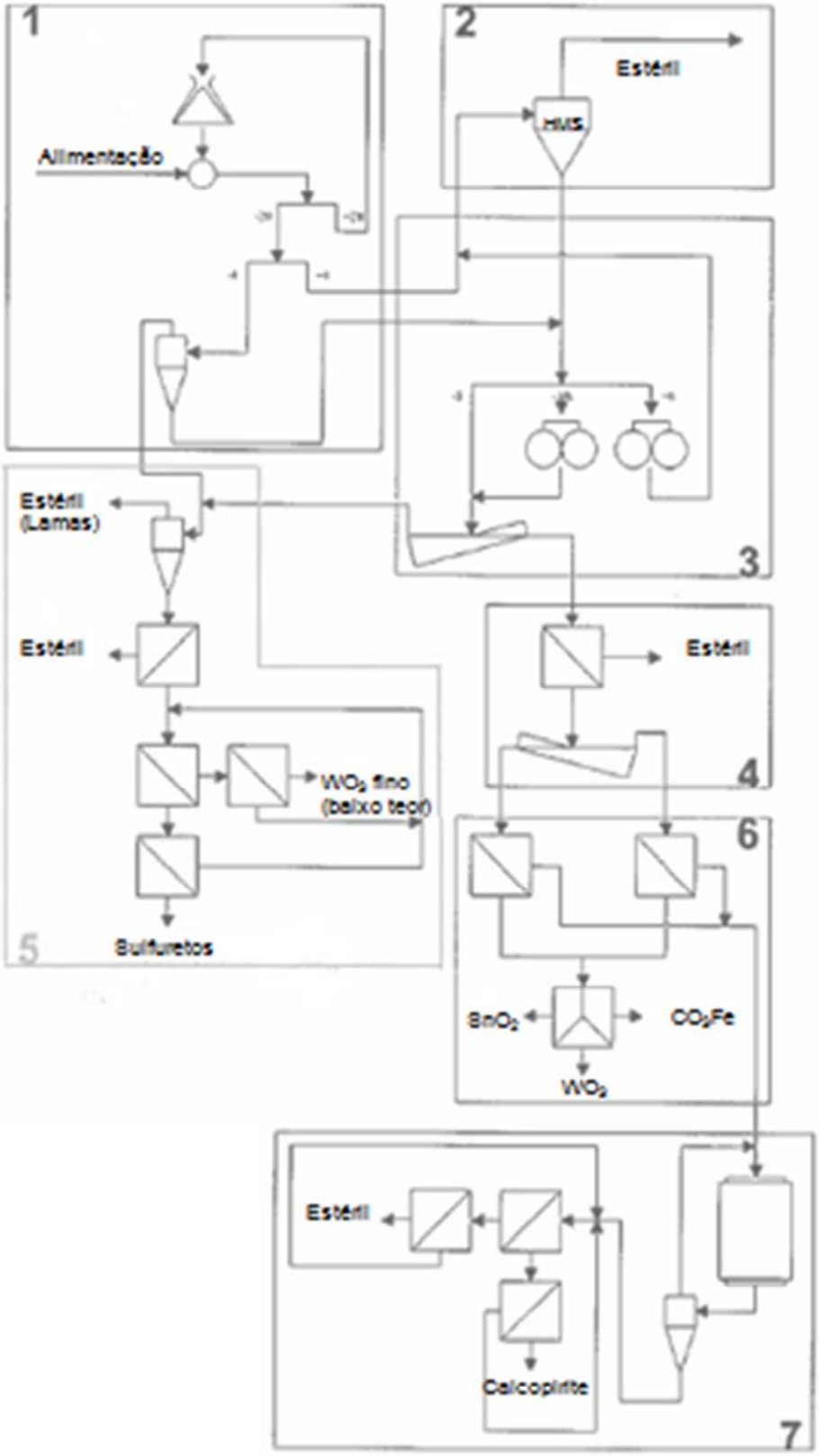

Fig. 11. Diagrama geral de tratamento da Lavaria Nova da Mina da Panasqueira, em que estão representadas as suas operações principais: 1-Fragmentação Prévia, 2-Desengrosso a Calibres Graúdos, 3-Fragmentação Principal, 4-Circuito das Areias, 5-Circuito das Lamas, 6-Concentração Final e 7-Circuito do Cobre (adaptado de Martins, 2009).

O minério Tal-Qual que sai da mina para a lavaria sofre uma ***fragmentação prévia*** num fragmentador primário de maxilas (ver Figura 12), ainda dentro da mina, entrando com uma granulometria inferior a 100 mm num caudal de 150 t/h. Depois desta fragmentação prévia o material que sai tem uma granulometria inferior a 20 mm, num circuito fechado de granulação com um fragmentador *Symons*, com classificação fechada à cabeça (Martins, 2009). Este material é classificado através de um crivo de 1 mm, sendo que o *oversize* vai para o desengrosso a calibres graúdos (aqui já se atinge o calibre de libertação da maior parte das gangas) e o *undersize* para um ciclone. Este equipamento divide as areias das lamas, mandando estas para o circuito das lamas e o *underflow* para a fragmentação principal (Martins, 2009).

Fig. 12. Fragmentador Primário de Maxilas, ainda no interior da mina.

A operação de ***desengrosso a calibres graúdos*** é feita através de uma separação por densidades em meio denso utilizando uma polpa de ferro-silício, que gera dois produtos, por um lado o *overflow* de densidade média inferior à de corte (xisto e quartzo quase todos libertos) que é depositado na escombreira nova junto à lavaria e, o *underflow*, que possui o minério útil e é, por isso, enviado para operação de fragmentação principal (Martins, 2009).

O circuito de ***fragmentação principal*** é operado com dois crivos, um de 6 mm e outro de 3mm, dado que o calibre de libertação do volfrâmio está entre 2 a 3 mm. O *oversize* do primeiro crivo é enviado para um moinho de rolos com uma abertura de 5 mm e volta a ser colocado no caudal que alimenta a separação por meio denso. O material com calibre intermédio e abaixo dos 3 mm é fragmentado noutro moinho de

rolos indo depois alimentar um classificador *Rake*, que separa as areias das lamas, enviando cada lote para o tratamento respectivo (Martins, 2009). A partir daqui assume-se que o minério está liberto totalmente da ganga e pode-se começar a sua concentração.

O ***circuito das areias*** opera as areias resultantes das fragmentações e classificações anteriores através da concentração hidrogravítica em mesas oscilantes alimentadas por um hidroclassificador de canal (Martins, 2009). Daqui resultam três caudais, o concentrado constituído pelos metais mais pesados incluindo os sulfuretos que seguem para a concentração final, o estéril composto principalmente por xistos e quartzos que seguem para deposição na escombreira nova e os mistos que regressam à fragmentação principal (Martins, 2009).

O concentrado segue para a ***concentração final*** que se divide em duas fases principais, a flutuação ou aglomeração em mesas e a separação magnética. Aqui separam-se os sulfuretos (calcopirite, arsenopirite, pirite e blenda) que flutuam por adição de reagentes separando-se dos que não flutuam (volframite, cassiterite e siderite) (Martins, 2009). Os primeiros seguem para o circuito do cobre e os que não são sulfuretos são encaminhados para a separação magnética. Neste ponto, é isolado o concentrado graúdo com alto teor de volframite, a siderite e cassiterite.

Ao mesmo tempo que se desenrola a concentração final também opera o ***circuito das lamas*** (Martins, 2009). Este consiste numa concentração inicial gravítica e só depois uma flutuação em espumas, que produz um concentrado fino de volframite de baixo teor.

O ***circuito do cobre*** recebe os sulfuretos da flutuação nas mesas e, após moagem e flutuação em espumas, a calcopirite é concentrada num circuito de Desengrosso-Reclamação-Apuramento, e o material remanescente é enviado para a escombreira nova (Martins, 2009). O sulfureto principal presente no jazigo é a arsenopirite, eliminada no estéril final, com cerca de 25% de arsénio, em boa parte resultante do circuito do cobre (Cavey *et al.,* 2006)***.***

CAPÍTULO II

AVALIAÇÃO AMBIENTAL

1. Principais Focos de Contaminação

Os focos principais de contaminação estão concentrados entre a aldeia da ***Barroca Grande*** e ***Cabeço do Pião***, próximos ao Rio Zêzere, à Ribeira do Bodelhão e à Ribeira de Porsim (ver Figura 13).

Fig. 13. Imagem recolhida no *Google Earth*® que destaca a azul a Ribeira do Bodelhão, a Ribeira de Porsim e o Rio Zêzere, a amarelo as instalações antigas e a laranja as instalações novas da mina.

Na aldeia da Barroca Grande situa-se a entrada da Mina e a Lavaria Nova, bem como a Escombreira Nova (Figura 14), as Barragens de Lamas novas (Figura 15) e a ETA da Salgueira (Gonçalves, 2010). Na aldeia de Cabeço do Pião encontram-se as instalações antigas da Lavaria, a Escombreira Antiga, a Barragem de Lamas Antiga e a ETA antiga (ver Figura 16 e 17).

As escombreiras são muito extensas, com grande impacto negativo na paisagem, apresentam-se em estados de conservação muito diferentes. A ***Escombreira Antiga***, no Cabeço do Pião, encontra-se parcialmente florestada, com os seus terraços praticamente inexistentes devido aos inúmeros desmoronamentos de material dos taludes.

Fig. 14. Vista da Escombreira Nova, na aldeia da Barroca Grande, a partir da Aldeia de São Francisco de Assis.

Fig. 15. Vista de uma das Barragens de Lamas Nova, em cima da Escombreira Nova, na aldeia da Barroca Grande.

Fig. 16. Vista da Escombreira Antiga, no Cabeço do Pião.

Fig. 17. Vista da Barragem de Lamas Antiga, em cima da Escombreira Antiga, no Cabeço do Pião.

A ***Escombreira Nova***, na Barroca Grande, encontra-se em melhor estado de conservação, mas a vegetação é inexistente. Sabendo que as escombreiras são constituídas por material grosseiro de rocha encaixante ou de cobertura, gangas e resíduos finos sulfuretados do tratamento químico da lavaria e que, as barragens são semi-impermeabilizadas, é fácil perceber que se podem formar drenagens ácidas. As lamas sulfuretadas resultantes do circuito do cobre contêm mais de 25% de arsénio que, com a ajuda das águas superficiais aumentam o poder de dissolução de elementos tóxicos, formam escorrências ácidas que têm como destino as linhas de água superficiais principais, o Rio Zêzere e a Ribeira do Bodelhão, bem como as águas subterrâneas (Cavey *et al.,* 2006).

Na ***ETA da Salgueira***, na Barroca Grande, é tratada a água que vem do interior da mina, com caudais de 1000 m^3/h na estação mais fria e de 250 a 300 m^3/h nos meses mais quentes e, uma vez que, apenas possui capacidade para 300 m^3/h, uma boa parte do caudal no Inverno é descarregado directamente para a Ribeira do Bodelhão, que por sua vez conflui no Rio Zêzere, sem qualquer tratamento prévio.

A ***ETA Antiga***, no Cabeço do Pião, trata apenas dos caudais bombeados a partir de uma conduta de superfície na base da Escombreira Antiga, que resultam da infiltração de águas pluviais da Barragem de Lamas antiga ao longo da Escombreira. Esta ETA realiza apenas uma operação de tratamento que consiste na neutralização do pH por amaciamento com cal (Crespo, 2006).

Em suma, podemos destacar ***três focos principais de contaminação*** no local em estudo. O primeiro foco de contaminação são as ***Escombreiras***, tanto a Velha como a Nova, de acentuados declives e com pouca vegetação, propiciando deslizamentos e desmoronamentos de material que contamina os solos, as águas superficiais e as subterrâneas. O segundo foco são as ***Barragens de Lamas*** semi-impermeabilizadas onde se acumulam as lamas de tratamento da ETA. O terceiro foco de contaminação são as ETAs. A ***ETA Antiga*** encontra-se muito degradada e muitas vezes está parada devido às avarias constantes, fazendo com que o caudal que recebe da base da Escombreira termine no Rio Zêzere sem qualquer tratamento. A ETA da Salgueira, que apesar de estar em melhores condições de funcionamento que a antiga, tem uma capacidade de tratamento insuficiente para os caudais que recebe, em especial no Inverno.

2. Estudo dos Contaminantes

De um modo geral podemos encontrar vários contaminantes na natureza, cada um possuindo toxicidades e efeitos nocivos distintos na fauna e flora onde se encontram. Podem ser classificados segundo vários critérios, baseando-se quer na química do composto quer na sua aplicação prática, podem subdividir-se em dois grandes grupos, Orgânicos e Inorgânicos. Nos contaminantes orgânicos temos os Voláteis (Halogenados e Não Halogenados), Semi-voláteis (também Halogenados e Não Halogenados), Não Voláteis, Combustíveis, Poli-Aromáticos, Explosivos e Pesticidas (Organo Clorados e Organo Fosforados) (Fiúza, 2009). Por sua vez, os Inorgânicos subdividem-se em Metais Radioactivos e Metais Pesados (Fiúza, 2009). O termo metais pesados, ou metais "traço", é de definição ambígua, mas vem sendo intensamente utilizado na literatura científica como referência a um grupo de elementos amplamente associados à poluição, contaminação e toxicidade, que ocorrem em sistemas naturais em pequenas concentrações e apresentam densidade igual ou acima de 5 g/ cm^3. As fontes mais comuns de metais pesados no ambiente são fertilizantes, pesticidas, combustão de carvão e óleo, emissões dos veículos, indústria extractiva, fundição, refinação e incineração de resíduos urbanos e industriais e apresentam diferentes níveis de concentração em virtude das características geoquímicas próprias de cada ambiente.

Dos metais dentro desta subdivisão destacam-se os mais populares como o ***arsénio***, ***cobre***, ***prata***, ***bário***, ***chumbo***, ***zinco***, ***cádmio***, ***mercúrio***, ***manganês***, ***crómio***, ***selénio*** e ***níquel***. Os metais pesados são metais quimicamente muito reactivos e bioacumuláveis, isto é, os organismos não conseguem eliminá-los. Ao contrário dos contaminantes de origem orgânica, os contaminantes inorgânicos não são degradados, daí que, uma vez lançados no meio ambiente constituem um risco não só para este meio mas também para toda a fauna e flora no geral, incluindo o Homem (Fiúza, 2009). O perigo ambiental causado pela poluição de certos elementos depende não só das suas propriedades geoquímicas e bioquímicas mas também da interacção com diferentes meios que difere de elemento para elemento (Kabata-Pendias *et al.*, 2001). Quando lançados como resíduos industriais num solo, o seu destino depende não só das propriedades físicas e químicas mas também, das matrizes do resíduo e do próprio solo, sendo a capacidade de transporte e movimentação maximizada quando os metais estão solubilizados (Fiúza, 2009), podendo ser absorvidos pelos vegetais causando intoxicações ao longo da cadeia alimentar. Na verdade, os seres vivos necessitam de pequenas quantidades de alguns destes metais no seu sistema pois auxiliam certas funções vitais no organismo (como por exemplo o zinco, manganês, cobre) enquanto que, outros são completamente desnecessários (mercúrio, chumbo). Não obstante, quantidades excessivas de qualquer deles são muito tóxicas provocando doenças graves, especialmente nos mamíferos. Aliás, os elementos vestigiais que mais frequentemente estão associados a intoxicações no Homem são o chumbo, o cádmio, o mercúrio e o arsénio (Varennes, 2006).

Dos metais aqui referidos, o mais abundante nas escombreiras, nos terrenos circundantes e na própria Ribeira do Bodelhão é sem sombra de dúvida o ***arsénio***,

que constitui cerca de 25% da composição dos resíduos da lavaria, que sem qualquer tratamento químico ameaçam perigosamente todos os locais onde está depositado e os terrenos adjacentes.

2.1. Cobre

O cobre é um metal muito abundante na crusta terrestre. É usado para manufacturar moedas e artefactos desde as civilizações antigas. O cobre apresenta-se na natureza sob quatro estados de valência: metálico Cu^0, ião cúprico Cu^{2+}, o ião cuproso Cu^{1+}. Em solução o cobre ocorre na valência Cu^{2+}, predominando nas águas superficiais e subterrâneas. O ião cúprico liga-se preferencialmente a ligantes inorgânicos tais como o H_2O, OH^-, CO_3^{2-} e SO_4^{2-} e minerais de argila (Kabata-Pendias *et al.*, 2001; Batista, 2003). Para ambientes com pH superior a 7 a forma $Cu(OH)_3^-$ predomina e o par de iões $CuCO_3(aq)$ predomina em águas arejadas com espécies dissolvidas de CO_2. O teor do ião Cu^{2+} em solução é muito baixo e diminui com o aumento do pH. Em solos alcalinos o cobre forma o ião $Cu(OH)^+$ que é adsorvido aos carbonatos, podendo formar outros compostos insolúveis como o hidróxido de cobre $Cu(OH)_2$ e o hidroxicarbonato de cobre ($CuCO_3.Cu(OH)_2$). O Cu^{2+} é isomórfico com o zinco, magnésio e ferro, distribui-se na natureza sob a forma de sulfuretos, arseniatos, cloretos e carbonatos, em minerais como a Malaquite [$Cu_2(CO_3)(OH_2)$], Azurite [$Cu_3(CO_3)_2(OH_2)$], Bornite [Cu_5FeS_4], Cuprite [Cu_2O], Covelite [CuS], Calcocite [Cu_2S] e o mais abundante ***Calcopirite*** [$CuFeS_2$] (ver Figura 18). A concentração média de cobre nos solos é normalmente de 30 mg/kg e nos xistos é de 45 mg/kg (Ferreira, 2004; Adriano, 1986).

Fig. 18. Amostra de Calcopirite, com Moscovite, Apatite e Siderite das Minas da Panasqueira (fonte: n&n minerals).

A combinação única das suas propriedades, durabilidade, condutividade eléctrica e térmica e maleabilidade tornaram-no num metal com uma panóplia de aplicações possiveis (WHO, 2004; IPCS, 2010).

Do cobre explorado actualmente 65% é usado na indústria eléctrica e electrónica, cerca de 15% na construção civil e os restantes 20% em equipamentos domésticos, hidráulicos e de engenharia (WHO, 2004; IPCS, 2010). O sulfato de cobre é mundialmente usado para inibir o crescimento de algas em reservatórios municipais, equipamentos de irrigação, piscinas e sistemas de refrigeração industrial, o que constitui apenas 7% da sua produção total. A agricultura ocupa 65% dessa produção e 28% na indústria que inclui a produção de ***Arsenato de Cobre Cromatado*** – ***CCA*** (preservante de madeira), galvanoplastia e fabrico de corantes (Moreschi, s/d).

Apesar da sua abundância, o excesso deste elemento em zonas de exploração mineira, zonas industrializadas e solos agrícolas é considerado como uma contaminação. Segundo o Decreto-Lei nº 118/2006 da Legislação Portuguesa a concentração máxima permitida nos solos agrícolas varia entre os 50 mg/kg para pH≤5, 100 mg/kg para 5<pH<7 e 200 mg/kg para pH≥7. Por norma, o cobre é um elemento com pouca mobilidade nos solos, excepção feita para os solos ácidos com baixo teor em matéria orgânica. Os principais processos que controlam a sua retenção no solo são a coprecipitação, complexação orgânica, fixação microbiana e adsorção. Esta será tanto maior quanto maior for a percentagem de óxidos de ferro (cristalinos ou não), óxidos de manganês, hidróxidos de alumínio e minerais argilosos (Kabata-Pendias *et al.*, 2001; Batista, 2003).

O cobre é um nutriente essencial ao desenvolvimento das plantas, que o absorvem através de quelatos de cobre, mas é necessário apenas em pequenas quantidades. As concentrações ideais para o desenvolvimento das plantas situam-se entre os 5 e os 20 mg/kg (Varennes, 2003). Concentrações abaixo do valor mínimo resultam em deficiência de cobre na sua nutrição e acima do valor máximo originam sintomas tóxicos nas plantas tais como destruição das membranas sobretudo nas raízes (local de acumulação preferencial). Estas plantas quando entram na cadeia alimentar do Homem constituem um risco para a saúde pública (Kabata-Pendias *et al*, 2001).

O cobre ocorre naturalmente em águas mas em concentrações abaixo dos 20 µg/L e quando em concentrações superiores a 5 mg/L torna a água imprópria para consumo dando-lhe sabor particular e por isso prejudicial à saúde. Segundo pesquisas, a exposição prolongada a este elemento pode provocar intoxicações graves e doenças no fígado. Em pequenas doses mínimas é benéfico ao organismo humano pois auxilia e catalisa a assimilação do ferro na síntese da hemoglobina do sangue (CETESB, 2010).

2.2. Estanho

O estanho, de símbolo químico Sn, é um dos metais mais antigos conhecidos do Homem. Não se sabe quem descobriu este elemento mas é desde a antiguidade, há cerca de 5500 anos, usado em ligas metálicas (Levy, 2009). Era usado na formação de três ligas principais, o Bronze, liga de Sn-Cu, usada em joalharia, arte, ferramentas, utensílios e armamento, dado que esta liga é mais forte que o cobre ou estanho sózinhos; a Solda Branda, de estanho e chumbo, cujo baixo ponto de fusão permitia unir superfícies metálicas e por isso era usada em ferramentas, peças para canalização e para fabrico de potes metálicos; e a Liga *Pewter*; uma mistura de estanho com quantidades pequenas de outros metais, usada especialmente no armamento dos Romanos e em alguns utensílios de cozinha (Levy, 2009). Actualmente o estanho é usado no fabrico destas três ligas bem como outras, tais como Ligas *Babbit* ou *White Metal*, Ligas Fusíveis, Ligas de Sn-Zn e Ligas de Sn-Ni, com uma panóplia de aplicações comerciais desde a indústria electrotécnica e automobilística, peças ornamentais, revestimento de peças e ferramentas, peças decorativas e de uso doméstico, na indústria química, peças de relógio, instrumentos científicos, fabrico de vidro, papel, tintas, indústria farmacêutica, pesticidas, entre outros (Levy, 2009; Robertson, 1982).

Existem poucos minerais de estanho, mas a ***cassiterite*** (SnO_2) (ver Figura 19) é o único minério com interesse comercial, que na sua forma mais pura pode conter mais de 78% de estanho. Não obstante, é de realçar a importância marginal de minerais como a estanite e a cilindrite. Os depósitos ricos neste minério estão invariavelmente associados a rochas graníticas, ou a rochas resultantes da meteorização e litificação de sedimentos proveniente de rochas graníticas, tais como aluviões, no leito de rios ou vales. Uma vez que o óxido de estanho é insolúvel e resistente á meteorização, a concentração deste minério nos solos e águas é relativamente baixa variando entre 1 a 4 ppm, sendo que alguns solos possuem menos de 0.1 ppm (Levy, 2009).

Fig. 19. Amostra de Cassiterite da Mina da Panasqueira (fonte: n&n minerals).

A Ásia é o continente com as maiores reservas deste metal, nomeadamente em países como a Rússia, China, Indonésia Tailândia e Coreia do Sul, segue-se a América do Norte e do Sul (Argentina, Bolívia, Brasil e Perú), a Europa, a Austrália e África (Nigéria e Zaire) (Robertson, 1982)

O estanho na sua forma atómica ou molecular não é muito tóxico para qualquer tipo de organismo, a forma orgânica apresenta-se como a forma mais tóxica. Os compostos orgânicos de estanho dificilmente são atenuados naturalmente pelos ecossistemas, uma vez que são muito persistentes e não são biodegradáveis. As formas orgânicas de estanho difundem-se ao longo de várias massas de água quando absorvidas em lamas. São compostos muito tóxicos para organismos fúngicos, algas e fitoplâncton, sendo que este último é um elo muito importante de ligação entre sistemas aquáticos uma vez que é uma fonte de oxigénio para outros organismos, tendo assim um papel fundamente na cadeia alimentar subaquática (Levy, 2009).

Existem várias formas de estanho orgânico com toxicidades igualmente variáveis. A forma *Tributyltin* é a mais tóxica para os peixes e para os organismos fúngicos, ao passo que, a forma *Trifenyltin*, é a mais perigosa para o fitoplâncton. A exposição a estes compostos ocorre, preferencialmente, nas massas mais superficiais de água, visto que é aqui que se acumulam. Podem causar distúrbios no crescimento, reprodução, no sistema enzimático e nos padrões de alimentação dos organismos subaquáticos. Estas formas orgânicas são também as mais tóxicas para o Homem, cujos efeitos variam segundo a forma e o tempo de exposição. A forma Triethyltin é a mais nociva, que pode entrar no corpo humano através da ingestão, da respiração e através da epiderme, resultando em sintomas por exposição aguda ou crónica. A exposição aguda causa irritações dos olhos e pele, dores de cabeça, dores de estômago, tonturas, suores, falta de ar e problemas urinários. A longo prazo provocam depressões, lesões no fígado, mau funcionamento do sistema imunitário, danos nos cromossomas, redução dos glóbulos vermelhos no sangue e danos cerebrais. Apesar dos perigos que envolvem, continuam a ser aplicados em várias indústrias (Levy, 2009).

2.3. Zinco

O zinco, de símbolo químico Zn, ocorre naturalmente na crusta terrestre, com uma concentração média nos xistos de 100 mg/kg e nos solos em geral varia entre 10 e 300 mg/kg (Ferreira, 2004; Adriano, 1986). Apresenta-se sobretudo na forma de sulfuretos simples como a ***Blenda*** (ZnS) (ver Figura 20), presente na mineralização do jazigo da Mina da Panasqueira, bem como em carbonatos como a Smithsonite ($ZnCO_3$), silicatos como Hemimorfite ($Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$) e óxidos como a Franklinite [$(Fe,Mn,Zn)^{2+}(Fe,Mn)^{3+}{}_2O_4$].

Mesmo antes de ser reconhecido como elemento já ele era usado em épocas antigas para produzir latão graças à sua superelasticidade. Actualmente é amplamente usado na produção de metal, precedido apenas pelo ferro, alumínio e cobre, na

galvanização do ferro para impedir a sua corrosão, e na produção de fertilizantes e pesticidas (Batista, 2003; Levinson, 1980).

Por esse motivo origina contaminações em zonas mineiras, industriais e agrícolas. O teor de zinco em solução no solo é muito baixo, em solos ácidos encontra-se na sua forma hidratada e em solos alcalinos obtêm-se iões como $Zn(OH)^+$, $Zn(HCO_3)^+$ e $ZnCO_3^0$. A solubilização de minerais de zinco forma catiões Zn^{2+}, absorvíveis pelas plantas, muito móveis em ambientes ácidos e oxidantes, mobilidade essa que é controlada pelo pH, quantidade de matéria orgânica e presença de cálcio e fósforo. Ele pode ser reduzido por coprecipitação e adsorção em óxidos de ferro e manganês, ficando assim pouco disponível para absorção (Batista, 2003; Levinson, 1980).

Fig. 20. Amostra de Blenda, com Arsenopirite, Volframite e Calcite (fonte: n&n minerals).

É essencial para a boa nutrição das plantas, sendo que os teores normais deste elemento na planta variam entre os 25 e 150 mg de zinco por quilograma de matéria seca (Varennes, 2003). Abaixo desse valor mínimo considera-se que os solos são deficientes em zinco, como por exemplo, os solos arenosos sujeitos a lixiviação intensa, solos calcários e solos ricos em matéria orgânica. Para valores acima dos 300 mg/kg as plantas apresentam sintomas de toxicidade como diminuição do crescimento (Adriano, 1986), causando efeitos adversos nos animais e no Homem. Mesmo em excesso não é considerado tóxico a aves e mamíferos, não sendo assim um risco para saúde pública, dado que apresentam uma tolerância elevada à presença de altos teores deste elemento na sua dieta.

Segundo a Legislação Portuguesa e em particular o Decreto-Lei nº 118/2006 está expresso que os valores máximos admissíveis para os solos agrícolas variam entre os 150 mg/kg para pH ≤5.5, 300 mg/kg para 5.5<pH<7 e 450 mg/kg para pH≥7.

2.4. Arsénio

2.4.1. Caracterização

O arsénio, de símbolo químico As, encontra-se bem distribuído pela Natureza, nas rochas, água e ar, agrupado em compostos e mais raramente sob na sua forma elementar de cor cinza metálico. O arsénio e os seus compostos ocorrem na forma cristalina, em pó, na forma amorfa ou vítrea e normalmente ocorre combinado com elementos como o oxigénio, enxofre ou cloro com um carácter muito tóxico mesmo em baixas concentrações (OMS, 2001a; Chou *et al*, 2003).

Isolado apenas em 1250 pelo filósofo alquimista e cientista de origem alemã *Albertus Magnus*, as suas aplicação remontam a períodos mais antigos como pelos egípcios nos seus espelhos, para provocar calvice em países orientais quando misturado com cal hidratada e na medicina para tratar doenças de pele como psoríase e eczemas, malária e febres reumáticas, asma anemia perniciosa, leucemia, doença de *Hodgkins*, sífilis entre outras. Teve pouca aplicação como gás de guerra mas era popular como veneno entre elites por não ter cheiro e sabor (Mendes *et al*., 2004; Hamilton, 1995).

Pode ser encontrado em quatro estados de valência: -3 (Arsino), 0, ***+3 [Arsenito, As (III)]*** e ***+5 [Arsenato, As (V)]***, sendo os dois últimos os mais comuns e os mais importantes quando se trata de águas subterrâneas e superficiais (Kinniburgh *et al.*, 2005; OMS, 2001a; Vaclavikova *et al*., 2007). Num ambiente geoquímico primário a mobilidade do arsénio está associada às fases finais de recristalização em filões e/ou fracturas associado a complexos minerais como por exemplo a calcopirite, muito abundante nas Minas da Panasqueira. Em ambientes geoquímicos secundários, o arsénio e os seus compostos são em geral muito solúveis, mas a formação destes está intrinsecamente dependente de condições tais como a presença de minerais argilosos, óxidos e hidróxidos de ferro, alumínio, manganês e ainda matéria orgânica, pois estes têm o potencial de adsorver esse elemento (Kabata-Pendias *et al*, 2001).

Por exemplo, em solos argilosos, o arsénio é muito menos móvel em comparação com solos arenosos, dado que nos primeiros temos muitos óxidos de ferro e manganês bem como minerais argilosos que adsorvem e retêm o arsénio (Adriano, 1986). Os complexos aniónicos de arsénio como o AsO_2^-, AsO_4^{3-}, $HAsO_4^{2-}$ (solos alcalinos) e $H_2AsO_3^-$ (solos ácidos) são os que possuem maior mobilidade (Kabata-Pendias *et al*, 2001). Quando se trata de ***águas superficiais e subterrâneas, o potencial redox e o pH exercem grande influência na mobilidade e na sua especiação***, por exemplo, o ***As (V) prevalece em ambiente superficial*** (potencial redox maior) e o ***As(III) predomina em ambiente subterrâneo*** (potencial redox menor) (Vaclavikova *et al*., 2007; Kartinen *et al*., 1995; Garelick *et al.,* 2005).

2.4.2. Principais Fontes

A crusta terrestre possui cerca de 1.5 a 3 mg/kg de arsénio, sendo o vigésimo elemento com maior abundância relativa e o décimo segundo elemento mais abundante no corpo humano (Mandal *et al*., 2002; OMS, 1981). Está amplamente distribuído numa vasta gama de minerais, alguns encontrados em quantidades significativas, e é o principal constituinte de mais de duzentas espécies minerais, das quais só cerca de 60% são arseniatos, 20% sulfuretos e sais de enxofre e os restantes incluem arsenietos, arsenitos e em raras ocasiões, arsénio elementar (Mandal *et al*., 2002; OMS, 2001a; Garelick *et al.,*2005).

O mineral de arsénio mais comum é a ***Arsenopirite*** (FeAsS), muito abundante nas Minas da Panasqueira (ver Figura 21), embora seja encontrado com frequência associado a outros tipos de depósitos minerais, nomeadamente os que estão associados a mineralizações de sulfuretos, uma vez que as propriedades químicas do arsénio são muito próximas das características do enxofre (OMS, 2001a; Mandal *et al*., 2002). Os minerais que contêm maior percentagem de arsénio na sua composição são, para além da arsenopirite, o Realgar (AsS) e o Ouropigmento, As_2S_3 (OMS, 1981; EPA, 2000b; Garelick *et al*., 2005). Estes três minerais são compostos de arsénio trivalente, formados em condições sub-superfíciais redutoras, que, quando expostos a condições superficiais, oxidam e formam compostos pentavalentes, como arseniato de ferro (Garelick *et al.*, 2005). O arsénio pode ser libertado destes minérios para o solo, águas superficiais, águas subterrâneas e atmosfera (EPA, 1999; EPA 2000a).

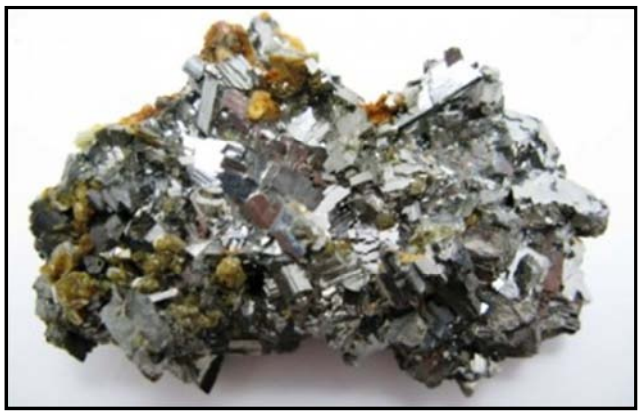

Fig. 21. Amostra de Arsenopirite da Mina da Panasqueira (fonte: n&n minerals).

As principais fontes naturais de arsénio incluem os solos, a actividade geotérmica e a actividade vulcânica enquanto que, das fontes antropogénicas destacam-se a agricultura, a indústria e a ***actividade mineira****,* estas libertam cerca do triplo da quantidade de arsénio libertado naturalmente *(*EPA, 2000b; Correia, 2008; Mandal *et al*., 2002). De todas as fontes naturais, a maior parte do arsénio concentra-se nos solos, rochas e sedimentos, pelo que são estes os principais contribuintes para as concentrações elevadas de arsénio nas águas de superfície e subterrâneas (EPA, 2000b). As concentrações deste elemento estão sempre dependentes do tipo e composição da rocha-mãe, a origem dominante do arsénio, aumentando a

concentração nos solos e sedimentos nas proximidades de depósitos ricos neste elemento, em zonas de lavra mineira de jazigos com arsénio, como é o caso das Minas da Panasqueira. A queima de combustíveis fósseis, centrais termoeléctricas e fundições ou zonas de agricultura com recurso a pesticidas e fertilizantes fosfatados são também potenciais fontes de contaminação (OMS, 1981; OMS, 2001a; Kinniburgh *et al.*, 2005).

Relativamente às águas, o arsénio pode ocorrer naturalmente devido aos processos de libertação de rochas e sedimentos, isto é, associado a um dado ambiente geoquímico como depósitos vulcânicos e fontes geotermais, ou devido a fontes antropogénicas como drenagens ácidas de minas e drenagens de aterros sanitários (ver Tabela 3) (Jain *et al*., 2000). O estado de valência do arsénio depende do seu potencial redox, sendo que **as duas formas inorgânicas mais comuns são o arsénio trivalente (arsenito) e o pentavalente (arsenato**), e a as formas orgânicas mais vulgares são o ácido metilarsónico e ácido dimetilarsinico mas estão presentes em menores quantidades (Mandal *et al*., 2002; Hossain, 2006; OMS, 1981; Correia, 2008).

A ingestão das espécies inorgânicas dissolvidas nas águas de consumo é a via principal de exposição a este elemento (Hossain, 2006). Tanto nas águas superficiais como nas subterrâneas a concentração de arsénio é de, geralmente, 1 µg/L (ou 1 ppb) (ver Tabela 3), mas pode facilmente exceder os 1000 µg/L (ou 1 ppm) em zonas de lavra mineira devido às drenagens mineiras ácidas, fenómenos geotermais, em solos onde o arsénio é naturalmente muito concentrado (Chou *et al.,* 2003; OMS, 2001a), ou situa-se entre os 100 a 500 µg/L (100 a 500 ppb) nas águas subterrâneas adjacentes a explorações com enxofre (OMS, 2001a).

Tabela 3. Concentração de arsénio em alguns rios (Correia, 2008)

Massa de água e localização	Concentração de arsénio (média ou intervalo de valores) (µg/L)	Referências
Rios		
Noruega	0,25 (<0,02 – 1,1)	(Lenvick *et al.*, 1978 *in* Kinniburgh and Smedley, 2005)
Sudeste dos EUA	0,15 – 0,45	(Waslenchuk, 1979 *in* Kinniburgh and Smedley, 2005)
EUA	2,1	(Sonderegger e Ohguchi, 1988 *in* Kinniburgh and Smedley, 2005)
Dordogne, França	0,7	(Seyler e Martin, 1990 *in* Kinniburgh and Smedley, 2005)
Rio Po, Itália	1,3	(Pettine *et al.*, 1978 *in* Kinniburgh and Smedley, 2005)
Rios europeus poluídos	4,5 – 45	(Seyler e Martin, 1990 *in* Kinniburgh and Smedley, 2005)
Rio Danube, Baviera	3 (1 – 8)	(Quentin e Winkler, 1974 *in* Kinniburgh and Smedley, 2005)
Captação de Schelde, Bélgica	0,75 – 3,8 (até 30)	(Andrea e Andrea, 1989 *in* Kinniburgh and Smedley, 2005)
Sob influência de águas subterrâneas com elevados níveis de arsénio:	190 – 21 800	(Cáceres *et al.*, 1992 *in* Kinniburgh and Smedley, 2005)
Norte do Chile	400 – 450	(Sancha, 1999 *in* Kinniburgh and Smedley, 2005)
Córdoba, Argentina	7 - 114	8Lerda e Prosperi, 1996 *in* Kinniburgh and Smedley, 2005)
Sob influência geotermal:		
Serra Nevada, EUA	0,20 – 264	(Benson e Spencer, 1983; McLaren e Kim, 1995; Robinson *et al.*, 1995; Nimick *et al.*, 1998 *in* Kinniburgh and Smedley, 2005)
Waikato, Nova Zelândia	32 (28 – 36)	
Rios Madison e Missouri, EUA	44 (19 – 67) 10 - 370	
Sob influência de minas		
Ron Phibun, Tailândia	218 (4,8 – 583)	(Williams *et al.*, 1996 *in* Kinniburgh and Smedley, 2005)
Ashanti, Gana	284 (<2 – 7 900)	(Smedley *et al.*, 1996 *in* Kinniburgh and Smedley, 2005)
Colômbia Britânica, Canadá	17,5 (<0,2 – 556)	(Azcue *et al.*, 1994 *in* Kinniburgh and Smedley, 2005)

De um modo geral, **qualquer fenómeno que altere as características de oxidação-redução do local em questão é peça chave para acelerar os mecanismos responsáveis pelo arsénio em excesso** em aquíferos. A presença deste em águas subterrâneas depende de factores como a sorção-desorção, precipitação-dissolução, oxidação-redução, troca iónica, dimensão das partículas, quantidade de matéria orgânica, actividade biológica, características geológicas, geoquímicas e hidrológicas e o fluxo de um aquífero (Correia, 2008; Jain *et al*., 2000).

2.4.3. Produção e Aplicações

Nos anos setenta, cerca de 80% do arsénio produzido destinava-se á agricultura e florestas, na preparação de pesticidas, herbicida, insecticida, venenos e em menores quantidades na indústria do vidro e cerâmica, madeiras, como aditivo em alimentos e medicamentos para animais e humanos (OMS, 1981; e Nriagu, 1994 in EPA, 2000b; Correia, 2008).

Em 1983, os pesticidas à base de arsénio eram a classe de biocontroladores mais usada nos EUA (Woolson, 1983 in OMS, 2001a; Correia, 2008). Mais tarde em 1990, o arsénio importado para os EUA era principalmente usado em **preservantes de madeira** (70%), químicos para a agricultura (22%), indústria do vidro (4%), ligas não metálicas (2%), semicondutores, etc. (2%) (OMS, 2001a; EPA, 2000b; OMS, 2001a; Correia, 2008). Actualmente, a maior parte da produção do arsénio é usada como conservante para madeiras, embora compostos orgânicos de arsénio ainda sejam usados na agricultura como pesticida, sobretudo no cultivo e tratamento de algodão, como aditivos alimentares nas rações de gado e anti-parasitas, como medicamentos em alguns países e mais recentemente como integrante no tratamento de doentes com leucemia promielocítica aguda, entre outros (Ver Tabela 4) (EPA, 2000b; Chou *et al*., 2003;).

Tabela 4. Resumo de alguns dos usos do arsénio (*EPA, 2000b in Correia, 2008*).

Sector	Usos
Madeira	Produtos para conservação de madeira
Agricultura	Pesticidas, insecticidas, fungicidas, desfoliante, agentes de descasca de árvores, esterilizantes do solo
Agro-pecuária e avicultura	Aditivos alimentares, agentes de prevenção de doenças, anti-parasitas, algicidas
Medicina	Drogas anti-sifilíticas, quimioterapia, tratamento da tripanossomíase, amebíase e doença do sono
Indústria	Vidro, electrofotografia, catalisadores, pirotecnia, tinta anti-incrustante, corantes e sabões, cerâmica, substâncias farmacêuticas, ligas (soldas automóveis e radiadores), placas de baterias, células solares, dispositivos optoeléctrica, aplicações semicondutoras, díodos emissores de luz em relógios digitais

Até ao ano de 2004 a ***China era a principal fonte de arsénio***, com cerca de 50% da produção, seguido pelo Chile, Perú e Marrocos (Brooks, 2009). O arsénio é aproveitado como subproduto das explorações mineiras de cobre no Perú e ouro na China, produzindo-se quer arsénio metálico quer arsénio trivalente**. Os EUA eram, até esta data, o principal consumidor de arsénio para aplicação em preservantes de madeira***,* nomeadamente o CCA, para as casas pré-fabricadas e em parques infantis, mesas de piqueniques, passeios, varandas e postes (Brooks, 2009). A partir desta altura, o mercado global do arsénio e a importação para os EUA para uso doméstico começou a declinar consideravelmente dado que, crescia a preocupação entre as principais empresas madeireiras com os efeitos tóxicos da exposição de arsénio nos humanos e o consumo para fins domésticos reduziu-se assim de 21600 t em 2003 para 5280 t em 2007 para 4130 t em 2008 (Brooks, 2009). Mais de 50% do arsénio, isto é, trióxido de arsénio, que era usado principalmente na indústria de preservação da madeira para uso não doméstico, desceu cerca de 90% a partir do ano de 2004 (Brooks, 2009). O resto do arsénio era usado em químicos para a agricultura, quer directamente quer convertidos em ácidos, ou fabrico e tratamento de vidro, entre outros (Brooks, 2009). O mesmo aconteceu com a importação de compostos de arsénio para os EUA.

Em ***2008*** são importadas 4800 toneladas destes compostos, um decréscimo de 32% comparados com as 7010 t em 2007) (Brooks, 2009). Estes compostos consistem principalmente de trióxido de arsénio que contém cerca de 76% de arsénio, e são fornecidos principalmente por Marrocos (cerca de 70%) e China (20%) (Brooks, 2009). Relativamente ao arsénio metálico, os EUA importavam 376 t em 2008, representando um decréscimo de 50% relativamente às 759 t em 2007, de países como a China, Japão e Alemanha) (Brooks, 2009). Devido à redução voluntária das empresas em incluir o CCA no fim do ano de 2003, foram apenas importadas para os EUA 6320 t de trióxido de arsénio, integrante do CCA, ao invés das 20600 t importadas em 2003 (Brooks, 2009). Por sua vez a exportação de arsénio metálico dos EUA em 2008 foi aumentando timidamente desde 2004, das 1050 t produzidas incluíam destinos como as Honduras (38%), República da Coreia (24%), França (15%), Guatemala (14%) e o Reino Unido (3%) (Brooks, 2009).

2.4.4. Implicações para a Saúde

Já há algum tempo que os efeitos nocivos da contaminação por arsénio são conhecidos, especialmente devido ao aparecimento dos primeiros sintomas na aplicação deste como medicamento (OMS, 2001a). O arsénio é um grande integrante da composição da crusta terrestre e a exposição humana a este elemento pode acontecer por três vias: inalação de ar, ingestão de água (a via principal) e alimentos e absorção dérmica (Abernathy, 2001; EPA, 2001), estando mais disponível nas proximidades das suas fontes naturais e antropogénicas descritas anteriormente. ***A sua toxicidade e os efeitos adversos cumulativos*** que daí resultam dependem de factores como o tempo de exposição, estado de valência e natureza orgânica ou inorgânica (Nave, 2006; EPA, 2001; Mendes *et al*., 2004). As formas tri- e pentavalente de arsénio inorgânico são consideradas como as mais tóxicas mas,

segundo estudos, a forma orgânica trivalente, ácido monometilarsónico, é ainda mais tóxica que as anteriores (Correia, 2008; Mandal *et al*., 2002; EPA, 2000b).

Os sintomas apresentados parecem variar consoante os indivíduos, populações e claro situação geográfica bem como, factores nutricionais, de higiene, diferenças na idade, sexo, etnia, malformações genéticas, exposição a outros contaminantes, dose ingerida e duração da exposição condicionam o aparecimento e tipo de sintomas (OMS, 2001b; Abernathy, 2001; EPA, 2000a; Ahamed *et al.,* 2006; Mandal *et al*., 2002; Correia, 2008; OMS, 2001b). Como tal, não existe uma definição universal da doença causada pela exposição ao arsénio, mas sim, uma variedade de sintomas influenciada por uma panóplia de factores (OMS, 2001b).

A nível do ***sistema cardiovascular*** os sintomas desenvolvidos são a hemólise, anomalias cardivasculares, doença de Raynaud, arritmias cardíacas, estreitamento e oclusão dos vasos sanguíneos, despolarização e/ou enfarte do miocárdio, gangrena e gangrena de pele negra (limitada geograficamente apenas a Taiwan na China) levando à amputação dos membros afectados, entorpecimento das extremidades, caludicação intermitente, amputação espontânea, doença isquémica do coração e hipertensão induzida (OMS, 2001a; Mandal *et al*., 2002; Mahata *et al*., 2003 in Correia, 2008; EPA, 2000a; Chen *et al*., 2007; Abernathy, 2001).

No ***sistema gastrointestinal*** pode causar esofagites ligeiras, gastrites ou colites, absorção deficiente, perda de peso, isto em casos da ingestão crónica de doses pequenas (Mandal *et al*., 2002), da ingestão aguda destacam-se diarreias e vómitos (EPA, 2000a; OMS, 2001a).

O ***sistema hematopoético*** é afectado negativamente levando a anemias, leucopenia, trombocitopenia, reticulocitose, hiperplasia eritróide e para doses elevadas de arsénio depressão da medula óssea (Mandal *et al*., 2002; EPA, 2000a; OMS, 2001a). Podem também causar alterações hepáticas que incluem cirroses, hipertensão portal sem cirrose, degeneração dos tecidos gordos, neoplastia hepática primária e aumento do volume do fígado (Tsai et al., 1999 in EPA, 2000a; Mandal *et al*., 2002; EPA, 2000a).

Os rins para além de serem um local fundamental na conversão de arsénio pentavalente são também a principal via de excreção deste elemento do organismo e, tal como o fígado, têm tendência para o acumular em casos de exposições crónicas (OMS, 2001a; Mandal *et al*., 2002; Abernathy, 2001; Correia, 2008). Os danos no ***sistema hepático*** incluem hematúrias e proteanúrias, oligúria, choque e desidratação, falhas renais, necrose cortical e cancro (Mandal *et al*., 2002; OMS, 2001a; Correia, 2008).

Os danos no ***sistema dermatológico*** (ver Figura 22) foram também intensamente estudados em vários países e a exposição crónica deste sistema ao arsénio, especialmente por ingestão, causa diminuição da espessura da pele, melanose difusa e localizada, queratoses, hiperqueratoses, doença de Bowen e variados cancros da pele, hipopigmentação ou hiperpigmentação (Jain *et al.*, 2000; Chakraborti *et al.,* 2002; Abernathy, 2001; Mandal *et al*., 2002; Ahamed *et al.*, 2006; OMS, 2001a; EPA, 2000a).

Fig. 22. Lesões causada pela ingestão de água contaminada com arsénio no Bangladesh (Correia, 2008).

Alguns estudos demonstram que também causa problemas no ***sistema reprodutor*** dificultando o desenvolvimento fetal, aumentando o número de malformações congéticas, partos prematuros, pré-eclampsia, doenças cardíacas congénitas, nascimentos com baixo peso, abortos espontâneos, aumento da mortalidade fetal, neonatal e pós-natal (Mandal *et al*., 2002; Abernathy, 2001; EPA, 2000a; OMS, 2001a).

Os danos no ***sistema imunitário*** ainda não estão bem esclarecidos mas presume-se que o consumo de arsénio cause danos citogenéticos em linfócitos e debilitação geral do próprio sistema imunitário (Mandal *et al*., 2002; EPA, 2000a). Segundo vários autores, a diabetes mellitus está associada ao consumo de água contaminada com arsénio, com um aumento significativo da mortalidade nessas áreas como é o caso do Bangladesh e Taiwan (Mandal *et al*., 2002; OMS, 2001a; Abernathy, 2001; EPA, 2000a; Chen *et al.,* 2007).

Pensa-se que provoque mutações em vários tipos de células, e algumas dessas alterações podem causar ***danos no genoma*** transmissíveis às gerações seguintes e/ou causar cancro, nomeadamente a espécies trivalentes que são mais genotóxicas que outras (Abernathy, 2001; OMS, 2001a; Mandal *et al*., 2002). Os pacientes tratados com medicamentos com arsénio na sua composição demonstraram muito maior incidência de carcinomas na pele, sobretudo carcinoma espinocelular e carcinoma basal (Mandal *et al*., 2002; Abernathy, 2001).

A ***exposição ao arsénio e o aparecimento de cancro*** estão assim indubitavelmente interligados e esta relação tem sido amplamente estudada (ver Tabela 5). Segundo a EPA o arsénio é um carcinogéneo de classe A, tendo por base "evidências suficientes em seres humanos" podendo causar cancro em inúmeros órgãos, dependendo da via e do tempo de exposição. Existe já muita literatura a evidenciar os efeitos nocivos deste elemento no nosso organismo, mas existe ainda

um longo caminho a percorrer no sentido de entender completamente todos os seus efeitos.

Tabela 5. Relação entre a concentração de arsénio em águas de consumo e o risco de cancro que daí advém (Mondal *et al.,* 2006)

Nível de arsénio em água de consumo (µg As/L)	Risco de cancro aproximado (assumindo um consumo de 2 L de água por dia)
0,5	1 em 10 000
1	1 em 5 000
3	1 em 1667
4	1 em 1250
5	1 em 1000
10	1 em 500
20	1 em 250
25	1 em 200
50	1 em 100

CAPÍTULO III

AMOSTRAGEM

1. Materiais e Métodos

Do equipamento usado na amostragem destaca-se o ***Analisador Portátil de Fluorescência por Raios X*** para analisar a constituição dos solos e as ***Sondas de pH e do Oxigénio dissolvido*** para as amostras de água, equipamentos usados no campo, e ainda o ***Condutivímetro*** usado no laboratório (ver Figuras 23 a 25).

Fig. 23. Sondas usadas na amostragem para mediação do pH e oxigénio dissolvido.

Fig. 24. Analisador Portátil de Fluorescência por Raios X usado na amostragem para leitura das concentrações dos elementos no solo.

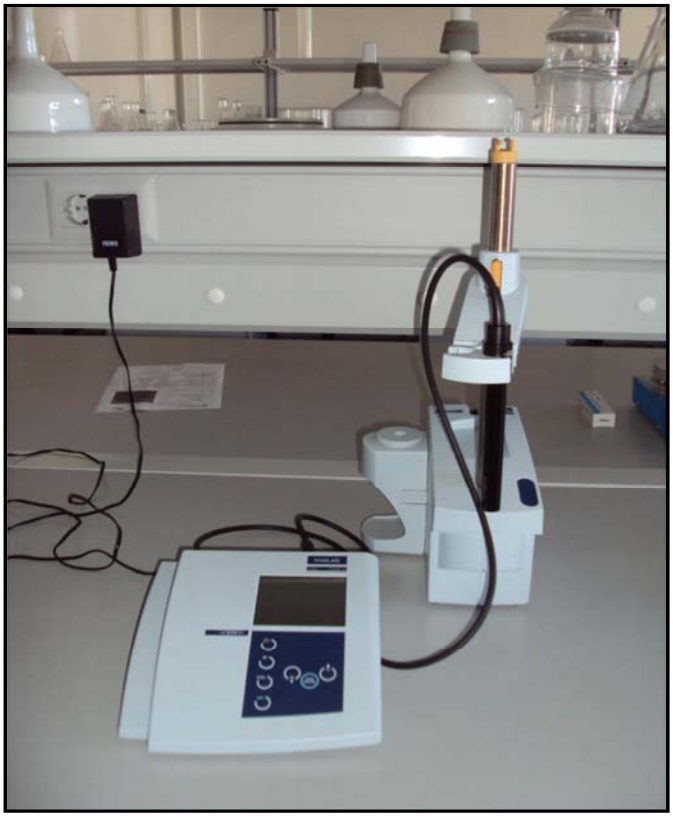

Fig. 25. Condutivímetro usado no laboratório.

Tendo em conta os locais seleccionados para o presente estudo, podemos ter amostras de água ou solo, ou em alguns casos, amostras de ambas. Os parâmetros físico-químicos das águas foram analisados no próprio local com recurso às sondas acima referidas. Colheram-se amostras em duplicado, devidamente condicionadas para o transporte, para se determinar no laboratório a condutividade e a especiação do arsénio. Os solos foram apenas analisados *in situ*, com recurso ao Analisador Portátil de Fluorescência por Raios X, e tratados posteriormente com o software de estimação geoestatística *Surfer*®.

A ***sonda de pH*** determina para além deste parâmetro, o potencial de oxidação-redução, ou Eh, e a temperatura da amostra de água. O mesmo acontece para a ***sonda do Oxigénio dissolvido***, que para além desta variável determina a temperatura e a percentagem de saturação em oxigénio. O condutivímetro usado no laboratório, como o próprio nome indica, dá indicação sobre a condutividade e ainda a quantidade de sólidos totais dissolvidos e a temperatura da amostra.

A ***especiação do arsénio*** nas amostras de água foi gentilmente realizada pelo LNEG, através dos métodos analíticos de Espectometria de Emissão Óptica com ICP acoplada a Gerador de Hidretos (EOE-ICP-GH) e Voltametria de Redissolução Anódica de Onda Quadrada.

As coordenadas geográficas dos locais de amostragem foram recolhidas através de um GPS e georeferenciadas para coordenadas *UTM Datum WGS84*, para assim serem introduzidas no *software* de estimação geoestatística *Surfer*®.

Apesar de a sua utilização mais comum ser a medicina, os Raios X, compõem a base de muitas técnicas científicas de medição, sendo uma delas a ***Espectrometria de Fluorescência por Raios X***. Este tipo de análise é aceite actualmente pela EPA dada a grande evolução que houve na sua concepção.

É uma técnica não destrutiva que permite fazer em simultâneo uma análise qualitativa de uma amostra sólida, identificando os elementos aí presentes, e quantitativa, determinando a proporção em que cada um dele se encontra. Cada elemento é identificado pelo seu comprimento de onda dispersivo (λ) ou energia (E) característico da emissão de Raios X ou de energia dispersiva e a sua quantidade é determinada através da intensidade (I) dessa emissão (www.innovx.com).

Todos os átomos têm um número fixo de electrões, partículas carregadas negativamente, distribuídas em orbitais circulares em torno do núcleo. A Energia Dispersiva ou o Comprimento de Onda gerados na Fluorescência de Raios X usam a actividade nestas três orbitais, denominadas K, L e M, em que a K é a mais próxima do núcleo.

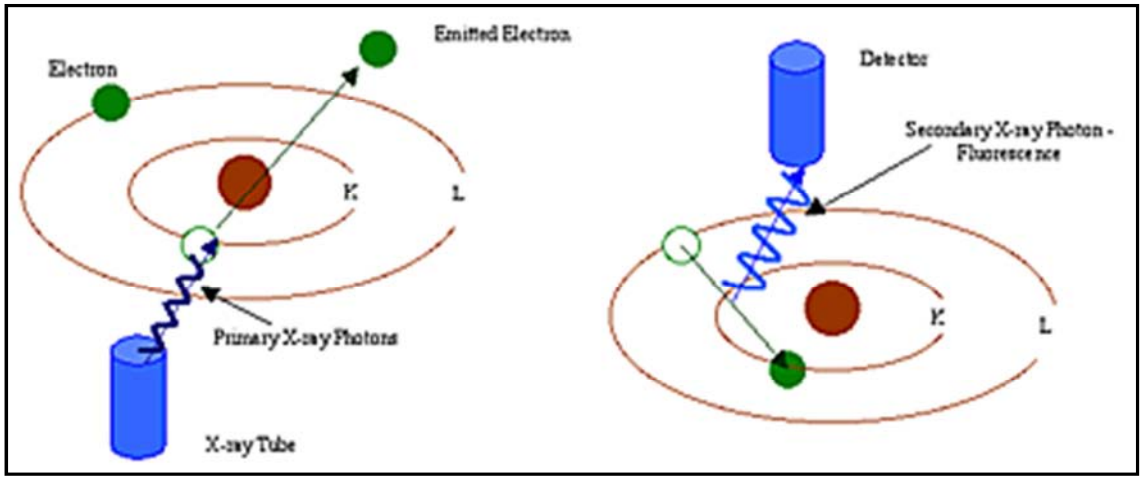

Fig. 26. Esquema que sintetiza o processo de Fluorescência. À esquerda, são emitidos os fotões primários de Raios X de elevada energia que destabilizam o átomo transformando-o em ião, por remoção de um electrão da orbital interior K. À direita, o electrão presente na orbital L migra para a orbital K no sentido de repor a estabilidade da molécula, libertando subsequentemente fotões secundários captados pelo Espectrómetro/Detector (fonte: www.innovx.com).

Na Espectrometria de Fluorescência de Raios X são emitidos fotões primários de Raios X de elevada energia de uma fonte em direcção à amostra em análise. Estes fotões devido às suas características altamente energéticas conseguem retirar os electrões das orbitais mais próximas do núcleo, K ou L, transformando estes átomos em iões, partículas muito instáveis. Por este motivo, os electrões presentes nas orbitais mais exteriores vão agora preencher o espaço vago naquelas orbitais, no sentido de recuperarem a sua estabilidade. À medida que estes electrões migram de uma orbital para a outra é emitida uma energia, fotões secundários de Raios X, designada por Fluorescência (ver Figura 26). Como esta energia emitida é

característica de um elemento específico, a sua quantificação permite assim distinguir esse elemento dos restantes numa amostra de solo (www.innovx.com).

A energia emitida pelo fotão de Raios X determina-se através da diferença entre a energia da orbital inicial e final das transições, como se pode ver na Equação (1) (www.innovx.com):

$$E = h.c.\lambda^{-1} \qquad (1)$$

Em que:

E - Energia do Fotão ou *quantum*

h - Constante de Planck ($h = 6.62606896(33) \times 10^{-34}\ J.s$)

c- Velocidade da Luz (c $= 299792458\ m/s$)

λ – Comprimento de Onda característico do fotão.

É uma técnica de análise de amostras em que estas não precisam de preparação, não são destruídas e é de fácil implementação, e por esse motivo apresenta uma vantagem competitiva em relação aos métodos de análise em fase aquosa que envolvem processos morosos e mais dispendiosos. Contudo, nos casos em que se pretende obter uma análise mais precisa da concentração de cada elemento, por exemplo em ppb, esta será a técnica a adoptar.

Todas as técnicas de análise elementar são susceptíveis a interferências, quer de natureza química ou física, que têm, de ser corrigidas ou compensadas para que se obtenham resultados mais precisos. Nos métodos de análise em fase aquosa das substâncias as principais interferências a corrigir implicam a implementação de novas técnicas de preparação das amostras, correcção e modificações nos equipamentos ou ajustes de erros matemáticos nos *softwares* usados. Na Espectrometria de Fluorescência por Raios X o principal erro na medição é causado pela presença de elementos específicos presentes na amostra (efeitos da matriz) que podem influenciar a medição de um elemento de interesse. Esta limitação, e outras como a geometria da amostra, têm sido alvo de estudo pelos produtores dos equipamentos de tal modo que, estas imprecisões estão bem documentadas e já são implementados correcções nos *softwares* de análise (www.innovx.com).

A análise quantitativa na Espectrometria de Fluorescência por Raios X é normalmente realizada segundo métodos empíricos, isto é, com recurso a curvas de calibração com propriedades similares à do elemento desconhecido, ou através de parâmetros fundamentais. Este último método é o mais usado, a análise decorre sem recurso às curvas de calibração e permite que o operador use o sistema no próprio instante determinando o elemento bem como a sua concentração sem ter de calibrar previamente o equipamento com as curvas para cada elemento (www.innovx.com).

O Analisador Portátil de Fluorescência por Raios X de Energia Dispersiva usado neste trabalho tem assim três componentes principais (ver Figuras 27 e 28). Possui uma Fonte de Excitação que actua sobre os elementos presentes na amostra, um Espectrómetro/Detector que recebe a energia libertada e ainda um Sistema de Recolha/Processamento de Dados que envia para o PDA, presente no equipamento, a informação obtida, isto é, a composição elementar da amostra analisada bem como a quantidade de cada elemento.

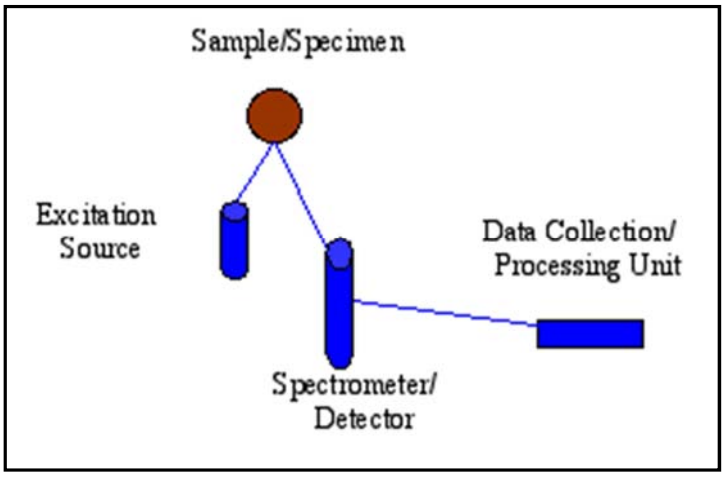

Fig. 27. Representação dos três componentes principais do Analisador Portátil de Fluorescência por Raios X: a Fonte de Excitação, o Espectrómetro/Detector e o Sistema de Recolha/Processamento de Dados que envia para o PDA a informação obtida (fonte: www.innovx.com).

Fig. 28. Modelo um Analisador Portátil de Fluorescência por Raios X com PDA incorporado, e descrição dos seus componentes (fonte: www.innovx.com).

Através da informação que Sistema de Recolha/Processamento de Dados envia para o PDA é possível assim visualizar a composição do solo a analisar. Como já foi referido anteriormente, este equipamento avalia não só a composição mas também a concentração de cada elemento presente numa amostra, mas possui as suas limitações como qualquer outro equipamento.

Este equipamento opera segundo uma gama de valores de concentração e por esse motivo possui um valor mínimo de detecção e um valor máximo. O equipamento tem a priori um limite mínimo para cada elemento químico definido no seu *software*, de tal forma que, aquando da leitura, se esse elemento se encontrar abaixo desse valor, por ser um valor muito pequeno quando comparado com a concentração de outros elementos, a leitura indica que este não é detectado (ver Figura 29). Se pelo contrário estiver acima do limite mínimo de detecção, o equipamento considera-o como presente na amostra analisada e estima assim a sua concentração (em ppm). Está também estabelecido a priori um valor máximo de quantificação neste equipamento, que neste caso é de 100000 ppm. Para valores superiores a este, o equipamento não consegue indicar uma quantidade precisa e por isso indica apenas que esse elemento tem uma concentração superior a 10%.

No tratamento dos dados neste trabalho foram obtidas leituras superiores a 10% em alguns elementos e por questões de simplificação admitiu-se que a concentração, nestes casos, era igual a 100000 ppm. Verificou-se mais tarde, no tratamento da amostragem, que tinham também ocorrido algumas interferências nas leituras dos metais, nomeadamente do Mercúrio e Zircónio, por acção de metais como o Enxofre, entre outros. De qualquer forma, no Capítulo seguinte serão apresentados os resultados obtidos mas é de ter em atenção que as leituras desses metais poderão não corresponder à realidade. Para confirmar essas concentrações terão, em trabalhos posteriores, de ser realizados ensaios laboratoriais, em fase aquosa, para se determinar as concentrações verdadeiras.

Fig. 29. Tabela Periódica em que estão representados os Limites Mínimos de Detecção do Analisador Portátil de Fluorescência de Raios X para cada elemento (fonte: **www.innovx.com**).

2. Selecção dos Locais de Amostragem

No decurso de várias visitas à Escombreira Antiga da Mina da Panasqueira e no âmbito desta tese, foram seleccionados vários locais de interesse dos quais se retiraram as amostras que integram este capítulo. São locais exemplificativos dos objectivos a que esta tese se propõe sendo possível, num estudo posterior seleccionarem-se vários outros locais de interesse. Este capítulo tem então como principal objectivo descrever cada um dos locais seleccionados e a amostragem que aí se realizou.

A amostragem decorreu na ***Escombreira e na Barragem de Lamas Antigas, no Cabeço do Pião***, e nas suas proximidades (ver Figura 30), durante os meses de Junho e Julho de 2010.

Fig. 30. Imagem retirada do *Google Earth*® em que se destaca a amarelo a Escombreira/Barragem de Lamas, a Lavaria antiga e a ETA, no Cabeço do Pião, e a azul o Rio Zêzere, a Ribeira do Bodelhão e a Ribeira de Porsim.

As amostras foram efectuadas na ***Estação de Tratamento de Águas (ETA)***, na ***Barragem de Lamas Antiga***, na ***Base da Escombreira Antiga***, nas ***margens do Rio Zêzere*** e nas **Águas do Rio Zêzere**.

Na ***Estação de Tratamento de Águas***, na análise dos fluxos de água, por implicar uma interrupção prolongada do ciclo de tratamento, não foi possível utilizar o equipamento de campo. Portanto, todos os parâmetros foram determinados no laboratório, em amostras de água recolhidas e devidamente condicionadas para o transporte e tratamento em laboratório. A amostragem neste local é designada genericamente pela sigla ***A*** e resumiu-se aos pontos ***A1*** e ***A2***.

Na ***Barragem de Lamas*** foram analisadas as concentrações do resíduo superficial em cerca de sessenta pontos. As amostras aí analisadas correspondem apenas a amostras de solo residual, genericamente designadas pela sigla ***BL***. Aí foi analisada uma amostra de água da conduta da ETA que vem e descarrega a polpa resultante do tratamento da água, isto é, o *underflow* do circuito. Esta amostra designa-se por ***A3***.

Na ***base da Escombreira*** foram analisados solos em vários pontos, na sua extensão de norte a sul. Estas amostras designam-se genericamente pela sigla ***BE***. Foram também analisadas águas neste local, a norte, numa zona de acumulação de águas de escorrência, cuja amostra se designa por ***A4***, e a sul, em vários pontos duma conduta superficial que contorna a base e recebe os caudais lixiviados vindos da Barragem de Lamas. Estes pontos correspondem às amostras ***A5 a A8***.

Nas ***margens do Rio Zêzere***, foram estudadas amostras de solo residual, genericamente designadas por ***BR***.

Ao longo do ***Rio Zêzere***, a água foi analisada em vários locais. A montante da Escombreira, na Ribeira de Porsim foi analisada uma amostra de água, designada por ***A9***. As amostras recolhidas no Rio Zêzere, ao longo da Escombreira, são designadas por ***A10 a A12***, a norte, e ***A13 a A19***, a sul. Por último, a jusante do Rio Zêzere, depois da Escombreira, as amostras são designadas por ***A20 e A21***.

2.1. Estação de Tratamento de Água

A amostra ***A1*** foi recolhida antes de iniciar o tratamento na ETA, e a ***A2*** corresponde à água após o tratamento (ver Figura 31 e 32). Uma vez que o funcionário que aí trabalha teve que interromper forçosamente o ciclo de tratamento para se recolher as ditas amostras, foram tiradas apenas duas amostras desses dois caudais e todas as suas propriedades foram analisadas em laboratório. No âmbito deste trabalho, considera-se que são amostras representativas dessa realidade.

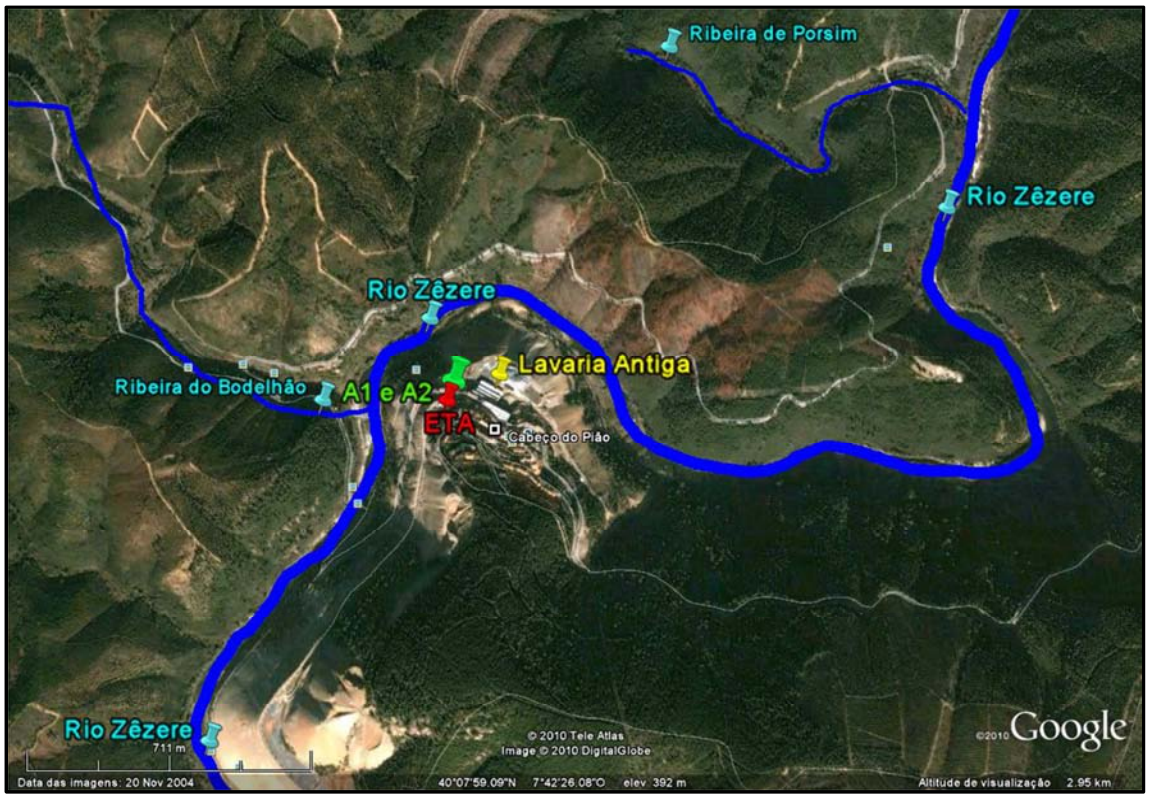

Fig. 31. Imagem recolhida no *Google Earth*® que destaca a verde o local de recolha das amostras A1 e A2, a vermelho a ETA, a amarelo a Lavaria Antiga e a azul o Rio Zêzere e Ribeira de Bodelhão.

O caudal representado em ***A1***, isto é, o caudal que entra no tratamento (ver Figura 33) corresponde às águas de infiltração captadas na base da Escombreira Velha por uma conduta de superfície. Como sofre avarias constantes, uma boa parte deste caudal é descarregado directamente para o Rio Zêzere, sem tratamento. O caudal que efectivamente entra é apenas sujeito a um tratamento único, o amaciamento com a cal (ver Figura 34), cujo objectivo é subir o pH, e é depois clarificado num espessador/decantador. Este caudal pronto para a saída, representado por ***A2***, tem dois destinos. A polpa resultante da clarificação, o *underflow*, é enviada através de condutas para secagem ao ar livre na Barragem de Lamas e o *overflow* da clarificação, é descarregado directamente para o Rio Zêzere.

Fig. 32. Estação de Tratamento de Águas (ETA).

Fig. 33. Local de recolha e tratamento das águas.

Fig. 34. Introdução da cal no processo de tratamento.

2.2. Barragem de Lamas

As amostras de solo resídual analisadas neste local são designadas genericamente por ***BL***, e correspondem no total a cerca de sessenta pontos, localizados aproximadamente no centro da Barragem de Lamas.

Como se pode observar na Figura 35, definiram-se duas zonas na Barragem de Lamas de, aproximadamente 20 a 30 metros, onde se retiraram as coordenadas geográficas de cada vértice, que correspondem à área total amostrada. Posteriormente decidiu-se tratar estes dados com o *software* de estimação geoestatística *Surfer*®. Como tal, foram atribuídas as coordenadas geográficas para cada um dos sessenta pontos segundo uma malha, dentro da área amostrada através do *software Google Earth*®, e posteriormente transformadas para coordenadas *UTM Datum WGS84*, para introdução naquele *software*. Segundo análises anteriores realizadas no solo residual desta Barragem de Lamas, verificou-se que no geral as concentrações de cada elemento eram muito similares entre si, não apresentando muita variabilidade e então pareceu apropriado fazer esta distribuição (ver Figuras 1 e 2 e Tabelas 1 e 2 do ANEXO 1).

Na Figura 35 está também representado a castanho o ponto de amostragem ***A3***, onde se fez uma recolha de água. Este ponto corresponde ao local onde é feita a descarga do *underflow* do tratamento da água da ETA, a polpa, para secagem ao ar livre na Barragem de Lamas.

Fig. 35. Imagem recolhida do *Google Earth*® em que se destaca a laranja a área de amostragem BL na Barragem de Lamas, a verde a amostra em A3 e ainda a azul o Rio Zêzere.

Nas Figuras 36 e 37 estão representados os trabalhos de amostragem na Barragem de Lamas.

Fig. 36. Leituras das concentrações no solo da Barragem de Lamas.

Fig. 37. Amostragem do ponto A3 na Barragem de Lamas.

2.3. Base da Escombreira

A base da Escombreira Antiga, foi amostrada tanto a norte como a sul, tendo sido analisadas tanto as águas que aí se encontravam, como o solo residual.

Neste local foram recolhidas as coordenadas geográficas de cada ponto amostrado de solo.

A ***norte***, o solo residual foi amostrado em dois locais, ***BE11*** e ***BE11(2)***, assim designadas por se encontrarem muito próximas uma da outra, e localizam-se no terraço inferior da Escombreira. A amostra de água, ***A4***, foi retirada de uma poça estagnada, que resulta da escorrência superficial da Escombreira. Aqui neste local não existe nenhuma conduta de superfície a recolher estas águas, que por esse motivo têm dois destinos, ou ficam estagnadas como é exemplo a água de A4, ou então infiltram-se lentamente no solo até ao Rio Zêzere. A localização destes pontos está representada na Figura 38.

Fig. 38. Imagem retirada do *Google Earth*® a norte na base da Escombreira, em que é visível a verde os locais de amostragem de residuo, BE11 e BE11(2), a rosa a amostragem em A4, a vermelho a ETA, a amarelo a Lavaria Antiga e a azul o Rio Zêzere e a Ribeira do Bodelhão.

Nas Figuras 39 e 40 é possível verificar onde se retirou a amostra de água A4 bem como as amostras de solo BE11 e BE11(2).

Fig. 39. Imagem do norte da base da Escombreira, em que é visível a poça onde foi amostrado o ponto A4.

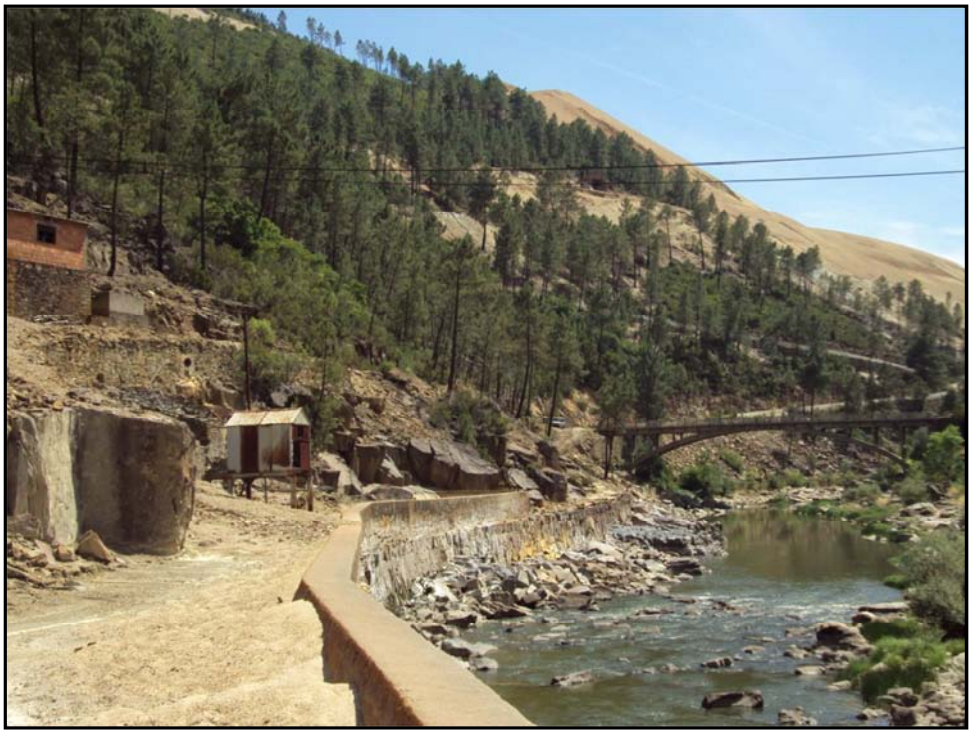

Fig. 40. Imagem do norte da base da Escombreira, no terraço onde foram amostrados os pontos BE11 a BE11(2).

A ***sul*** na base da Escombreira foram analisadas também amostras de solo residual e água. As amostras de solo estão representadas, na Figura 41 pelas siglas ***BE2***, ***BE3***, ***BE4***, ***BE5*** e ***BE1****. Por sua vez, as amostras de água estão também representadas na mesma figura, pelas siglas ***A5 a A8***. Os pontos A5 e A6 dizem

respeito ao mesmo local, mas foram colhidas em alturas diferentes, a primeira foi colhida em Junho e a segunda em Julho.

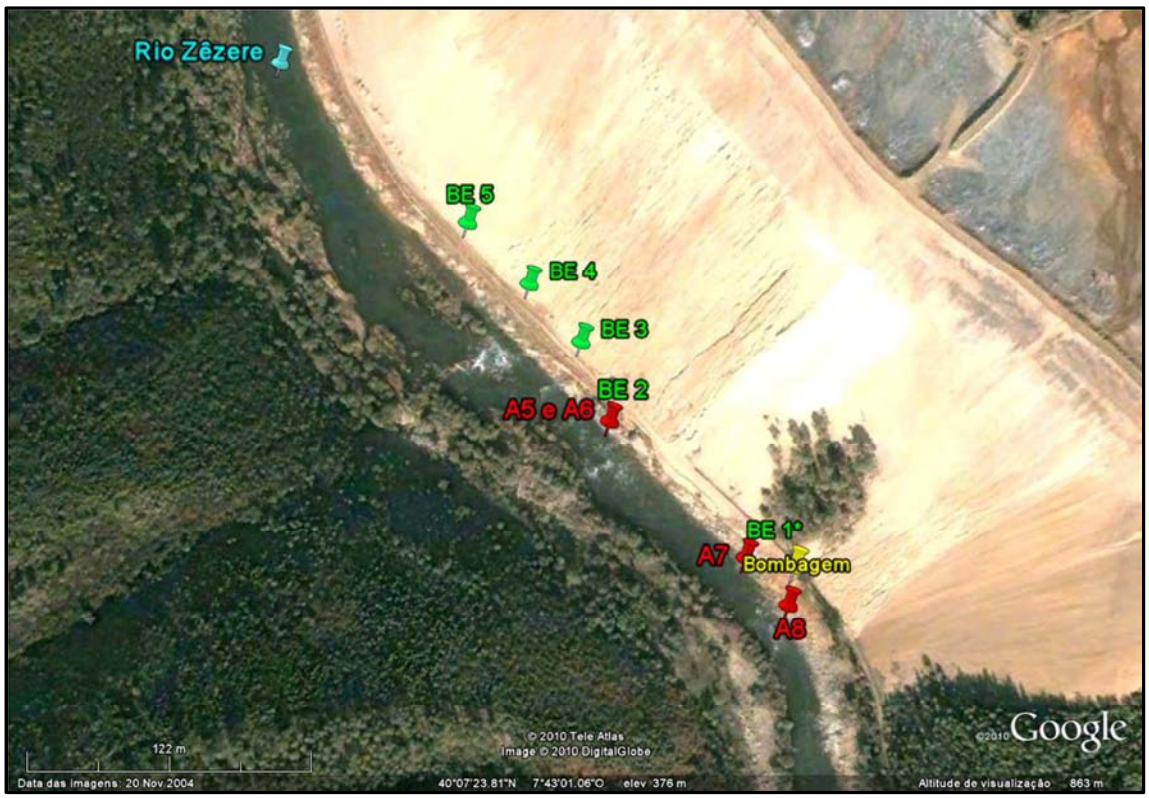

Fig. 41. Imagem recolhida no *Google Earth*® a sul na base da Escombreira antiga, em que se destaca a azul o Rio Zêzere, a verde locais de amostragem de solo residual, BE, a vermelho as amostras de água e, a amarelo a Estação de Bombagem.

Esta zona da Escombreira, ao contrário do que se verifica a norte, apresenta taludes muito instáveis. A sua construção é do tipo *upstream*, e os vários terraços que a compõem deveriam ser visíveis a olho nu mas, estão cobertos por escombro. A única excepção é o terraço inferior, que está parcialmente destruído por derrocadas constantes de material, que eventualmente vão parar ao Rio. Foi nestas pilhas que decorreu a amostragem de solo (ver Figura 42).

A amostragem das águas neste local efectuou-se ao longo da ***conduta superficial*** de recolha das águas de escorrência e infiltração que contorna a parte sul da base da Escombreira. Estas águas têm origem nas águas pluviais e na água das polpas que se acumulam na Barragem de Lamas e se infiltram na Escombreira. É aqui neste local que estes caudais são recolhidos e encaminhados para uma ***Estação de Bombagem***. Esta Estação, por sua vez, envia estes caudais novamente para a ***ETA*** para serem tratados. Esta conduta, apesar de realizar um trabalho de extrema importância, encontra-se em mau estado de conservação, está bastante enferrujada e partida em alguns locais. Para além de todos estes factores, o tramo desta conduta que está mais próximo da Estação de Bombagem está muitas vezes entupido com escombro (ver Figuras 43 a 45).

Fig. 42. Amostragem a sul na base da Escombreira junto a BE5, em que é visível uma derrocada de material a recobrir o terraço.

Fig. 43. Tramo final da conduta superficial antes de entrar na Estação de Bombagem ao fundo, em que é visível uma derrocada recente de escombro a obstruir a conduta e a vermelho os locais de recolha de A7 e BE1*.

Fig. 44. Tramo final da conduta superficial antes de entrar na Estação de Bombagem recoberto por escombro de uma derrocada mais recente, em que é visível a amarelo o local onde se recolheu a amostra de água A7.

Fig. 45. Tramo final da conduta superficial antes de entrar na Estação de Bombagem ao fundo, em que visível o ponto onde se amostrou o solo BE1* em escombro que recobria a conduta, mas que foi manualmente retirado por funcionários da *Beralt*.

Para além da amostragem de água da conduta superficial, também se analisou a água que saía directamente de um dreno que recolhe as águas de infiltração da Escombreira (ver Figura 46). Este caudal também tem como destino a Estação de Bombagem, mas ao contrário dos anteriores, este entra pelo lado esquerdo da Estação. Esta amostra é designada por ***A8***. Aqui também são frequentes as derrocadas de material, sendo que uma boa parte dos drenos ao longo do terraço estão tapados pelo material.

Fig. 46. Local de amostragem do ponto A8.

2.4. Margens do Rio Zêzere

Foram analisadas várias amostras de sedimento ao longo das margens do Rio Zêzere, tanto a norte como a sul da Escombreira.

A ***norte***, retiraram-se três amostras de solo residual, ***BR9*** e ***BR9(2),*** assim designadas por se encontrarem muito próximas uma da outra, e ainda ***BR10*** (ver Figura 47). A margem ao Rio neste local é pouco extensa, daí que apenas se recolheram estas amostras.

A ***sul***, foram analisados solos residuais em vários locais, nomeadamente, nos sedimentos da margem do Rio Zêzere ao longo da Escombreira (***BR2 a BR6***), e a jusante desta (***CR1*** e ***CR2***) (ver Figura 48 e 49). Aqui também só se analisaram duas amostras de solo residual, uma vez que o local era pouco extenso.

Fig. 47. Imagem retirada do *Google Earth*® a norte da Escombreira Antiga, em que é visível a laranja os pontos onde foram realizadas as amostras de solo BR9, BR9(2) e BR10, a amarelo a Lavaria Antiga e a ETA e a azul o Rio Zêzere e a Ribeira do Bodelhão.

Fig. 48. Imagem retirada do *Google Earth*® a sul da Escombreira Antiga, em que é visível a laranja os locais de amostragem de solo residual BR2 a BR6, CR1 e CR2 e a azul o Rio Zêzere.

Fig. 49. Amostragem do solo residual na margem junto ao Rio Zêzere entre os pontos BR 2 e BR 6.

2.5. Água

A amostragem no Rio Zêzere desenvolveu-se em três locais principais, a ***montante na Ribeira de Porsim***, **ao *longo da Escombreira*** (a norte e a sul), e a ***jusante do Rio Zêzere***.

A ***montante*** foi amostrado um ponto na Ribeira de Porsim, designado por ***A9*** (ver Figura 50). A montante no Rio Zêzere foram também recolhidas amostras de água. Posteriormente, no decurso da sua análise, constatou-se que esta amostragem decorreu com erros e por isso foi desconsiderada e não é aqui apresentada. Apesar deste facto, as propriedades físico-químicas desta água serão, provavelmente, similares às da água da Ribeira de Porsim.

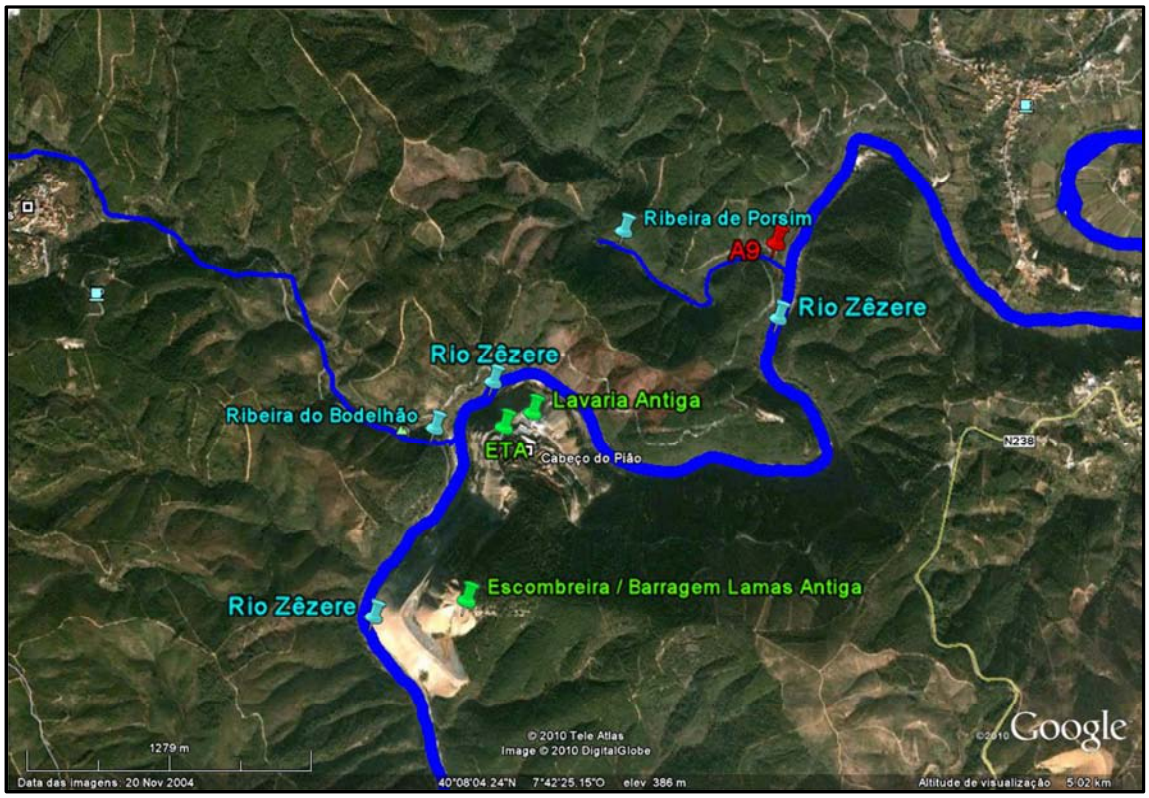

Fig. 50. Imagem do *Google Earth*® em que pode observar a vermelho o local de amostragem de A9, a verde a ETA, Lavaria Antiga e Escombreira/Barragem Lamas Antiga e a azul o Rio Zêzere e Ribeira de Bodelhão

A amostragem no Rio ***ao longo da Escombreira*** também decorreu em dois locais principais, na parte norte e na parte sul desta. A norte foram amostrados os pontos ***A10 a A12 e A4*** (ver Figuras 51 e 52), e a sul foram amostradas água em ***A13 a A19*** (ver Figuras 53 e 54).

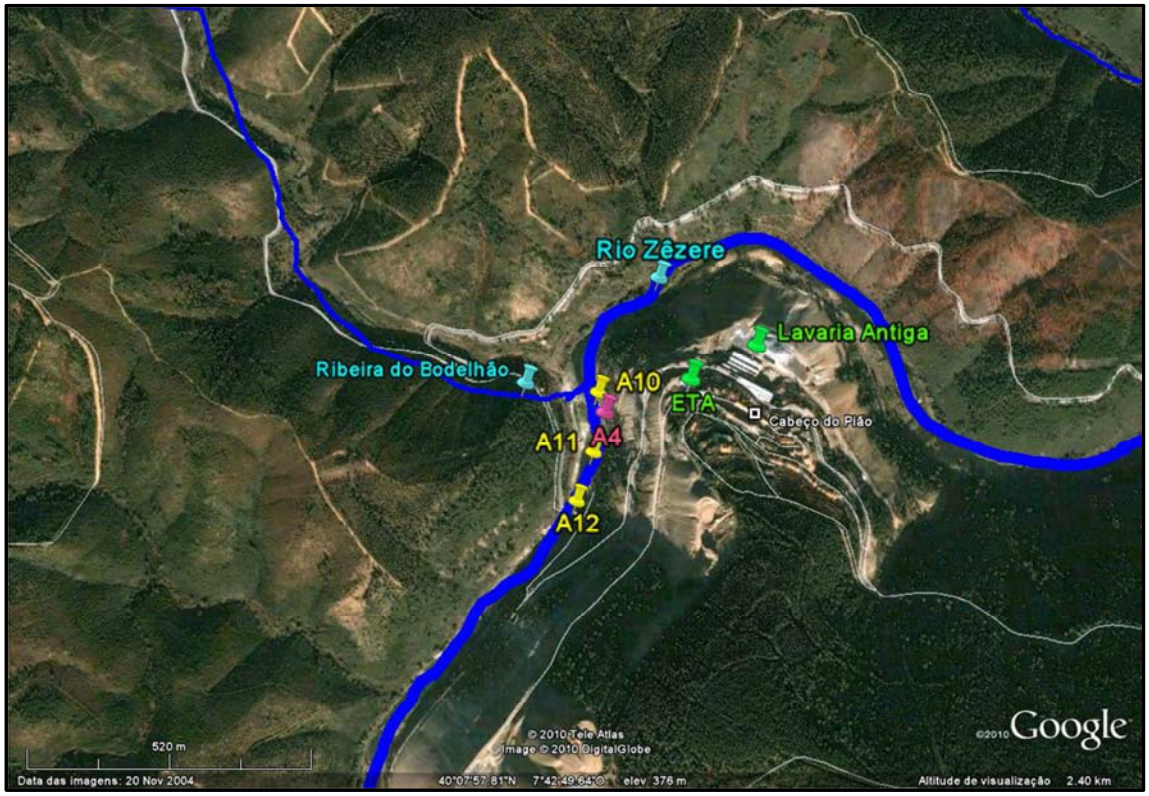

Fig. 51. Imagem retirada do *Google Earth*® em que estão representados a amarelo e rosa os locais de amostragem de água, a verde a ETA e Lavaria Antiga e a azul o Rio Zêzere, Ribeira do Bodelhão e Ribeira de Porsim.

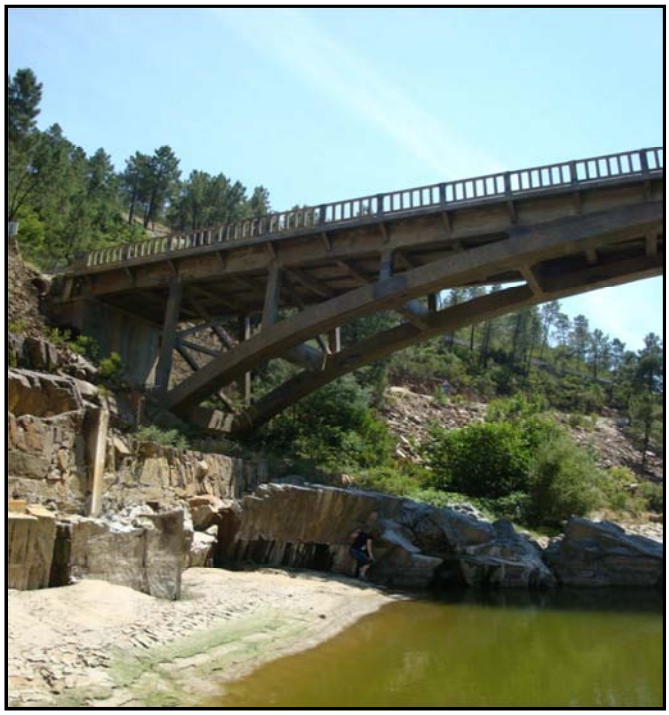

Fig. 52. Amostragem nas águas do Rio Zêzere nos pontos A11 e A12.

Fig. 53. Imagem retirada do *Google Earth*® em que estão representados a amarelo os locais amostrados na parte sul da Escombreira, A13 a A19, e a azul o Rio Zêzere.

Fig. 54. Amostragem nas águas do Rio Zêzere nos pontos A13 a A19.

A ***jusante do Rio***, foram analisadas águas nos pontos ***A20 e A21***, como se pode observar nas Figuras 55 e 56.

Fig. 55. Imagem do *Google Earth*® em que estão evidenciados a laranja os pontos de amostragem mais a jusante da Escombreira no Rio Zêzere, A20 a A21, e a azul o Rio Zêzere.

Fig. 56. Amostragem a jusante do Rio Zêzere onde foram amostrados os pontos A20 e A21.

CAPÍTULO IV

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

1. Apresentação e Discussão de Resultados

Este capítulo destina-se a apresentar os resultados do tratamento dos dados obtidos na amostragem bem como a sua discussão. Subdivide-se em dois grupos principais, o primeiro que trata da apresentação e discussão dos resultados da ***amostragem das águas superficiais*** e o segundo trata também da apresentação e discussão de resultados mas dos ***resíduos superficiais***. Esta subdivisão permite fazer uma análise global da amostragem consoante a sua natureza relacionando-a entre si, e não uma análise isolada consoante o local da amostragem.

Depois de determinadas as propriedades físico-químicas das amostras de água e solos é então possível compará-las com as permitidas pela ***Legislação Portuguesa***, e inferir se é ou não necessário proceder à remediação dos locais de onde foram retiradas.

1.1. Águas

Relativamente às águas, foram analisadas amostras de águas da ***ETA*** (A1 a A3), da ***base da Escombreira*** (A4 a A8), a montante na ***Ribeira de Porsim*** (A9), no tramo ***do Rio Zêzere ao longo da Escombreira*** (A10 a A12 na parte norte e A13 a A19 na parte mais a sul) e por último, a ***jusante do Rio Zêzere*** (A20 e A21). A montante do Rio Zêzere, antes da Escombreira, foram também recolhidas algumas amostras de água. Na interpretação posterior dos valores dos parâmetros físico-químicos aqui obtidos verificou-se que ocorreram erros na amostragem. Por este motivo estas amostras foram excluídas da apresentação dos resultados.

Para se avaliar a qualidade das águas usam-se parâmetros essenciais como o ***pH***, o ***Oxigénio Dissolvido***, a ***Condutividade*** e o ***Total de Sólidos Dissolvidos***, entre outros. No próprio local determinou-se o pH e a concentração em Oxigénio dissolvidos nas amostras de água e, no laboratório, a Condutividade e a especiação do arsénio. Por esse motivo, as amostras foram colhidas em duplicado e devidamente acondicionadas para transporte, uma para análise da condutividade no laboratório e outra, para análise no LNEG.

Os parâmetros físico-químicos das amostras A1 a A3 foram analisados em laboratório uma vez que, no caso das duas primeiras, a utilização das sondas implicaria uma interrupção do ciclo de tratamento da água, e no caso da última, porque dada a sua turbidez não se conseguiu obter valores estáveis e por isso teve que ser filtrada no laboratório.

1.1.1. pH, Oxigénio Dissolvido e Condutividade

O ***pH*** é um dos parâmetros mais importantes para se determinar a qualidade de uma água. Este parâmetro mede a quantidade de protões (H^+) ou hidrogeniões livres numa água e por isso, permite-nos inferir acerca da presença e a forma iónica dos elementos nela dissolvidos, e a qualidade biológica da água. Pode ser calculado através da Equação (2) (Acero *et al*., 2006):

$$pH = -\log[H^+] \quad (2)$$

O pH é uma medida da acidez ou alcalinidade de uma água e a sua escala varia entre 0, muito ácido, a 14, muito alcalino, com o 7 de valor neutro. A faixa mais comum de pH nos rios varia entre ***6.5 a 7.0***, sendo que a fauna aquática está adaptada a este intervalo preferencial de pH e pode até perecer, parar a sua reprodução e migrar caso o pH se encontre fora desse intervalo (Mardini *et al*., 2000). No caso de pH baixo, a fauna aquática está mais sensível à acção de compostos tóxicos. Na maior parte das águas naturais o pH é controlado pela precipitação e dissolução de espécies carbonatadas, ao passo que, nas ***águas próximas de actividades mineira depende directamente da dissolução de sulfuretos metálicos e da precipitação de óxidos e hidróxidos metálicos*** (Acero *et al.*, 2006). Portanto, a acidez das águas naturais é provocada pela exploração subterrânea e a céu aberto de minas, por escombreiras e barragens de lamas, entre outros factores, resultando muitas vezes na formação de drenagens ácidas mineiras.

O potencial redox, que reflecte a tendência de uma espécie em ganhar ou perder electrões numa reacção, depende intrinsecamente do valor do pH bem como da temperatura. Qualquer sistema ou ambiente que aceite electrões, tem potencial redox positivo e, um sistema ou ambiente que tenha tendência para perder electrões, tem potencial redox negativo. As reacções de oxidação redução regulam o comportamento de muitos compostos químicos numa água natural. Características como a solubilidade, mobilidade de elementos metálicos, e não metálicos, são controladas por variações do potencial redox. Daí que o ***pH e o potencial redox de um ambiente aquático sejam muito importantes na determinação da qualidade de uma água***.

Para além do pH e Eh, a análise da concentração em oxigénio dissolvido e a condutividade das águas são também indicadores importantes na determinação da sua qualidade. O ***oxigénio*** é um elemento indispensável para a preservação dos ecossistemas aquáticos e para a manutenção dos processos vitais de quase todos os organismos. Todos os organismos aquáticos precisam de oxigénio para sobreviver. Assim, ***águas naturais que apresentem consistentemente níveis elevados de oxigénio dissolvido são consideradas ambientes saudáveis e estáveis***, com condições de suportar uma diversidade de organismos aquáticos. A quantidade de O_2 dissolvido na água pode ser avaliada através da utilização de um eléctrodo de oxigénio ou através do método de *Winkler*. A sua quantidade pode ser expressa em várias unidades de concentração relacionadas entre si incluindo mg/L, mol/L e percentagem de saturação.

O oxigénio que se encontra dissolvido na água provém de duas fontes, o ***oxigénio presente no ar*** e o ***oxigénio gerado na fotossíntese***.

O oxigénio na sua forma gasosa é o que predomina no ambiente, sendo que constitui cerca de 21% da constituição do gás atmosférico, e dissolve-se na água segundo a Equação (3) (Ibanez, et al., 2008):

$$O_2(g) \rightleftharpoons O_2(aq) \tag{3}$$

A Equação (3) pode ser representada através da Lei de Henry. Esta lei afirma que a solubilidade de um gás dissolvido num líquido é proporcional à pressão parcial do gás acima do líquido (Fiúza, 2009). A lei de Henry para o oxigénio traduz-se na Equação (4) (Fiúza, 2009) (Ibanez *et al*., 2008):

$$K_H\ oxigénio = \frac{[O_2(aq)]}{p_{O_2(g)}} \tag{4}$$

Em que:

$K_{H\ oxigénio} = 1.29 \times 10^{-3} mol.L^{-1}.atm^{-1} =$ Constante de Henry para o Oxigénio (a 25 ℃)
$[O_2(aq)] =$ Concentração do Oxigénio dissolvido na água (mol/L)
$p_{O_{2(g)}} = 0.21\ atm =$ Pressão Parcial do Oxigénio no ar

Portanto, é possível determinar a concentração do ***Oxigénio dissolvido na água***, em ppm ou mg/L a 25 ℃, através da Equação (5) (I banez *et al.*, 2008):

$$\begin{aligned}[O_2(aq)] &= K_{H\ oxigénio} \times p_{O_{2(g)}} = \\ &= 1.29 \times 10^{-3} mol.L^{-1}.atm^{-1} \times 0.21\ atm \times 32000 = \\ &= \mathbf{8.67\ mg/L}\end{aligned} \tag{5}$$

A constante de Henry para soluções diluídas aproxima-se da constante real de equilíbrio para reacções de dissolução. Porém, se essa solução aumentar o seu poder iónico, esta aproximação já não se pode aplicar, sendo que as concentrações efectivas têm que substituir as concentrações no equilíbrio. Uma vez que o oxigénio não é um electrólito, as moléculas de água ligam-se a sais, reduzindo a solubilidade do gás (Ibanez *et al*., 2008).

A difusão de oxigénio atmosférico para a água ou vice-versa, ocorre quando existe uma diferença de pressão do oxigénio entre o ar e a água. Ora, diz-se que uma água é saturada em oxigénio quando a concentração em oxigénio dissolvido é a

concentração obtida na teoria, sob as condições de temperatura, pressão e também salinidade presentes. Esta concentração denomina-se por ***Concentração de Saturação,*** a quantidade máxima de oxigénio que pode ser dissolvida na água segundo aquelas condições de temperatura pressão (e salinidade) (Kubitza, 1998). Ou seja, para 20 ºC concentração de saturação *Cs* do oxigénio é 9.2 mg/L (ver Tabela 6), e a 25 ºC a concentração de saturação *Cs* do oxigénio é de 8.67 mg/L, como foi calculado anteriormente.

Tabela 6. Concentração de Oxigénio dissolvido de acordo com a temperatura da água (Fonte: Mardini *et al.*, 2000).

Temperatura da água (ºC)	Oxigênio dissolvido mg/L
0	14.6
1	14.2
2	13.9
3	13.5
4	13.2
5	12.8
6	12.5
7	12.2
8	11.9
9	11.6
10	11.3
11	11.1
12	10.8
13	10.6
14	10.4
15	10.2
16	9.9
17	9.7
18	9.5
19	9.3
20	9.2
21	9.0
22	8.8

Quando a concentração real de oxigénio na água, *Cr*, isto é, ***a concentração em oxigénio dissolvido for menor que a concentração de saturação, o oxigénio difunde-se para a água*** (Kubitza, 1998). Do mesmo modo, quando a concentração em oxigénio dissolvido é maior que a concentração de saturação, o oxigénio difunde-se para o ar. Então, quanto maior for o gradiente entre a concentração em oxigénio dissolvido e a sua concentração de saturação, maior será a taxa de difusão de oxigénio entre a água e o ar (Kubitza, 1998). A água pode estar subsaturada ou supersaturada com oxigénio. A percentagem de saturação de oxigénio na água calcula-se através da Equação (6) (Kubitza, 1998):

$$\%\,Saturação = \frac{Cr}{Cs} \times 100 \qquad (6)$$

Em que:

Cr = Concentração em Oxigénio dissolvido na água (mg/L)
$Cs =$ Concentração de Saturação de Oxigénio dissolvido (mg/L)

Uma outra fonte importante de oxigénio nas águas é a ***fotossíntese de algas***. Este fenómeno predomina em águas com decomposição de compostos orgânicos o que leva à libertação de sais minerais no meio, especialmente os de nitrogénio e fósforo, que são utilizados como nutrientes pelas algas. Não é uma fonte muito significativa de oxigénio em água onde ocorrem descargas de águas residuais. Isto porque a elevada turbidez e a cor que a água adquire dificultam a penetração de raios solares e só algumas espécies resistentes às condições severas de poluição conseguem sobreviver. Esta contribuição fotossintética de oxigénio tem expressão após grande parte da actividade bacteriana na decomposição de matéria orgânica ter ocorrido, e após o desenvolvimento de organismos protozoários e decompositores, consumirem essas bactérias clarificando as águas e permitindo a penetração da luz.

Segundo Ibanez *et al.* (2008), os principais factores que influenciam a quantidade de oxigénio na água são:

- A ***temperatura***; Quanto mais quente for uma água, menor é o poder de dissolução desta, por isso a concentração em oxigénio dissolvido baixa (ver Figura 59).

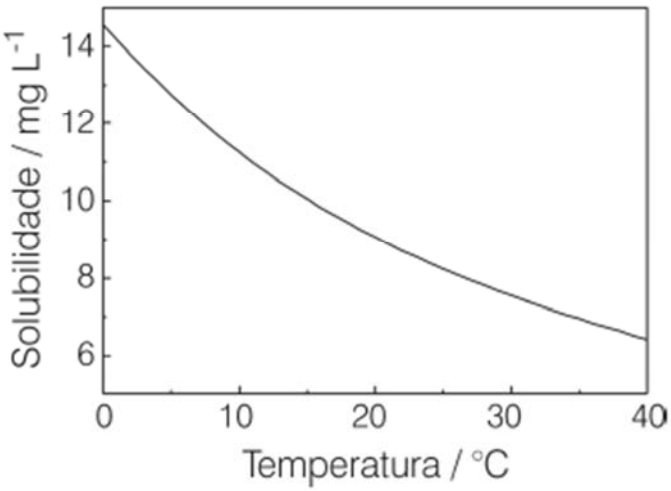

Fig. 57. Solubilidade do oxigénio na água a várias temperaturas, para uma pressão atmosférica de 1 atm (Fonte: Fiorucci *et al.,* 2005)

- A ***altitude***; Quanto maior for a altitude, menor será a pressão atmosférica, o que diminui o poder de dissolução de oxigénio e por isso a sua concentração baixa (recordar a relação de proporcionalidade directa entre $[O_2\,(aq)]$ e $p_{O_{2(g)}}$, na Equação (4)).

- A ***Estação do ano***; As temperaturas mais baixas no Inverno aumentam o poder de dissolução do oxigénio nas águas, aumentando a concentração deste.

- A ***velocidade e o tipo de fluxo de curso de água***; Quanto maior for a velocidade e turbulência da água, maior é o poder de dissolução desta, portanto, a concentração em oxigénio dissolvido aumenta.

- A ***quantidade de matéria em suspensão***; Se tiver muitas partículas em suspensão, a água não consegue dissolver o oxigénio, por isso a sua concentração diminui. O mesmo também se pode dizer em relação à salinidade, o mar possui muitos sais em suspensão, daí que o mar possua menos oxigénio dissolvido que a água doce.

- A ***quantidade de nutrientes***; Quanto maior for a quantidade em nutrientes, mais algas estão presentes nessa água, aumentando o nível de oxigénio durante o dia e diminuindo durante a noite devido à fotossíntese. Contudo, se o crescimento desses organismos for muito elevado a sua taxa de morte natural aumenta, e com isso aumenta a actividade bacteriana aeróbia que consome oxigénio.

- A ***profundidade***; As águas superficiais são mais quentes e por isso com menos oxigénio dissolvido. As águas subterrâneas como são mais frias perdem solubilidade e por esse motivo a concentração em oxigénio diminui.

- A ***florestação***; a mata ciliar protege as águas da exposição solar e do subsequente aquecimento, aumentando a dissolução e por isso, a concentração em oxigénio dissolvido. Por outro lado, protege as águas dos sedimentos da meteorização eólica, diminuindo a quantidade de sólidos em suspensão, aumentando o poder de dissolução e por isso a concentração em oxigénio aumenta.

- A ***poluição***; quanto mais matéria orgânica em suspensão possuir uma água, como por exemplo a de descarga de esgotos, maior é a actividade das bactérias aeróbias, que como o nome indica, consomem oxigénio. A concentração em oxigénio dissolvido diminui, e consequentemente, a fauna aquática perece. O mesmo se pode dizer em relação à matéria inorgânica, já referida anteriormente.

A quantidade de material em suspensão, e a salinidade são factores que influenciam o poder de dissolução de oxigénio das águas. A ***condutividade***, ***σ,*** é a medida da capacidade de uma água em conduzir a corrente eléctrica. É um parâmetro que depende de factores como a concentração de iões e temperatura e indica-nos a quantidade de sais existentes numa água e é portanto, uma ***medida indirecta da concentração de poluentes nessa água***. Fornece uma boa indicação qualitativa das modificações na composição de uma água, especialmente na concentração mineral, embora não faça uma avaliação quantitativa dos vários componentes dessa água.

A condutividade é directamente proporcional à quantidade total de sólidos dissolvidos numa água e regra geral, valores superiores a 100 µS/cm são indicadores de ambientes poluídos (CETESB, 2010). ***Os sólidos totais dissolvidos, TDS, dizem respeito a uma medida combinada de todo o conteúdo orgânico e inorgânico de um líquido quer esteja na forma molecular ionizada ou micro-granular***. É outro parâmetro que avalia a qualidade da água uma vez que estima o

peso total dos constituintes minerais presentes na água por unidade de volume. Apesar de não estar normalmente associado à presença de poluentes numa água é indicador da presença de várias substâncias químicas indesejáveis na água potável. O aumento de TDS numa água pode estar relacionado com a proximidade a áreas agrícolas e urbanas e zonas com solos ou águas contaminadas. Os elementos químicos mais comuns são o cálcio, fosfatos, nitratos, sódio, potássio e cloro.

Os resultados das análises do pH, Concentração em Oxigénio Dissolvido, e Condutividade, apresentam-se de seguida nas Tabelas 7, 8 e 9, respectivamente.

Tabela 7. Apresentação dos valores obtidos para o pH, Eh e Temperatura para os vários pontos amostrados nos locais de recolha de água.

			pH	Eh (mV)	T (°C)
ETA		A1	2,9	252,7	29,3
		A2	8,2	-61,8	29,3
		A3	11,3	-238,8	21,0
Base da Escombreira		A4	3,6	225,4	30,0
		A5	3,1	245,6	15,3
		A6	3,1	252,2	23,1
		A7	3,3	238,0	20,6
		A8	3,2	244,7	19,8
Montante (Ribeira de Porsim)		A9	6,7	43,9	18,9
Tramo do Rio Zêzere ao Longo da Escombreira	Norte	A10	8,0	-33,1	24,8
		A11	6,7	41,1	25,7
		A12	7,1	17,9	25,0
	Sul	A13	6,1	79,1	20,3
		A14	5,1	135,6	20,5
		A15	4,4	172,6	20,1
		A16	6,2	63,9	19,7
		A17	5,7	98,5	19,4
		A18	6,3	68,3	20,4
		A19	6,3	63,5	20,4
Jusante do Rio Zêzere		A20	6,6	46,9	21,0
		A21	7,4	-10,6	28,0

Tabela 8. Apresentação dos valores obtidos para a Concentração em Oxigénio Dissolvido, Percentagem de Saturação, Temperatura e Pressão para os vários pontos amostrados nos locais de recolha de água.

			$[O_2]$ (mg/L)	T (°C)	% Saturação	P (hPa)
ETA		A1	4,20	29,7	55,4	110,2
		A2	4,18	29,7	55,8	111,7
		A3	2,24	29,7	26,3	110,6
Base da Escombreira		A4	7,49	31,0	105,3	972
		A5	7,96	16,1	83,7	979
		A6	6,07	22,9	73,5	974
		A7	2,36	21,1	27,6	973
		A8	2,82	19,8	32,2	974
Montante (Ribeira de Porsim)		A9	9,15	18,9	102,2	976
Tramo do Rio Zêzere ao Longo da Escombreira	Norte	A10	11,96	25,0	150,2	972
		A11	10,65	25,0	134,5	972
		A12	10,54	24,0	130,7	972
	Sul	A13	9,15	20,2	104,7	978
		A14	8,88	20,1	101,2	979
		A15	8,90	20,1	101,3	979
		A16	8,73	19,5	98,5	979
		A17	8,82	19,4	99,3	978
		A18	9,27	20,4	106,5	978
		A19	9,24	20,4	106,1	978
Jusante do Rio Zêzere		A20	9,39	20,7	108,6	977
		A21	9,45	22,4	113,4	975

Tabela 9. Apresentação dos valores obtidos para a Condutividade, Sólidos Totais Dissolvidos, Temperatura e Salinidade nos locais de recolha de água.

			σ (µS/cm)	TDS (mg/L)	T (°C)	Salinidade
ETA		A1	5470	1592	27,3	2,9
		A2	2790	192	27,4	1,3
		A3	2020	356	28,5	0,9
Base da Escombreira		A4	2060	666	27	2,8
		A5	4850	1216	27	2,5
		A6	4190	318	27,1	2,2
		A7	6000	1152	26,9	3,2
		A8	5320	882	26,8	0,9
Montante (Ribeira de Porsim)		A9	61,7	61	27,4	0
Tramo do Rio Zêzere ao Longo da Escombreira	Norte	A10	229,0	229	26,5	0
		A11	280,0	274	26,9	0
		A12	277,0	276	26,4	0
	Sul	A13	119,6	120	27,3	0
		A14	154,0	152	27,3	0
		A15	138,6	139	27,3	0
		A16	122,8	122	27,1	0
		A17	130,5	132	27,1	0
		A18	119,1	119	27,4	0
		A19	117,6	117	27,4	0
Jusante do Rio Zêzere		A20	111,1	111	27,3	0
		A21	259,0	258	27,3	0

A partir dos valores obtidos nas Tabelas 6 a 9, aplicaram-se ***estatísticos básicos às variáveis pH, Eh, Concentração em Oxigénio Dissolvido, Percentagem de Saturação, Condutividade*** e ***TDS***. Os resultados apresentam-se nas Tabelas 10 a 15.

Tabela 10. Aplicação de alguns dos parâmetros estatísticos básicos na variável pH.

			pH	Desvio Padrão	Moda	Mediana	Variância
ETA		A1	2,9	-	-	-	-
		A2	8,2	-	-	-	-
		A3	11,3	-	-	-	-
Base da Escombreira		A4	3,3	0,2	3,1	3,2	0,0
		A5					
		A6					
		A7					
		A8					
Montante (Ribeira de Porsim)		A9	6,7	-	-	-	-
Tramo do Rio Zêzere ao Longo da Escombreira	Norte	A10	7,3	0,7	-	7,1	0,4
		A11					
		A12					
	Sul	A13	5,7	0,7	6,3	6,1	0,5
		A14					
		A15					
		A16					
		A17					
		A18					
		A19					
Jusante do Rio Zêzere		A20	7,0	0,6	-	7	0,3
		A21					

Tabela 11. Aplicação de alguns dos parâmetros estatísticos básicos na variável Eh.

			Eh (mV)	Desvio Padrão (mV)	Moda (mV)	Mediana (mV)	Variância $(mV)^2$
ETA		A1	252,7	-	-	-	-
		A2	-61,8	-	-	-	-
		A3	-238,8	-	-	-	-
Base da Escombreira		A4	241,2	10,2	-	244,7	103,1
		A5					
		A6					
		A7					
		A8					
Montante (Ribeira de Porsim		A9	43,9	-	-		-
Tramo do Rio Zêzere ao Longo da Escombreira	Norte	A10	8,6	38,0	-	17,9	1440,8
		A11					
		A12					
	Sul	A13	97,4	42,0	-	79,1	1761,4
		A14					
		A15					
		A16					
		A17					
		A18					
		A19					
Jusante do Rio Zêzere		A20	18,2	40,7	-	18,2	1653,1
		A21					

Tabela 12. Aplicação de alguns dos parâmetros estatísticos básicos na variável Concentração em Oxigénio Dissolvido.

			$[O_2]$ (mg/L)	Desvio Padrão (mg/L)	Moda (mg/L)	Mediana (mg/L)	Variância (mg/L)²
ETA		A1	4,20	-	-	-	-
		A2	4,18	-	-	-	-
		A3	2,24	-	-	-	-
Base da Escombreira		A4	7,2	1,0	-	7,5	1,0
		A5					
		A6					
		A7	2,6	0,3	-	2,6	0,1
		A8					
Montante (Ribeira de Porsim)		A9	9,2	-	-		-
Tramo do Rio Zêzere ao Longo da Escombreira	Norte	A10	9,0	0,2	-	10,7	0,0
		A11					
		A12					
	Sul	A13	9,2	0,3	-	8,9	0,1
		A14					
		A15					
		A16					
		A17					
		A18					
		A19					
Jusante do Rio Zêzere		A20	9,4	0,0	-	9,4	0,0
		A21					

Tabela 13. Aplicação de alguns dos parâmetros estatísticos básicos na variável Percentagem de Saturação.

			% Saturação	Desvio Padrão (%)	Moda (%)	Mediana (%)	Variância (%²)
ETA		A1	55,4	-	-	-	-
		A2	55,8	-	-	-	-
		A3	26,3	-	-	-	-
Base da Escombreira		A4	87,5	16,2	-	83,7	263,6
		A5					
		A6					
		A7	29,9	3,3	-	29,9	10,6
		A8					
Montante (Ribeira de Porsim		A9	102,2	-	-	-	-
Tramo do Rio Zêzere ao Longo da Escombreira	Norte	A10	138,5	10,3	-	134,5	106,9
		A11					
		A12					
	Sul	A13	102,5	3,2	-	101,3	10,5
		A14					
		A15					
		A16					
		A17					
		A18					
		A19					
Jusante do Rio Zêzere		A20	111	3,4	-	111,0	11,5
		A21					

Tabela 14. Aplicação de alguns dos parâmetros estatísticos básicos na variável Condutividade.

			σ (µS/cm)	Desvio Padrão (µS/cm)	Moda (µS/cm)	Mediana (µS/cm)	Variância (µS/cm)²
ETA		A1	5470	-	-	-	-
		A2	2790	-	-	-	-
		A3	2020	-	-	-	-
Base da Escombreira		A4	4484	1507,8	-	4850	2273330,0
		A5					
		A6					
		A7					
		A8					
Montante (Ribeira de Porsim		A9	62	-	-	-	-
Tramo do Rio Zêzere ao Longo da Escombreira	Norte	A10	262	28,6	-	277	819,0
		A11					
		A12					
	Sul	A13	128,9	13,4	-	122,8	179,0
		A14					
		A15					
		A16					
		A17					
		A18					
		A19					
Jusante do Rio Zêzere		A20	185,1	104,6	-	185,1	10937,2
		A21					

Tabela 15. Aplicação de alguns dos parâmetros estatísticos básicos na variável Sólidos Totais Dissolvidos.

			TDS (mg/L)	Desvio Padrão (mg/L)	Moda (mg/L)	Mediana (mg/L)	Variância (mg/L)²
ETA		A1	1592	-	-	-	-
		A2	192	-	-	-	-
		A3	356	-	-	-	-
Base da Escombreira		A4	846,8	368,4	-	882,0	135753,2
		A5					
		A6					
		A7					
		A8					
Montante (Ribeira de Porsim		A9	61,0	-	-	-	-
Tramo do Rio Zêzere ao Longo da Escombreira	Norte	A10	259,7	26,6	-	274,0	706,3
		A11					
		A12					
	Sul	A13	128,7	13,0	-	122,0	168,6
		A14					
		A15					
		A16					
		A17					
		A18					
		A19					
Jusante do Rio Zêzere		A20	184,5	103,9	-	184,5	10804,5
		A21					

Analisando as variáveis pH, Eh, Concentração em Oxigénio Dissolvido, Percentagem de Saturação, Condutividade e TDS nas tabelas anteriores é possível assim inferir acerca do seu comportamento nos locais de amostragem.

É importante salientar que, a aplicação destes estatísticos básicos apenas faz sentido em alguns dos locais amostrados. Em locais como a Ribeira de Porsim, em que apenas foi recolhida uma amostra representativa do seu caudal e na ETA, em que foram recolhidas três amostras de três caudais diferentes é fácil perceber que tal aplicação não é possível.

Da análise das amostras recolhidas na ***Base da Escombreira*** é possível verificar que são águas com caracteristicas muito ácidas, com pH a variar entre 3.1 e 3.6, um potencial redox muito oxidante e com uma elevada fracção em contaminantes inorgânicos (condutividade média de 4484 µS/cm). A água que aqui se acumula, quer a norte no terraço, quer a sul na conduta, tem origem em águas pluviais que se infiltram desde a Barragem de Lamas até este local. Portanto, são águas carregadas em contaminantes que migram até este local ao longo da Escombreira, e que a sul, são enviadas, através da Estação de Bombagem, para tratamento na ETA.

Tendo em conta o percurso das águas de infiltração, e apesar de serem todas amostradas à superficie, as amostras A7 e A8 têm ainda características de águas subterrâneas, com muito menos oxigénio dissolvido na sua constituição que as amostras A4 a A6. Estas amstras foram recolhidas a norte e a sul da Base da Escombreira no seu terraço inferior ou na conduta superficial de recolha de águas. As amostras A7 e A8 também foram recolhidas à superficie, mas ainda apresentam caracteristicas de águas que viajam em ambiente subterrâneo. A primeira foi colhida no mesmo canal, mas num local em que uma derrocada cobre uma boa parte deste canal, dificultando a circulação da água. A amostra A7, por sua vez, foi colhida directamente num dreno da Escombreira que recolhe as águas de infiltração, com pouco contacto com o oxigénio atmosférico e por isso com características semelhantes à amostra anterior.

As águas recolhidas na conduta são enviadas para tratamento com cal na ***ETA*** e constituem o caudal de entrada representado pela amostra A1. Esta tem por esse motivo caracteristica fisico-químicas similares às encontradas nas amostras recolhidas na Base da Escombreira, com um pH ácido, um potencial redox muito oxidante e uma condutividade muito elevada. Possui menos oxigénio dissolvido na sua consituição do que aquelas amostras dado que foi analisada integralmente em laboratório. Portanto, seria de esperar que possuisse mais oxigénio, da mesma ordem que as amostras A4 a A6, apesar de não possuir um grande poder de dissolução.

O tratamento com cal destes efluentes tem como objectivo elevar o pH para a gama alcalina gerando caudais de saída com propriedades fisico-quimicas que podem ser diferentes dentro desta gama. Após neutralização e decantação, o caudal de entrada subdivide-se em dois, um underflow depositado para secagem à superficie na Barragem de Lamas e um overflow clarificado enviado para o Rio Zêzere. Um caudal representativo da saída da ETA é o caudal amostrado em ***A2***. Esta amostra foi recolhida antes da clarificação no decantador mas depois do processo de neutralização. Portanto, assume, como seria de esperar, um pH alcalino de 8.2, um

potencial redox com características redutoras e com uma condutividade menor, dada a elevada precipitação da fracção inorgânica anteriormente dissolvida na água. A amostra ***A3*** foi recolhida na Barragem de Lamas, no underflow de descarga da ETA que aí é depositado para secagem. Corresponde a um caudal de saída diferente de A2, mas com propriedades muito similares. Possui um pH mais alcalino, um potencial redox mais redutor e com menor condutividade (maior precipitação da fracção inorgânica). A concentração em oxigénio dissolvido nestas duas amostras não corresponde exactamente ao valor real pois, à semelhança de A1, estiveram confinadas a um recipiente fechado para análise posterior. É de notar que, apesar de não corresponder exactamente às condições de origem, a amostra A3 é a que possui menos oxigénio na sua constituição quando comparada com A1 e A2. As condições de Eh-pH nesta amostra propiciam um ambiente subterrâneo e por isso pouco arejado.

Apesar de na Barragem de Lamas se depositarem efluentes para secagem ao ar livre com características muito distintas das anteriores ao tratamento na ETA, as condições Eh-pH alteram-se de tal forma que se pode afirmar que são de facto geradas drenagens ácidas na Escombreira. Com a ajuda da pluviosidade e da infiltração de água desde a Barragem de Lamas até á Base da Escombreira, o ambiente torna-se mais oxidante, e propiciam-se condições para que os ***sulfuretos metálicos precipitados nos efluentes oxidam-se e dissolvem-se na água, migrando por gravidade ao longo da Escombreira, lixiviando consigo mais metais em dissolução até à conduta superficial***. Estas drenagens, com pH muito ácido e com metais tóxicos dissolvidos são comummente designadas por drenagens ácidas mineiras.

As drenagens ácidas mineiras, ou *Acid Mine Drainage (AMD)*, resultam no aparecimento de águas com pH a variar entre 2 e 4 e com altas concentrações em metais tóxicos como consequência da exposição aérea de sulfuretos metálicos durante a sua exploração (Rodriguez *et al.*, 2006). A geração da AMD é portanto uma combinação de dois factores, a oxidação/dissolução dos sulfuretos metálicos e transporte posterior em solução (Rodriguez *et al.*, 2006). O sulfureto metálico mais comum, e por isso mais abundante em explorações mineiras, é a Pirite (FeS_2). A sua reacção de oxidação tem sido extensamente estudada, mas segundo Rodriguez *et al.* (2006) e Acero *et al.* (2006), podem ser expressa pelas Equação (7):

$$2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + 4SO_4^{2-} + 4H^+ + 4e \qquad (7)$$

O Fe^{2+} que é gerado em (7) pode ser oxidado na presença de oxigénio, segundo a Equação (8):

$$Fe^{2+} + H^+ + 1/4O_2 \rightleftharpoons Fe^{3+} + 1/2H_2O \qquad (8)$$

Esta reacção é bastante lenta em meios ácidos e requer frequentemente a presença de bactérias oxidantes, das quais as mais comuns são a *Acidithiobacillus Ferrooxidans* e *Leptospirillum Ferrooxidans*. O Fe^{3+} gerado em (8) pode promover a oxidação da Pirite segundo a Equação (9):

$$FeS_2 + 14Fe^{3+} + 8H_2O \rightleftharpoons 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+ \quad (9)$$

Esta reacção é muito mais rápida que a reacção representada pela Equação (7), mas é limitada pela regeneração de Fe^{3+} segundo a Equação (8), que por sua vez, depende da presença de bactérias. Por outro lado, o Fe^{3+} gerado em (8) pode precipitar sob a forma de hidróxido segundo reacções de hidrólise parecidas à representada pela Equação (10), gerando ainda mais acidez.

$$Fe^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + 3H^+ \quad (10)$$

A oxidação de outros sulfuretos, tais como a Pirrotite (FeS), Galena (PbS), Blenda (ZnS) e Calcopirite ($CuFeS_2$), também presentes na mineralização da Mina da Panasqueira, expressa-se de maneira similar à da Pirite. Embora seja importante referir que estes sulfuretos minoritários nem sempre produzem acidez por si próprios, mas podem gerar protões através da hidrólise posterior dos metais libertados (Acero *et al.*, 2006).

Analisados estes dois locais de amostragem é fácil perceber que, apesar do amaciamento com cal realizado na ETA libertar águas residuais com características alcalinas, estas acabam por se acidificar e gerar drenagens ácidas na base da Escombreira. Apesar do seu estado de degradação avançado, quando está em funcionamento a ETA cumpre o seu objectivo de funcionamento neutralizando as drenagens ácidas geradas a sul na base da Escombreira.

O problema reside no facto que, nem todas as drenagens ácidas são efectivamente recolhidas pela conduta superficial. Apesar de a sul da Escombreira existir uma conduta que recolhe estas drenagens ácidas, esta encontra-se em mau estado de conservação em alguns locais e está muitas vezes entupida pelo escombro das derrocadas. Os taludes neste local estão bastante instáveis, e por isso, as derrocadas de material para o terraço na base, onde se encontra a conduta, são muito frequentes. Este material recobre-a e, se não for removido, impede a recolha das águas e a chegada destas à Estação de Bombagem (ver Figuras 58 e 59).

Fig. 58. Local de recolha da amostra de B1*, em que é visível uma derrocada recente de Escombro a tapar a conduta das águas.

Fig. 59. Vista do local de recolha de A7 para a Estação de Bombagem, em que é possível observar material de escombro que estava a tapar a conduta e posteriormente foi removido pelos funcionários da mina.

Como está partida em alguns locais, parte das drenagens ácidas que a conduta consegue recolher seguem directamente para o Rio Zêzere, diminuindo o caudal que entra no ciclo de tratamento e aumentando assim, a mobilização e dispersão de contaminantes para as águas (ver Figura 60).

Fig. 60. Vista da conduta, antes do local de recolha de A5 e A6 na base da Escombreira com destaque a vermelho para os locais mais degradados.

A parte mais a norte da Escombreira não possui nenhum mecanismo de recolha/transporte das drenagens, e permite que se formem poças com esta composição ácida no terraço inferior da Escombreira, de que é exemplo a amostra A4 (ver Figura 61).

Fig. 61. Amostragem no ponto A4.

Apesar dos seus taludes serem mais estáveis do que a sul, as drenagens acumulam-se no terraço inferior, com a subsequente infiltração nos solos e águas (ver Figura 62).

Fig. 62. Amostragem no local A12, em que se destaca a vermelho as escorrências superficiais ácidas para o Rio Zêzere.

Este fenómeno é mitigado por um muro de cimento numa parte do terraço, que impede que todo este caudal ácido atinja o Rio Zêzere (ver Figura 63).

Fig. 63. Vista do terraço inferior a parte norte da base da Escombreira, em que está destacado a vermelho as drenagens ácidas e a sua acumulação.

Portanto, tanto na parte a norte como a sul da Escombreira, existem drenagens ácidas que efectivamente têm como destino final o Rio Zêzere. É de extrema importância ter em consideração o impacto ambiental destas drenagens ácidas, uma vez que estas podem alterar gravemente as características físico-químicas que determinam a qualidade de uma água superficial. Assim, faz sentido analisar a água a montante, ao longo da Escombreira e a sul desta para avaliar eficazmente o impacto destas drenagens no Rio Zêzere.

Analisando a amostra A9 recolhida a montante, na ***Ribeira de Porsim***, é possível verificar que a água neste local assume, como seria de esperar, parâmetros de qualidade. Apresenta um pH de 6.7, um potencial redox ligeiramente oxidante, não possui muito material inorgânico na sua composição. A água nesta ribeira flui a uma velocidade reduzida e é marginada por uma densa mata ciliar. Estes são factores que condicionam a concentração em oxigénio dissolvido na sua composição neste local, limitando-a a 9.15 mg/L, não deixando de ser um valor aparentemente saudável para uma água superficial.

No ***tramo norte do Rio Zêzere ao longo da Escombreira***, pouco antes dos locais da realização da amostragem, dá-se a introdução de dois novos caudais no Rio. É neste local que aflui a Ribeira do Bodelhão, onde, a montante, são libertadas as lamas tratadas na ETA da Salgueira, e ainda onde é descarregado o overflow tratado na ETA de Cabeço de Pião. A água amostrada neste local apresenta, em média, um pH de 7.3 e um potencial redox muito pouco oxidante de 8.6 mV. Tem uma condutividade média de 262.0 µS/cm, que se esperava ser superior à condutividade a montante, e uma concentração média em oxigénio dissolvido também superior à de montante, dada a velocidade das águas neste local.

No ***tramo sul do Rio Zêzere ao longo da Escombreira*** as águas amostradas apresentam-se, em média, com um pH ácido de 5.7 e um potencial redox mais oxidante que a norte de 97.4 mV. Neste local o impacto da migração das drenagens ácidas para o Rio Zêzere é mais evidente que a norte, alterando por isso os parâmetros fisico-químicos analisados. Nestas condições de Eh-pH são frequentes as precipitações de minerais, com metais presentes nas drenagens ácidas, nos sedimentos que marginalizam o Rio Zêzere, tais como óxidos de ferro. Esta precipitação é visível neste tramo em vários locais, especialmente aquando da recolha de A15 (ver Figura 64). Se se admitir que uma boa parte da fracção inorgânica dissolvida nas águas estará precipitada nesses sedimentos e nos sedimentos do leito do Rio, assim se explica que os valores médios de condutividade e TDS das águas diminuam, em relação ao tramo norte da Escombreira.

Fig. 64. Amostragem do ponto A15, na parte sul da Escombreira, em que é possível observar vários sítios com precipitados de ferro e as drenagens ácidas a entrarem no Rio.

A ***jusante do Rio Zêzere***, depois da Escombreira, as amostras de água apresentam-se, em média, com um pH de 7.0 e um potencial redox ligeiramente oxidante de 18.2 mV. O Rio parece atenuar naturalmente as condições de pH ácido, verificadas anteriormente no tramo sul da Escombreira, para valores neutros próprios de uma água superficial saudável. Apesar desta atenuação natural, a água apresenta uma elevada fracção de matéria orgânica que anteriormente estava precipitada e agora encontra-se dissolvida, facto que é evidenciado no aumento da condutividade e TDS. Com este aumento da quantidade de sólidos em suspensão, a água encontrava-se visivelmente muito turva e com formação de espumas na margem do Rio (ver Figura 65).

Fig. 65. Amostragem no local A21, a jusante do Rio, em que é visível a formação de espuma na água.

A variação dos parâmetros físicos-químicos analisados nas águas do Rio Zêzere e na Ribeira de Porsim pode ser observada nas Figuras 66 a 68.

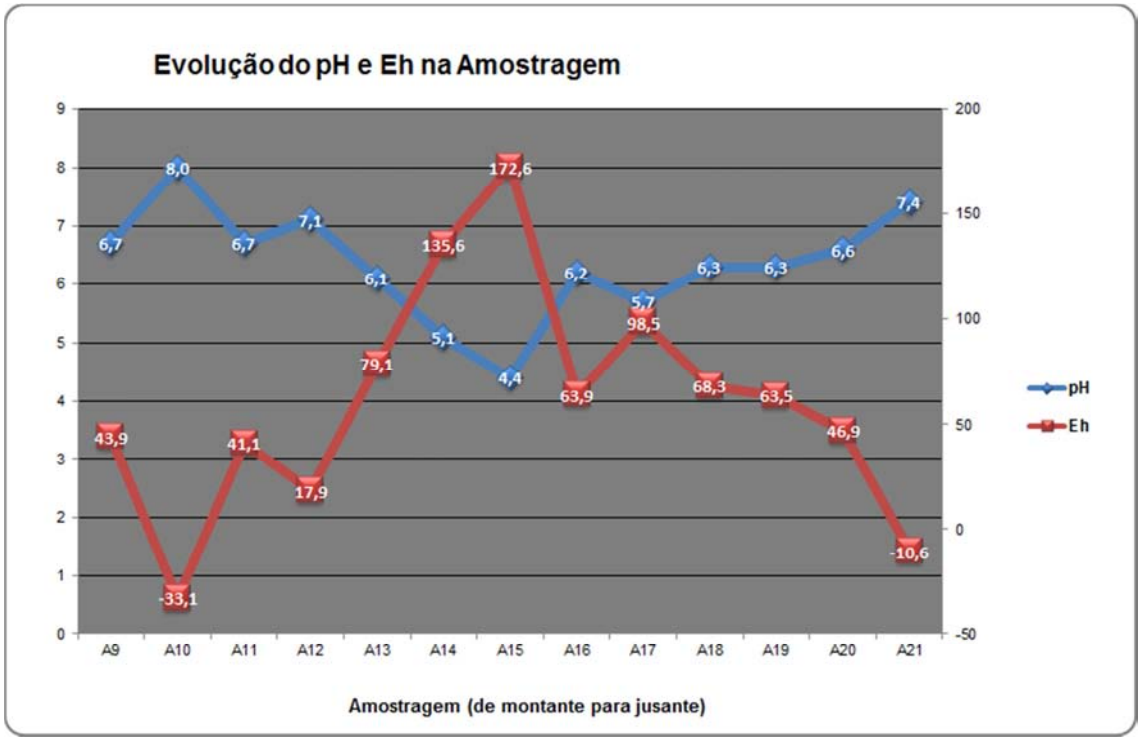

Fig. 66. Evolução gráfica das variáveis pH e Eh nos pontos amostrados na Ribeira de Porsim e ao longo do Rio Zêzere, dispostos de montante para jusante.

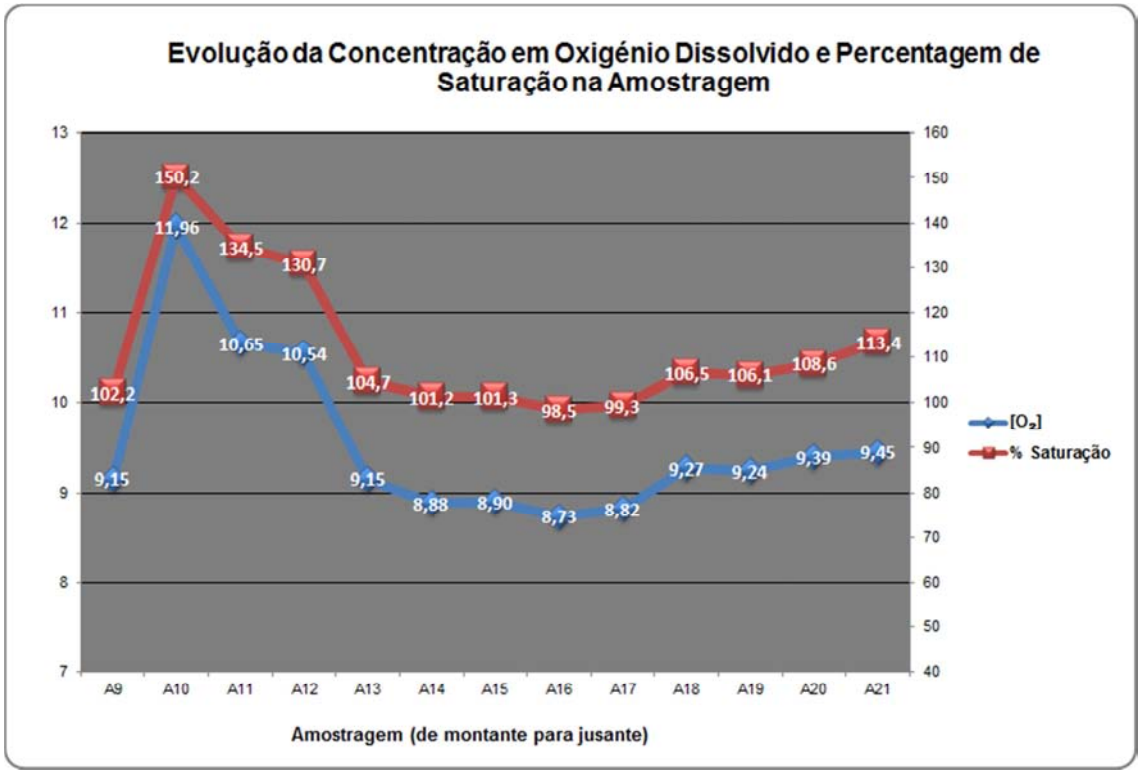

Fig. 67. Evolução gráfica das variáveis Concentração em Oxigénio Dissolvido e Percentagem de Saturação nos pontos amostrados na Ribeira de Porsim e ao longo do Rio Zêzere, dispostos de montante para jusante.

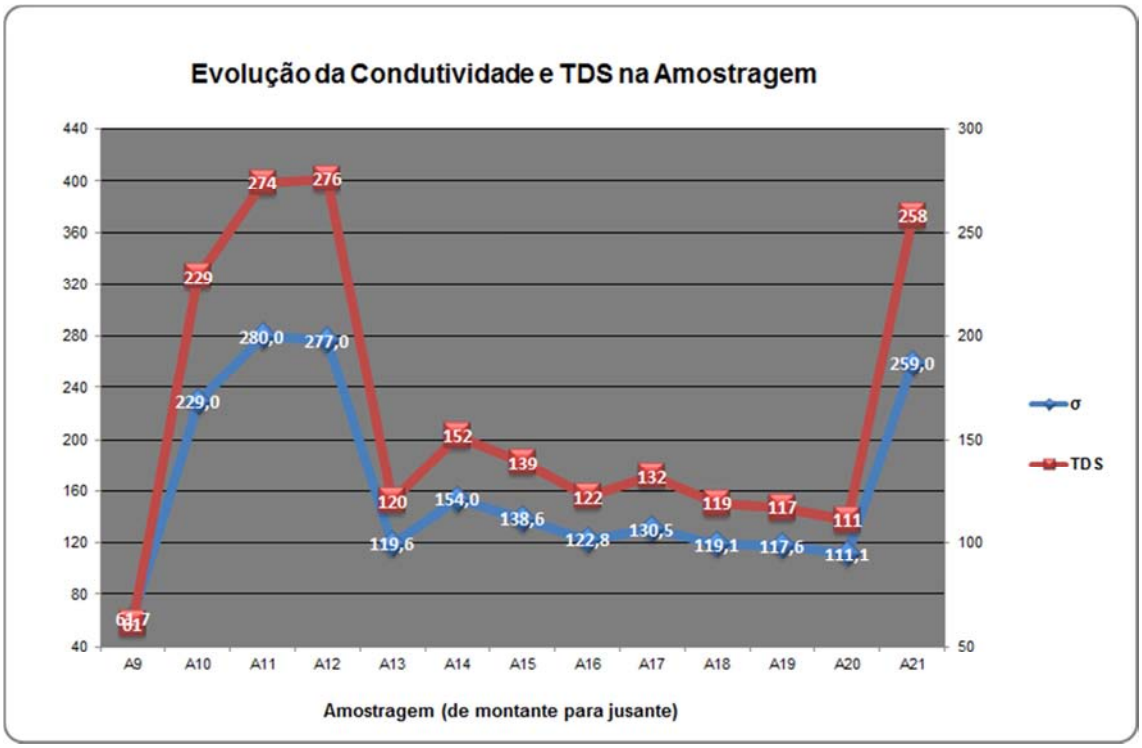

Fig. 68. Evolução gráfica das variáveis Condutividade e TDS nos pontos amostrados na Ribeira de Porsim e ao longo do Rio Zêzere, dispostos de montante para jusante.

Comparando os parâmetros físico-químicos das águas amostradas ao longo do Rio Zêzere, a montante, ao longo da Escombreira e a jusante é então possível inferir acerca do impacto desta nas suas águas.

A água amostrada a montante, na Ribeira de Porsim, apresenta-se com qualidade ambiental, com os parâmetros físico-químicos analisados dentro do que seria esperado para uma água superficial. A água a montante no Rio Zêzere, antes da Escombreira terá, possivelmente, uma constituição similar à da água da Ribeira de Porsim. Ao longo da Escombreira, as águas do Rio sofrem alterações devido não só às drenagens ácidas mas também devido à introdução de novos caudais, da ETA do Cabeço de Pião e da Ribeira do Bodelhão. ***No tramo norte da Escombreira não são muito pronunciadas as alterações daqueles parâmetros nas águas quando se compara com o tramo sul***. Apesar de neste local da Escombreira não existir uma conduta superficial de recolha, o muro construido no terraço inferior impede que todas as drenagens fluam livremente para o Rio e por isso as condições de pH-Eh não são muito diferentes das amostradas a montante. No tramo a sul o mau estado de conservação da conduta superficial deixa escapar quantidades consideráveis de drenagens ácidas para o Rio que alteram o seu pH, Eh, condutividade e concentração em oxigénio dissolvido. Apesar desta situação, e ***segundo as análises realizadas a jusante da Escombreira***, ***o Rio Zêzere parece atenuar naturalmente alguns dos parâmetros físico-químicos que determinam a qualidade das águas superficiais***, tais como o pH e a concentração em oxigénio dissolvido. Por outro lado, ainda apresenta valores elevados de condutividade, indicadores da existência de uma elevada fracção inorgânica dissolvida na água.

Sabendo que a amostragem realizada neste trabalho decorreu entre Junho e Julho, e não nos meses frios e com mais pluviosidade, será importante, em trabalhos futuros na análise do impacto da Escombreira nas águas superficiais do Rio Zêzere, considerar o possível efeito das mudanças de Estação do ano. Outro factor a ter em consideração no futuro é o funcionamento da ETA. Nos períodos em que esta se encontra inoperacional os efluentes ácidos não são tratados e por isso lançados directamente no Rio Zêzere. Seria importante analisar as águas nestas condições e avaliar se, da mesma forma que o que foi avaliado nesta amostragem, o Rio recupera naturalmente a qualidade das suas águas.

1.1.2. Especiação do Arsénio

O arsénio é um elemento que pode ser encontrado em quatro estados de valência, -3 (arsino), 0, +3 (arsenito) e +5 (arseniato). As formas ***As(III) e As(V) são as mais comuns, e as mais importantes na análise da composição de águas superficiais e subterrâneas*** (Kinniburgh *et al.*, 2005; OMS, 2001a). As espécies As(III) e As(V) presentes nas águas superficiais têm origem na dissolução do sulfureto metálico mais abundante na Mina da Panasqueira, a arsenopirite e, uma forma prevalece sobre a outra consoante as condições do ph/Eh do ambiente onde se apresenta. O ***As(V) prevalece em ambientes superficiais***, bem arejadas, com pH mais baixo e potencial redox mais elevado, enquanto que o ***As(III) predomina em ambientes redutores***, com pH alcalino e potencial redox muito baixo (Wee, 2003). Portanto, ***o pH e Eh são factores decisivos na mobilidade e especiação do arsénio***, neste caso do arsenito e arseniato.

Na Figura 69 está representado um diagrama de Eh-pH, que relaciona a variação destes dois parâmetros com a transição entre as espécies de arsénio As(III) e As(V).

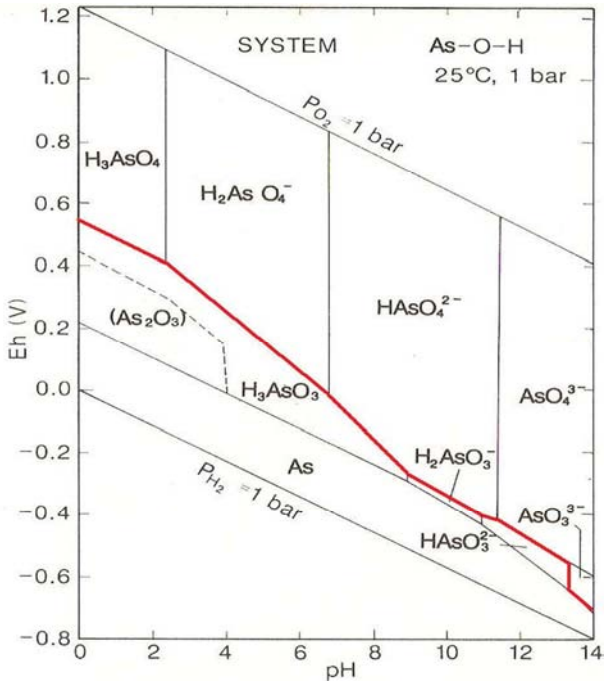

Fig. 69. Diagrama Eh-pH para parte do sistema As-O-H, com a transição entre As(III) e As(V) destacada a vermelho (Fonte: Brookins, 1988).

Da análise deste diagrama Eh-pH é possível verificar que, a valência ***As(V)*** predomina em ambientes com uma gama ampla de pH de ácido a básico, dissolvida nas formas $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$, AsO_4^{3-} e AsO_3^{3-} e precipitada na forma H_3AsO_4, com o potencial redox a variar entre -700 mV e 1200 mV. A transição entre espécies pode ser observada nas Equações (11) a (13) (Kartinen *et al.*, 1995) e na Figura 70.

$$H_3AsO_4 \rightarrow H^+ + H_2\,AsO_4^- \qquad (11)$$

$$H_2AsO_4^- \rightarrow H^+ + HAsO_4^{2-} \quad (12)$$

$$HAsO_4^{2-} \rightarrow H^+ + AsO_4^{3-} \quad (13)$$

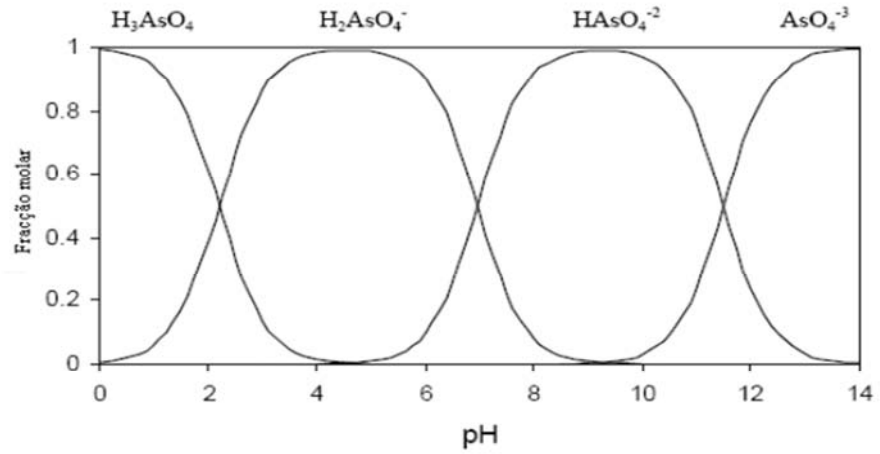

Fig. 70. Espécies de Arsenato, As(V), predominantes na água em função do pH (Fonte: Wee, 2003).

Por sua vez, a valência ***As(III)*** prevalece em ambientes com o pH até 9 precipitada sob as formas $\boldsymbol{As_2O_3}$ e $\boldsymbol{H_3AsO_3}$ com Eh de -300mV e 600 mV. Pode em alguns casos estar dissolvido nas formas $\boldsymbol{H_2AsO_3^-}$ e $\boldsymbol{HAsO_3^{2-}}$, em ambientes alcalinos de pH 9 a 13, mas num intervalo mais pequeno de -700 a -300 mV de Eh. A transição entre espécies pode ser observada nas Equações (14) e (15) (Kartinen *et al*., 1995) e na Figura 71.

$$H_3AsO_3 \rightarrow H^+ + H_2AsO_3^- \quad (14)$$

$$H_2AsO_3^- \rightarrow \mathrm{H}^+ + \mathrm{HAsO}_3^{2-} \quad (15)$$

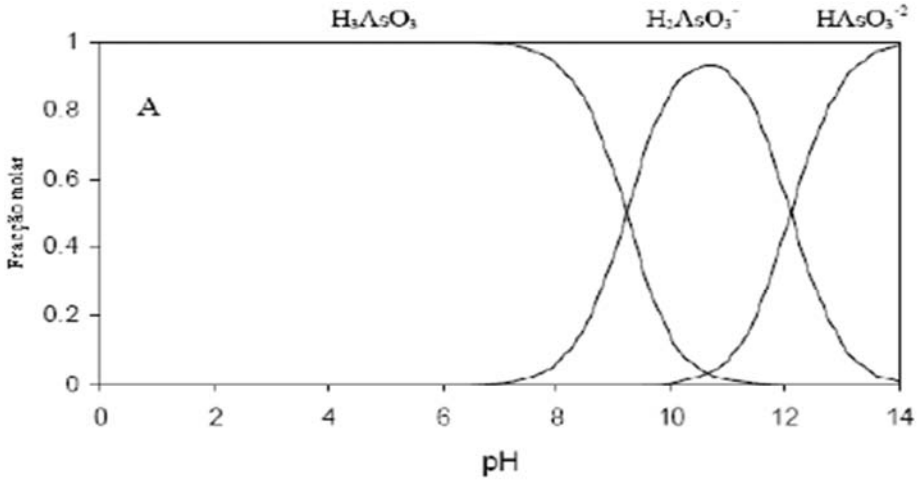

Fig. 71. Espécies de Arsenato, As(III), predominantes na água em função do pH (Fonte: Wee, 2003).

As águas recolhidas na ***ETA*** (A1 a A3), na ***base da Escombreira*** (A4 a A8), a montante na ***Ribeira de Porsim*** (A9), no tramo ***do Rio Zêzere ao longo da Escombreira*** (A10 a A12 na parte norte e A13 a A19 na parte mais a sul) e por último, a ***jusante do Rio Zêzere*** (A20 e A21), foram assim analisadas para se determinar as quantidades de cada espécie de arsénio que possuem na sua composição.

As concentrações das espécies de ***As Total*** e ***As(III), e As(V) através da diferença das duas,*** foram determinadas através dos métodos analíticos de ***Espectometria de Emissão Óptica com ICP acoplada a Gerador de Hidretos*** (EOE-ICP-GH) e ***Voltametria de Redissolução Anódica de Onda Quadrada***. Os resultados obtidos para a especiação podem ser observados na Tabela 16.

Tabela 16. Apresentação dos valores obtidos para o As(Total), As(III) e As(V) nos cinco locais de recolha de água,

			As total (ppb)	As (III) (ppb)	As (V) (ppb)
ETA		A1	1200	0,3	1199,7
		A2	16	0,7	15,3
		A3	8	5,6	2,4
Base da Escombreira		A4	87	0,5	86,5
		A5	4600	1,9	4598,1
		A6	1100	0,3	1099,7
		A7	970	0,4	969,6
		A8	1600	0,3	1599,7
Montante (Ribeira de Porsim)		A9	6,7	0,7	6,0
Tramo do Rio Zêzere ao Longo da Escombreira	Norte	A10	17	0,3	16,7
		A11	22	2,9	19,1
		A12	26	11,0	15,0
	Sul	A13	13	1,8	11,2
		A14	42	3,3	38,7
		A15	23	2,0	21,0
		A16	17	3,6	13,4
		A17	60	3,0	57,0
		A18	11	1,4	9,6
		A19	11	1,5	9,5
Jusante do Rio Zêzere		A20	11	1,7	9,3
		A21	21	2,7	18,3

Sabendo que o pH e Eh têm um papel fundamental na especiação do arsénio, a Tabela 17, recorda os valores obtidos anteriormente nos cinco locais de amostragem para estes parâmetros.

Tabela 17. Apresentação dos valores obtidos para o pH e Eh (ou pH médio e Eh médio), nos cinco locais de recolha de água.

			pH	Eh (mV)
ETA		A1	2,9	252,7
		A2	8,2	-61,8
		A3	11,3	-238,8
Base da Escombreira		A4	3,6	225,4
		A5	3,1	245,6
		A6	3,1	252,2
		A7	3,3	238,0
		A8	3,2	244,7
Montante (Ribeira de Porsim)		A9	6,7	43,9
Tramo do Rio Zêzere ao Longo da Escombreira	Norte	A10	8,0	-33,1
		A11	6,7	41,1
		A12	7,1	17,9
	Sul	A13	6,1	79,1
		A14	5,1	135,6
		A15	4,4	172,6
		A16	6,2	63,9
		A17	5,7	98,5
		A18	6,3	68,3
		A19	6,3	63,5
Jusante do Rio Zêzere		A20	6,6	46,9
		A21	7,4	-10,6

As amostras de água recolhidas na ***Base da Escombreira*** apresentam-se com concentrações de arsénio total muito distintas entre si apesar de se encontrarem em condições semelhantes de Eh-pH, como se pode observar na Figura 72.

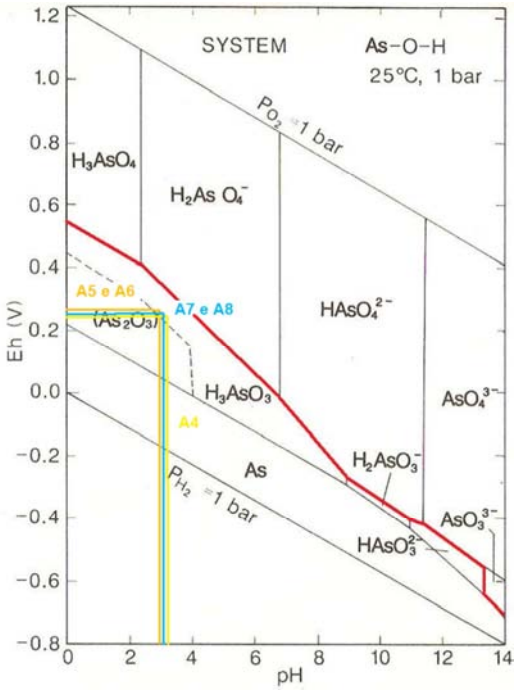

Fig. 72. Diagrama Eh-pH para parte do sistema As-O-H, em que podem observar as características das amostras recolhidas numa poça de água estagnada na parte norte da base da Escombreira, A4, representada a amarelo e ainda as características das amostras recolhidas na conduta de superfície, em A5 e A6 a laranja e, em A7 e A8 a azul. (Fonte: Brookins, 1988).

As amostras ***A5 e A6*** têm características típicas de uma água superficial, em que a espécie As(V) predomina, estando na sua maioria em solução, possivelmente na forma $H_2AsO_4^-$.

Nas amostras ***A7 e A8*** também predomina a forma pentavalente do arsénio, mais assume uma concentração total menor que as amostras referidas anteriormente. Apesar de terem sido todas recolhidas à superfície, estas amostras tendo em conta que têm origem nas águas de infiltração que migram desde a Barragem de Lamas, ainda assumem características de águas subterrâneas. A forma As(III) predomina neste ambiente, mas dada a proximidade à superfície precipita-se, possivelmente, sob a forma As_2O_3 e H_3AsO_3, indisponíveis em solução. Por sua vez o As(V) precipitado em ambiente subterrâneo tem tendência a dissolver-se lentamente da forma H_3AsO_4 para a forma $H_2AsO_4^-$. Na totalidade, a concentração de arsénio é mais baixa que a concentração de A5 e A6 dado que ainda predominam ainda se está a desenrolar a transição entre ambiente subterrâneo para superficial.

A amostra ***A4***, recolhida numa poça na parte norte da Escombreira, é a que a que tem a menor concentração em arsénio de todos os locais na base. Seria de esperar que possuísse uma concentração similar à das amostras A5 e A6, recolhidas também em ambiente superficial. Dado que esta poça se encontrava estagnada (ver Figura 73), e naquelas condições de Eh-pH, uma boa parte do arsénio, em especial na sua forma As(V) estará, provavelmente, precipitada nos sedimentos depositados no fundo dessa poça sob a forma H_3AsO_4, diminuindo o arsénio disponível em solução. Assim, a concentração em arsénio total será a menor de todas as amostras recolhidas na base.

Fig. 73. Amostragem do ponto A4 na base da parte norte da Escombreira.

As águas bombeadas para a ***ETA*** vindas da base da Escombreira integram o caudal amostrado em ***A1***, à excepção de A4, e como são drenagens ácidas, têm também um pH muito baixo, Eh elevado e uma elevada concentração de arsénio, em especial, As(V). Assim, nestas condições de Eh-pH o As(V) predomina, por redução

da espécie H_3AsO_4 em $H_2AsO_4^-$, e a valência As(III) está na sua maioria precipitada na forma As_2O_3.No decurso da neutralização com a cal na ETA, as condições de Eh-pH em que encontram a amostra ***A2*** fazem com que o As(V) ainda predomine sobre As(III). Contudo, a concentração total de arsénio nestas condições diminui porque se inicia a precipitação das formas pentavalentes $H_2AsO_4^-$ e $HAsO_4^{2-}$. Se o ambiente se tornar ainda mais alcalino, como é exemplo o ambiente em que se encontra a amostra ***A3***, a concentração em arsénio baixa novamente pois continua a precipitação de As(V). Existem condições típicas de ambiente subterrâneo em que As(III) prevalece nas espécies $H_2AsO_3^-$ e $HAsO_3^{2-}$, e o As(V) ainda por precipitar encontra-se na forma $HAsO_4^{2-}$. A evolução das condições Eh-pH de transição entre as espécies de arsénio na ETA está representada na Figura 74.

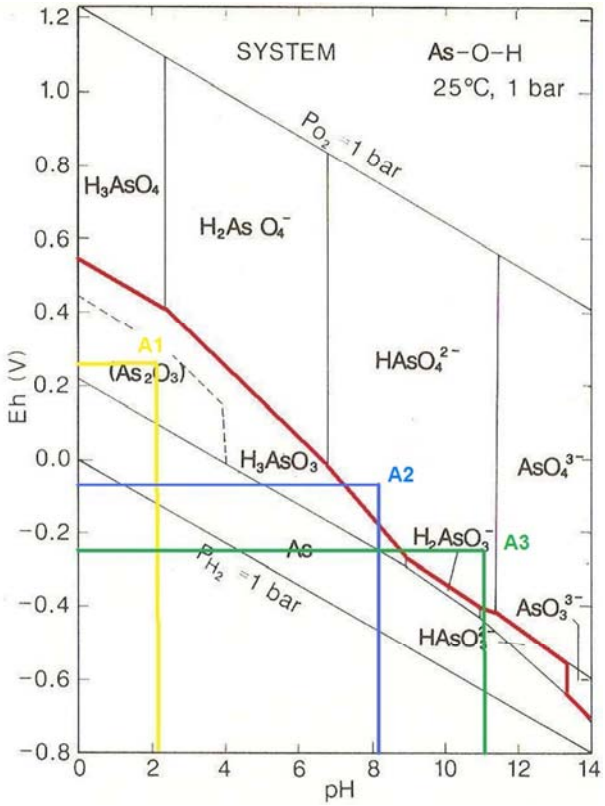

Fig. 74. Diagrama Eh-pH para parte do sistema As-O-H, em que observa a evolução do tratamento da ETA, com A1 representado a amarelo, A2 a azul e A3 a verde (Fonte: Brookins, 1988).

A água analisada a montante na ***Ribeira de Porsim*** apresenta a concentração mais baixa de toda a amostragem de arsénio total na sua composição, de 6.7 ppb, com predominância da espécie $HAsO_4^{2-}$.

Relativamente às águas do Rio Zêzere, no ***tramo do Rio Zêzere ao longo da Escombreira***, a concentração total de arsénio aumenta de norte para sul desta, devido à introdução das drenagens ácidas no caudal do rio neste local. A concentração aumenta de uma média de 21.7 ppb a norte para 25.3 ppb a sul, sendo que nas duas predomina a valência As(V), nas espécies $H_2AsO_4^-$ e $HAsO_4^{2-}$. A ***jusante*** do Rio, depois da Escombreira, a concentração em arsénio total decresce para um total de 16 ppb, com a prevalência da mesma valência observada anteriormente.

A evolução do pH e Eh e nas águas a montante na Ribeira de Porsim e no Rio Zêzere está representada na Figura 75. A variação da concentração de arsenito e arseniato nestes locais apresenta-se na Figura 76.

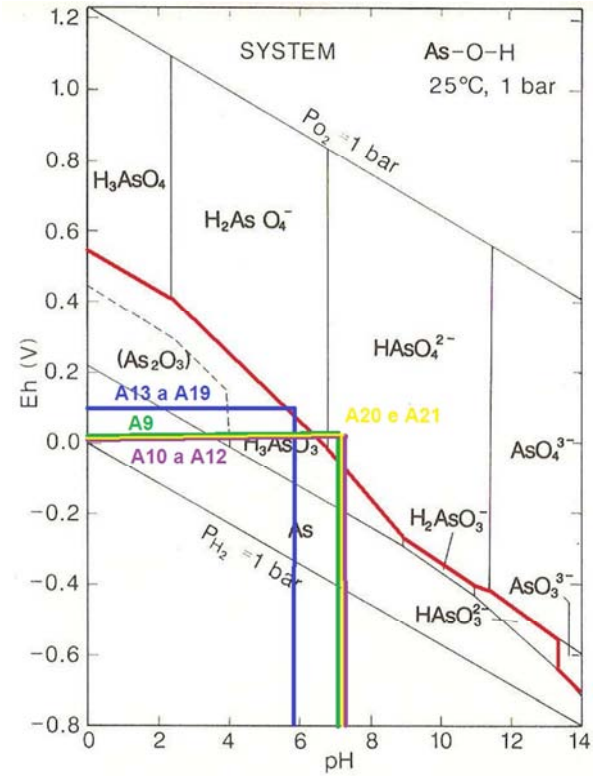

Fig. 75. Diagrama Eh-pH para parte do sistema As-O-H, em que se podem observar as características das amostras de água recolhidas na Ribeira de Porsim (A9) a verde, na parte norte da base da Escombreira (A10 a A12) a roxo, na parte sul da base da Escombreira (A13 a A19) a azul, e ainda a jusante do Rio Zêzere, depois da Escombreira, representadas a amarelo (A20 e A21) (Fonte: Brookins, 1988).

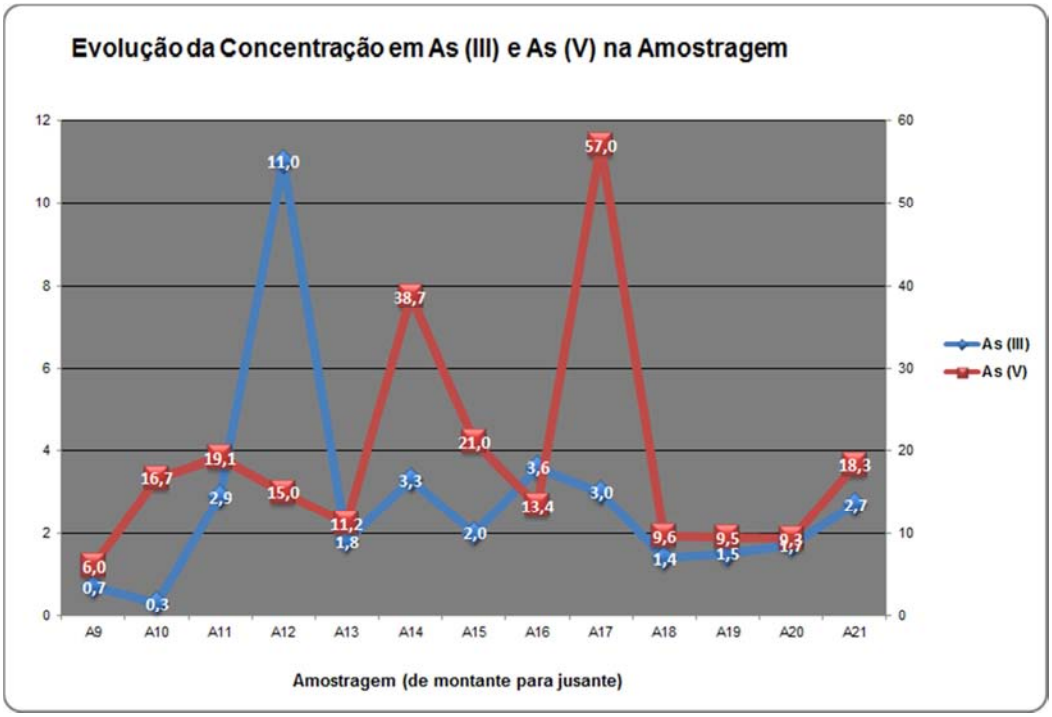

Fig. 76. Evolução gráfica da variação da concentração total de arsénio nas águas amostradas na Ribeira de Porsim e ao longo do Rio Zêzere.

1.1.3. Enquadramento Legal

Analisada a variação dos parâmetros de qualidade das águas ao longo dos cinco locais amostrados, é importante enquadrar os valores obtidos com os valores permitidos pela Legislação Portuguesa.

Segundo o Anexo XVIII do ***Decreto-Lei nº 236/98***, é possível determinar se as descargas da ETA obedecem aos ***valores limites de emissão das descargas residuais***.

Na Tabela 18 estão representados os valores obtidos para o pH, Sólidos Totais Dissolvidos e concentração em arsénio total dos caudais de descarga da ETA. Por sua vez, na Tabela 19 estão representados alguns dos valores limite de emissão das descargas residuais presentes no Anexo XVIII desse decreto.

Tabela 18. Variação do pH, Sólidos Totais Dissolvidos e Concentração em Arsénio Total das descargas da ETA.

		pH	TDS (mg/L)	As total (ppm)
ETA	A2	8,2	192	0,016
	A3	11,3	356	0,008

Tabela 19. Excerto do Anexo XVIII do DL nº 236/98 referente aos Valores Limite de Emissão (VLE) das descargas de águas residuais, em que se destaca a vermelho o valor limite de emissão de pH, Sólidos Totais Dissolvidos (ou SST) e Arsénio Total permitidos pela Legislação Portuguesa.

Parâmetros	Expressão dos resultados	VLE (1)
pH (0)	Escala de Sorensen	6,0-9,0 (2)
Temperatura (0)	°C	Aumento de 3°C (3)
CBO_5, 20°C (20) (0)	mg/l O_2	40
CQO (0)	mg/l O_2	150
SST (0)	mg/l	60
Alumínio	mg/l *Al*	10
Ferro total	mg/l *Fe*	2,0
Manganês total	mg/l *Mn*	2,0
Arsénio total	mg/l *As*	1,0
Chumbo total	mg/l *Pb*	1,0

(1) **VLE — valor limite de emissão, entendido como média mensal**, definida como média aritmética das médias diárias referentes aos dias de laboração de um mês, que não deve ser excedido. O valor diário, determinado com base numa amostra representativa da água residual descarregada durante um período de vinte e quatro horas, não poderá exceder o dobro do valor médio mensal (a amostra num período de vinte e quatro horas deverá ser composta tendo em atenção o regime de descarga das águas residuais produzidas).

(2) **O valor médio diário poderá, no máximo, estar compreendido no intervalo 5,0-10,0.**

(3) Temperatura do meio receptor após a descarga de água residual, medida a 30 m a jusante do ponto de descarga, podendo o valor médio exceder o valor médio mensal do 2º.

O Valor Limite de Emissão (VLE) de pH definido neste anexo diz respeito a uma média mensal, feita a partir da média aritmética das médias diárias referentes aos dias de laboração de um mês. As amostras A2 e A3 correspondem a dois caudais diferentes em condições de descarga da ETA. Os seus valores de pH não correspondem nem a uma média diária nem a uma média mensal abrangidos pela legislação. Como tal, para que de facto se possa fazer o enquadramento legal destes valores considera-se que estes correspondem a uma média diária.

Sabendo que os valores diários admitem uma gama de pH a variar entre 5 e 10, o caudal representado por A2 cumpre o valor máximo de emissão, com um pH de 8.2. A amostra A3, pelo contrário, possui um pH acima do exigido, de 11.3. Seria necessário um controlo mais apertado neste parâmetro na ETA, uma vez que, o único objectivo desta é neutralizar o pH das lamas e estas são libertadas a partir desse momento, independentemente do valor do pH.

Apesar destes caudais se encontrarem estarem em condições diferentes de pH e Eh, ambas cumprem os valores limites de emissão de arsénio total, com concentrações de 0.016 ppm (ou mg/L) e 0.008 ppm (ou mg/L), respectivamente, inferiores ao limite máximo de 1 ppm (ou mg/L).

Como os dois caudais possuem mais de 60 mg/L de Sólidos Totais Dissolvidos (SST) na sua composição, pode afirmar-se que não cumprem o valor limite de emissão definido pela Legislação.

Analisados os Valores Limite de Emissão de descargas residuais é ainda possível determinar se as águas amostradas na Ribeira de Porsim e no Rio Zêzere cumprem os ***objectivos ambientais de qualidade mínima para as águas superficiais*** definidos pelo ***Anexo XXI*** do mesmo Decreto-Lei.

A Tabela 20 recorda os valores obtidos de pH, concentração em oxigénio dissolvido e condutividade dessas águas. E, por sua vez, na Tabela 21 estão representados alguns dos objectivos ambientais de qualidade mínima para as águas superficiais presentes no Anexo XXI.

Tabela 20. Variação de pH, Concentração em Oxigénio Dissolvido, Condutividade e Arsénio Total das águas amostradas na Ribeira de Porsim e ao longo do Rio Zêzere.

			pH	T (°C)	$[O_2]$ (mg/L)	% Saturação	T (°C)	σ (µS/cm)	TDS (mg/L)	T (°C)	As total (ppm)
Montante (Ribeira de Porsim)		A9	6,7	18,9	9,15	102,2	18,9	61,7	61	27,4	0,0067
Tramo do Rio Zêzere ao Longo da Escombreira	Norte	A10 A11 A12	7,3	25,2	11,1	138,5	24,7	262	259,7	26,6	0,0217
	Sul	A13 A14 A15 A16 A17 A18 A19	5,7	20,1	9,0	102,5	20,0	128,9	128,7	27,3	0,0253
Jusante do Rio Zêzere		A20 A21	7,0	24,5	9,4	111	21,6	185,1	184,5	27,3	0,0160

Tabela 21. Excerto do Anexo XXI do DL nº 236/98 referente aos objectivos ambientais de qualidade mínima para as águas superficiais, em que se destaca a vermelho os valores máximos admissíveis para o pH, Temperatura, Oxigénio dissolvido e Arsénio total permitidos pela Legislação Portuguesa.

Parâmetros	Expressão dos resultados	VMA
pH	Escala de Sorensen	5,0-9,0
Temperatura	ºC	30
Variação da temperatura	ºC	3
Oxigénio dissolvido	% de saturação	50
CBO_5	O_2 mg/l	5
Azoto amoniacal	*N* mg/l	1
Fósforo total	*P* mg/l	1
Cloretos	*Cl* mg/l	250
Sulfatos	SO_4 mg/l	250
Clorofenóis	µg/l, por composto	100
Hidrocarbonetos aromáticos polinucleares	µg/l	100
Substâncias tensoactivas aniónicas	mg/l	0,5
Pesticidas:		
Total	µg/l	2,5
Por substância individualizada	µg/l	0,5
Bifenilospoliclorados (PCB)	µg/l	20
Azoto Kjeldhal	*N* mg/l	2
Cianetos totais	*CN* mg/l	0,05
Arsénio total	*As* mg/l	0,1
Cádmio total	*Cd* mg/l	0,01
Chumbo total	*Pb* mg/l	0,05
Crómio total	*Cr* mg/l	0,05
Cobre total	*Cu* mg/l	0,1
Mercúrio total	*Hg* mg/l	0,001
Níquel total	*Ni* mg/l	0,05
Zinco total	*Zn* mg/l	0,5

VMA – Valor Máximo Admissível

Com valores de pH a variar entre 5.7 e 7.3, temperaturas sempre inferiores a 30 ºC, e concentrações em arsénio total menores que 0.1 ppm pode afirmar-se que as águas do Rio Zêzere e da Ribeira de Porsim cumprem os objectivos gerais de qualidade mínima de águas superficiais, no que diz respeito ao parâmetro pH e Temperatura e Arsénio Total.

Uma vez que na Legislação Portuguesa, a Concentração em Oxigénio Dissolvido está representada através da sua Percentagem de Saturação e que todas as amostras analisadas no Rio Zêzere e na Ribeira de Porsim apresentam valores acima dos 50% de saturação, pode-se afirmar que estas não cumprem este objectivo geral de qualidade mínima de águas superficiais.

Como esta legislação é omissa no que diz respeito ao valor máximo admissível para a Condutividade, não se pode fazer o enquadramento legal deste parâmetro. Segundo a CETESB (2010), as águas que possuem condutividades superiores a 100 µS/cm são águas que estão a ser alvo de contaminações. Portanto, apenas a água da Ribeira de Porsim é que se encontra abaixo dos 100 µS/cm sendo que as restantes condutividades variam entre 128.9 µS/cm e os 259.7 µS/cm.

Portanto, numa primeira instância parece que, de facto a acção da Escombreira nas águas não é tão nociva quanto se julgava. Porém, é importante enfatizar que parâmetros físico-químicos como a condutividade, concentração em oxigénio dissolvido e percentagem de saturação não se encontram dentro do estabelecido pela Legislação Portuguesa e por isso, apesar de o pH estar dentro do aceitável, ***a água possui contaminantes e vários poluentes na sua constituição***. Água esta que, pode ou não estar própria para consumo humano e/ou animal.

Do mesmo modo, apesar da concentração em arsénio detectada a jusante estar também dentro do permitido pela Lei, e uma boa parte estar muito provavelmente, precipitada nos sedimentos do leito do Rio Zêzere ou nas suas margens junto à Escombreira e não em solução, isso não significa que não se venham a sentir os **efeitos a médio-longo prazo da toxicidade *deste e de outros metais pesados***.

É necessário referir também o papel muito importante que as ***derrocadas constantes de material no terraço inferior da Escombreira***, as ***drenagens ácidas*** que escapam da conduta de superfície e o ***mau e o estado de conservação da ETA de Cabeço de Pião*** são factores que combinados com, por exemplo, uma pluviosidade mais intensa, podem aumentar exponencialmente a contaminação e a destabilização deste meio.

1.2. Solos Residuais

Com a ajuda do Analisador de Fluorescência com Raios X, foram analisados solos residuais em tês locais de interesse, na ***Barragem de Lamas***, na ***Base da Escombreira*** e na ***Margem do Rio Zêzere***.

Na Barragem de Lamas foram analisadas cerca de sessenta amostras (designadas por BL) dado que se tratava de uma área extensa. Na base da Escombreira foram feitas sete leituras em pontos específicos (BE) e nos sedimentos da margem do Rio foram realizadas cerca de dez leituras (BR e CR), também em pontos específicos. Nestes dois últimos locais foram realizadas menos leituras do que na Barragem de Lamas porque, para além de representarem áreas bastantes menos extensas do que aquela, as características dessas áreas dificultaram a amostragem.

Cada leitura com o Analisador de Fluorescência por Raios X avalia não só a concentração de elementos pesados mas também a concentração de elementos leves. São no total analisados vinte e sete elementos em que uma boa maioria está abaixo do limite de detecção do equipamento (nas tabelas aparece a sombreado) e por isso considera-se como inexistente. Deste modo, tomam-se em consideração apenas oito desses elementos (***prata***, ***arsénio***, ***cobre***, ***ferro***, ***níquel***, ***chumbo***, ***estanho*** e ***zinco***) nos três locais de amostragem para tratamentos estatísticos posteriores. Este equipamento permite ainda determinar a concentração de outros metais tais como o mercúrio, rubídio e zircónio que não foram aqui tomados em consideração. A interferência destes com outros metais como o enxofre e o volfrâmio inflacionou as suas concentrações e por este motivo foram desconsiderados na apresentação dos resultados da amostragem dos solos residuais.

Apesar de alguns elementos possuírem concentrações elevadas são elementos que são considerados ambientalmente inócuos, como por exemplo o Ferro e o Titânio, e por isso não são tomados em consideração no tratamento e discussão de resultados. As concentrações são todas apresentadas em ppm, e para valores superiores a 100 000 ppm como o equipamento não tem sensibilidade para fazer essa

leitura, assume-se que a concentração é igual a esse valor, quando na verdade é superior.

Para cada local de amostragem foram aplicados alguns parâmetros estatísticos básicos, para os principais metais presentes para assim se poder avaliar o seu comportamento e compará-lo entre locais.

Fizeram-se também mapas de dispersão e a respectiva representação gráfica do semi-variograma, para cada elemento principal presente apenas no solo residual da Barragem de Lamas, através do *software* de estimação geoestatística *Surfer*®. Nos restantes locais não se utilizou esse *software* dado que a existência de poucos dados atribuiria muito pouca relevância ao resultado da estimação.

1.2.1. Barragem de Lamas

Neste local, com o auxílio do Analisador de Fluorescência de Raios X, foram realizadas leituras das concentrações em cerca de ***sessenta locais***, no solo residual da Barragem de Lamas.

A cada leitura da concentração deste equipamento está sempre associada uma dada precisão, mas as referidas tabelas apenas apresentam as concentrações obtidas, na Tabelas 5 e 6 do ANEXO 1 apresenta-se a referida precisão na leitura da concentração do arsénio, nas amostras BL 2 a BL 62.

Nas Tabelas 22 e 23 estão representadas as concentrações dos ***principais metais dos cerca de sessenta locais amostrados na Barragem de Lamas (BL)***, dos locais BL2 a BL62, sendo que a sua totalidade está representada nas Tabelas 7 e 8 do ANEXO 1.

Tabela 22. Análise das concentrações dos principais elementos metais presentes no solo residual da Barragem de Lamas (BL), de BL2 a BL31, sendo que o sombreado significa que a concentração se encontra abaixo do limite de detecção desse elemento.

	Ag	As	Cu	Mn	Ni	Pb	Sn	Zn
BL2	1629	> 100000	3845	< 1010	< 454	781	1176	3117
BL3	1267	> 100000	2432	< 214	< 295	225	1024	1779
BL4	546	68060	1608	447	337	170	458	608
BL5	2322	> 100000	5291	< 298	509	< 111	754	3069
BL6	2489	> 100000	3968	< 225	750	< 131	1287	1921
BL7	1572	> 100000	3651	< 188	698	171	861	3010
BL8	2091	> 100000	4287	< 572	564	< 107	880	3918
BL9	1744	> 100000	2776	< 219	853	< 82	823	1608
BL10	1762	> 100000	4151	< 539	705	< 84	1146	2372
BL11	1313	> 100000	3223	< 804	337	< 73	812	1277
BL12	874	> 100000	21886	3587	< 318	486	840	15320
BL13	884	> 100000	18730	2422	368	201	519	17851
BL14	956	> 100000	8139	712	226	222	706	3405
BL15	1319	> 100000	5885	1259	521	< 88	1042	3150
BL16	1805	> 100000	4915	< 238	685	116	989	2517
BL17	1709	> 100000	6103	< 269	342	249	906	3535
BL18	1589	> 100000	3338	< 594	619	< 109	792	1224
BL19	2025	> 100000	6618	< 299	< 435	172	887	2702
BL20	1110	> 100000	3736	< 223	496	173	951	2123
BL21	1616	> 100000	3357	< 656	< 399	91	766	3827
BL22	1651	> 100000	5407	< 296	468	147	991	2720
BL23	2336	> 100000	4466	< 225	733	< 101	699	3236
BL24	1256	> 100000	7351	603	451	151	677	5986
BL25	1256	> 100000	2146	< 483	401	114	492	2932
BL26	1718	> 100000	3448	< 310	923	< 86	922	1984
BL27	1907	> 100000	7070	< 355	824	156	987	6200
BL28	1588	> 100000	3939	< 255	630	83	671	2791
BL29	1820	> 100000	5873	< 367	789	< 79	553	3912
BL30	2001	> 100000	4924	< 230	613	< 91	883	2692
BL31	1946	> 100000	4870	< 334	1096	< 219	< 616	3259

Tabela 23. Análise das concentrações dos principais metais presentes no solo residual da Barragem de Lamas (BL), de BL 32 a BL62, sendo que o sombreado significa que a concentração se encontra abaixo do limite de detecção desse elemento.

	Ag	As	Cu	Mn	Ni	Pb	Sn	Zn
BL32	2151	> 100000	2294	< 390	650	< 96	682	1537
BL33	1167	> 100000	1366	< 284	600	113	295	1428
BL34	1773	> 100000	2167	< 235	1094	< 88	540	1477
BL35	1091	> 100000	1617	< 318	543	144	566	1337
BL36	1334	> 100000	1856	< 247	580	90	568	1134
BL37	1194	> 100000	2824	< 313	650	145	636	1545
BL38	1401	> 100000	2122	< 292	593	171	438	1179
BL39	1705	> 100000	2682	< 364	1022	< 86	487	1274
BL40	1510	> 100000	2145	< 486	760	185	497	1759
BL41	1491	> 100000	2442	< 358	856	240	504	1743
BL42	1548	> 100000	1715	< 262	1083	< 78	612	1198
BL43	1523	> 100000	2518	< 448	770	88	711	2429
BL44	1678	> 100000	3699	< 410	1043	129	706	5164
BL45	1828	> 100000	3316	< 254	1116	< 95	928	4555
BL46	1907	> 100000	3839	< 370	1076	< 83	427	3603
BL47	921	> 100000	2052	< 346	426	120	565	2322
BL48	1983	> 100000	2951	< 397	915	124	638	2178
BL49	924	> 100000	1237	< 219	438	103	631	1165
BL50	558	> 100000	747	< 197	392	110	466	921
BL51	940	> 100000	1303	< 506	445	127	527	1842
BL52	1296	> 100000	1828	< 415	820	< 64	416	2204
BL53	2467	> 100000	3316	< 240	1462	< 106	763	2780
BL54	2287	> 100000	2199	< 281	1331	123	416	1096
BL55	1961	> 100000	2271	< 456	1132	< 88	339	1521
BL56	1176	> 100000	1786	< 335	788	104	471	1648
BL57	1251	> 100000	1947	< 237	903	80	492	1440
BL58	636	> 100000	992	< 601	412	65	342	999
BL59	1301	> 100000	1894	< 245	773	114	633	1388
BL60	1197	> 100000	1579	< 259	718	237	679	1307
BL61	1016	> 100000	1558	< 252	826	321	901	1861
BL62	1076	> 100000	1796	< 343	780	178	542	2228

Numa análise mais atenta das tabelas e partindo do pressuposto que o limite de detecção de um dado elemento é único para esse elemento e não varia de ponto para ponto, encontram-se situações em que isso ocorre na tabela. Veja-se, por exemplo, o ponto BL29 da Tabela 27 que indica 553 ppm de estanho mas no ponto BL31 da mesma tabela, o estanho é dado como não detectado com uma concentração superior de 616 ppm. A maioria dos dados amostrados mostra concordância entre si e como tal, são aceites como correspondentes à realidade.

Depois de representados nas tabelas os elementos com as maiores concentrações dos metais no solo residual da Barragem de Lamas aplicaram-se estatísticos básicos, para uma avaliação global da composição do solo (ver Tabela 24 e Figura 77).

Tabela 24. Estatísticos básicos relativos à variável Concentração dos principais metais presentes no da Barragem de Lamas.

	Média (ppm)	Desvio Padrão (ppm)	Moda (ppm)	Mediana (ppm)	Variância (ppm²)
As	99476	4089	100000	100000	16723993
Cu	3828	3507	3316	2951	12296569
Zn	2825	2828	-	2178	7996639
Ag	1515	467	1256	1548	217758
Sn	687	241	416	677	58054
Ni	655	324	0	650	104779
Mn	148	578	0	0	334189
Pb	112	131	0	110	17190

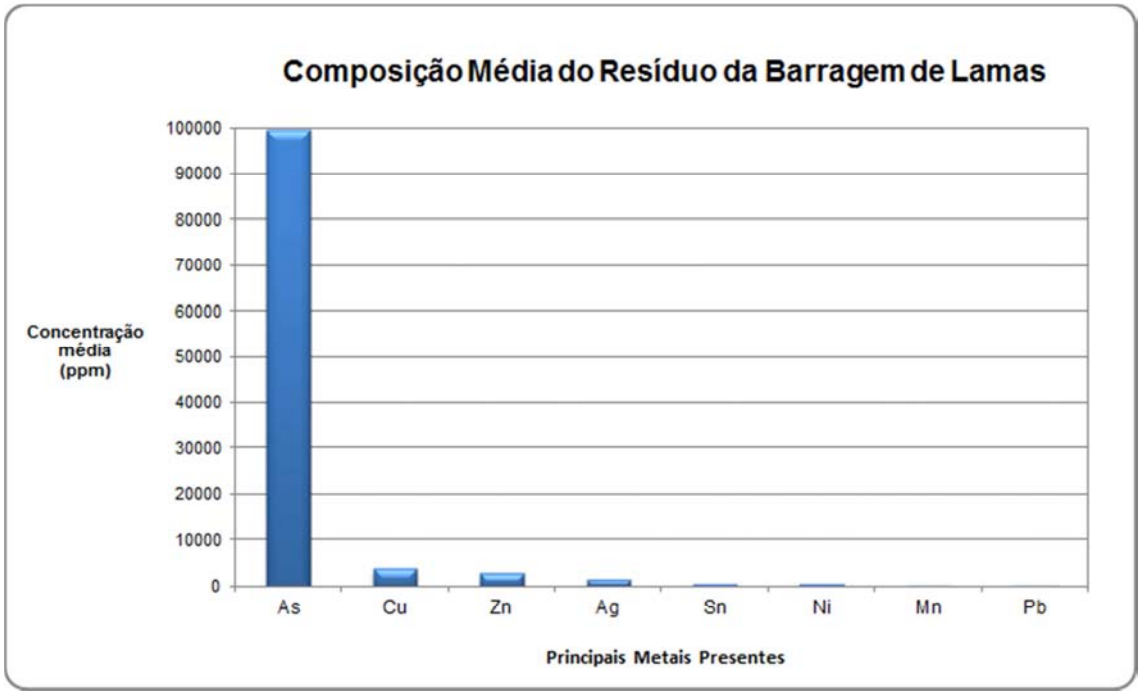

Fig. 77. Representação gráfica da composição média (em ppm) do resíduo presente na Barragem de Lamas.

Analisando a Tabela 24 é então possível fazer uma análise global do comportamento dos metais neste local de amostragem. Os principais elementos pesados, detectados pelo Analisador de Fluorescência por Raios X, presentes no solo residual na Barragem de Lamas são então, do mais para o menos abundante, o ***arsénio***, ***cobre***, ***zinco***, ***prata***, ***estanho***, ***níquel***, ***manganês*** e ***chumbo***.

A ***arsenopirite***, fonte de arsénio, é o mineral mais abundante no jazigo da Panasqueira, portanto, como seria de esperar é o contaminante mais abundante na Barragem de Lamas. Mesmo assim, as suas concentrações são bem elevadas do que se pensava á priori e são constantes ao longo de toda a Barragem. Estão também presentes, embora com concentrações menores, o cobre e o estanho, resultantes do aproveitamento da ***calcopirite*** e ***cassiterite***, respectivamente.

Depois de os estatísticos básicos das amostras de solo neste local, partiu-se para a sua análise através do *software* de estimação geoestatística *Surfer®.*

A Geoestatística é um ramo da estatística que lida com problemas associados ao espaço. Embora tradicionalmente tenha sido desenvolvida e implementada no domínio da Geologia, na estimação das mudanças das concentrações das mineralizações nas minas, actualmente tem sido aplicada na área das ciências do ambiente. A geoestatística baseia-se na análise das propriedades de uma variável regionalizada, isto é, uma variável que apresenta continuidade de ponto para ponto e cujas propriedades são intermédias variando entre as de uma variável totalmente aleatória e as de uma totalmente determinística. Apesar de exibir continuidade espacial, as mudanças numa variável regionalizada de ponto para ponto são tão complexas que não são possíveis de descrever por nenhuma função determinística, como por exemplo, a variação da concentração de um elemento num solo.

A continuidade espacial de uma variável regionalizada pode ser medida através da semivariância, que traduz as diferenças dos valores da variável medidos em pontos distanciados de distâncias de h. Esta continuidade pode expressar-se da mesma forma para todas as direcções, e assim diz-se ***isótropa***, ou pode exibir continuidade preferencialmente numa dada direcção, e assim designa-se por ***anisotrópica***. A função que traduz a semivariância em função das distâncias entre os pontos designa-se por ***variograma*** ou ***semivariograma***, que é uma medida do grau de dependência entre amostras, e pode ser calculada através da Equação (16) (Soares, 2006):

$$\gamma(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{\alpha}^{N(h)} [Z(x_\alpha) - Z(x_\alpha + h)]^2] \qquad (16)$$

Em que:

$Z(x_\alpha) - Z(x_\alpha + h)$ – valor da diferença de um par de pontos que distam de *h*

$\gamma(h)$ – Variograma

$N(h)$ – Número de pares de pontos que distam de *h*

Assim, quando pretendemos modelar um variograma experimental estamos restritos a uma gama limitada de funções definidas por vários modelos, que por norma, abrangem a generalidade das situações de dispersão e fenómenos espaciais nas ciências da Terra e Ambiente. Os modelos teóricos de variogramas podem ser modelos com patamar *C*, nos quais os valores do variograma tendem para um limite superior *C* com o aumento dos valores de *h*, e de alcance *a*, distância a partir da qual, os valores do variograma param de crescer e por norma coincide com a variância (Soares, 2006).

Dos modelos com patamar *C*, o mais frequente é o ***modelo Esférico***, com comportamento linear na origem, que se exprime através da Equação (17) (Soares, 2006):

$$\gamma(h) = C\left[1.5\,\frac{h}{a} - 0.5\left(\frac{h}{a}\right)^3\right] \quad para\ h \leq a \tag{17}$$

O ***modelo Exponencial*** é também um modelo com patamar, mas com crescimento mais rápido na origem, que se traduz na Equação (18) (Soares, 2006):

$$\gamma(h) = C[1 - e^{-3h/a}] \tag{18}$$

Contudo, existem fenómenos em que o crescimento do variograma é contínuo com o aumento de h, e por isso não possuem um patamar. Dos modelos sem patamar *C*, destacam-se os modelos de Potência, em que o variograma com crescimento linear é um caso particular (Soares, 2006) (ver Figura 78).

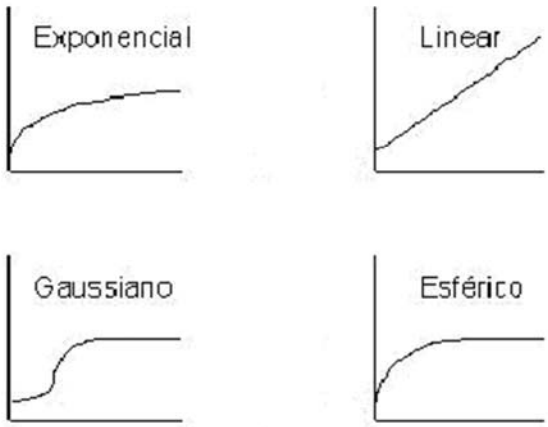

Fig. 78. Modelos teóricos de Variogramas.

Todos estes modelos teoricamente assumem um valor na origem igual a zero, mas, quando se verificam pequenos erros na amostragem, ou se está na presença de uma pequena escala não abrangida pela malha de amostragem, estes modelos apresentam uma coordenada na origem constante C_0, denominada por Efeito de Pepita (ver Figura 79) (Soares, 2006).

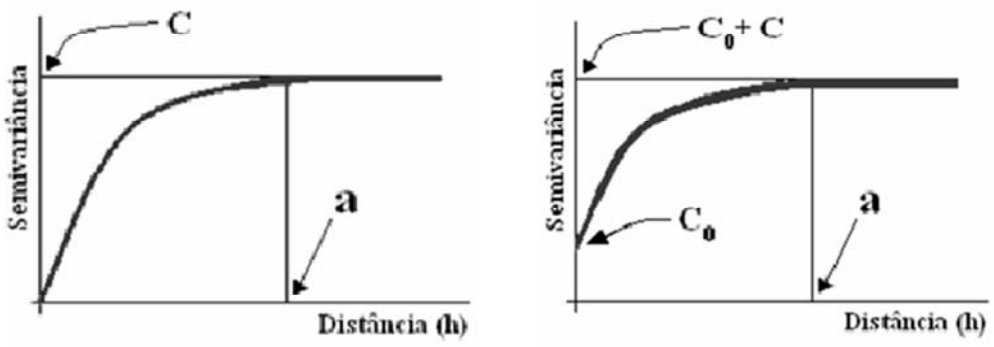

Fig. 79. Variogramas teóricos sem Efeito de Pepita, à esquerda, e com Efeito de Pepita, à direita (Fonte: Angelico, 2006).

Assim, a partir do variograma obtido experimentalmente para um dado elemento, é possível aplicar um modelo teórico que descreve o seu comportamento (ver Figura 80).

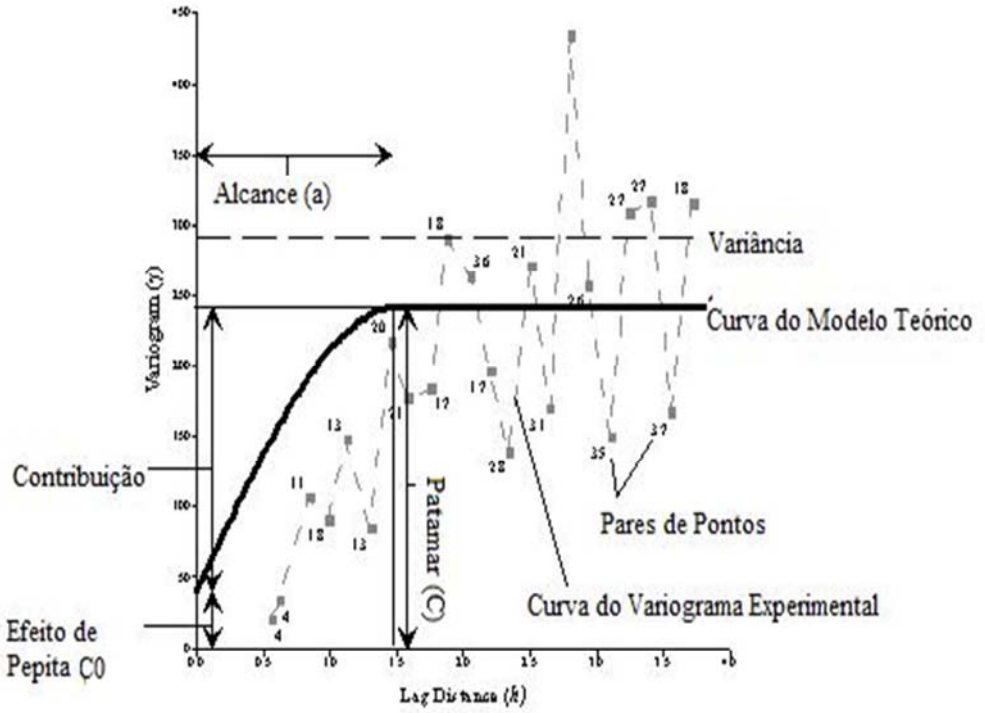

Fig. 80. Representação gráfica do semivariograma com a curva do modelo esférico adoptado e a curva do variograma experimental, com os principais parâmetros que o caracterizam (Patamar, Alcance, Efeito de Pepita, etc.) para uma dada variável (fonte: adaptado de *Surfer*®)

Assumido um dado modelo teórico que descreve o comportamento da concentração de um metal em vários pontos no local de amostragem, podem-se criar mapas de dispersão que descrevem esse comportamento em toda a malha de amostragem, através da ***Krigagem***. A Krigagem admite que todos os dados recolhidos de uma dada população, neste caso as concentrações de cada elemento, se encontram correlacionadas no espaço. É um método de interpolação que estima o valor de cada variável num dado ponto (Soares, 2006). Baseia-se na determinação de uma média ponderada das amostras em que o valor de cada uma delas assume um dado peso na estimação, de modo a minimizar a variância estimada pelo modelo teórico adoptado. A Krigagem pode fazer-se através de vários métodos dos quais se destacam a Krigagem Universal, a Krigagem com Deriva Externa, a Krigagem Simples, usada neste trabalho, entre outras (Soares, 2006). A partir do método de Krigagem é então possível obter mapas de dispersão para a variável concentração.

Com a ajuda do *software Surfer*®, foi então possível elaborar os semivariogramas e mapas de dispersão da concentração destes metais na Barragem de Lamas. Os semivariogramas e mapas de dispersão do arsénio, cobre e estanho estão representados nas Figuras 81 a 86. Para os dos restantes metais estes estão representados nas Figuras 3 a 12 do ANEXO 2. Da análise destas Figuras é possível não só perceber como se distribuem as concentrações de cada metal no solo residual, bem como, definir uma função matemática que melhor descreva essa variação, graças à estimação geoestatística.

As concentrações de arsénio encontram-se, na sua maioria, acima do valor máximo quantificável do Analisador Portátil de Fluorescência de Raios X, isto é, acima de 10%, admitindo-se por isso serem, neste caso, de 100000 ppm. Por existir muito pouca dispersão desta variável e não se saber exactamente o seu valor em cada local, o semivariograma e o mapa de dispersão da concentração de arsénio no solo residual da Barragem de Lamas não serão os correspondentes à realidade daquele local, mas são aqui apresentados a título de exemplo.

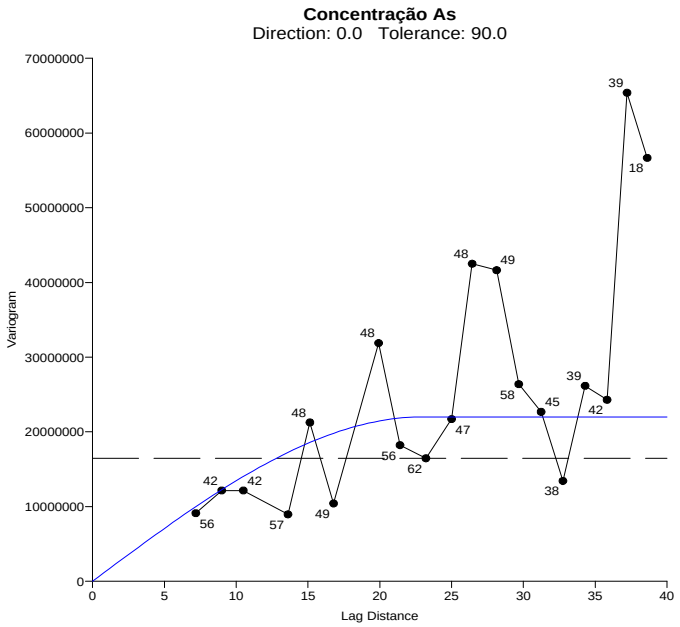

Fig. 81. Semivariograma Esférico (com Patamar *C*=22000000, Efeito de Pepita C_0=0 e Alcance *a*=23) da dispersão de Arsénio na Barragem de Lamas,

Assim, obteve-se um semivariograma experimental cuja distribuição parece assemelhar-se á distribuição do modelo exponencial. Portanto, o arsénio neste local distribui-se segundo a equação (19):

$$\gamma(h) = 22000000[1 - e^{-3h/23}] \quad (19)$$

A partir desta equação, e através de métodos de Krigagem, foi assim possível obter o mapa da dispersão do arsénio no solo da Barragem de Lamas. Segundo a distribuição adoptada na Equação (19) e de acordo com as Tabelas 22 e 23, este elemento muito pouca variabilidade ao longo de toda a Barragem de Lamas.

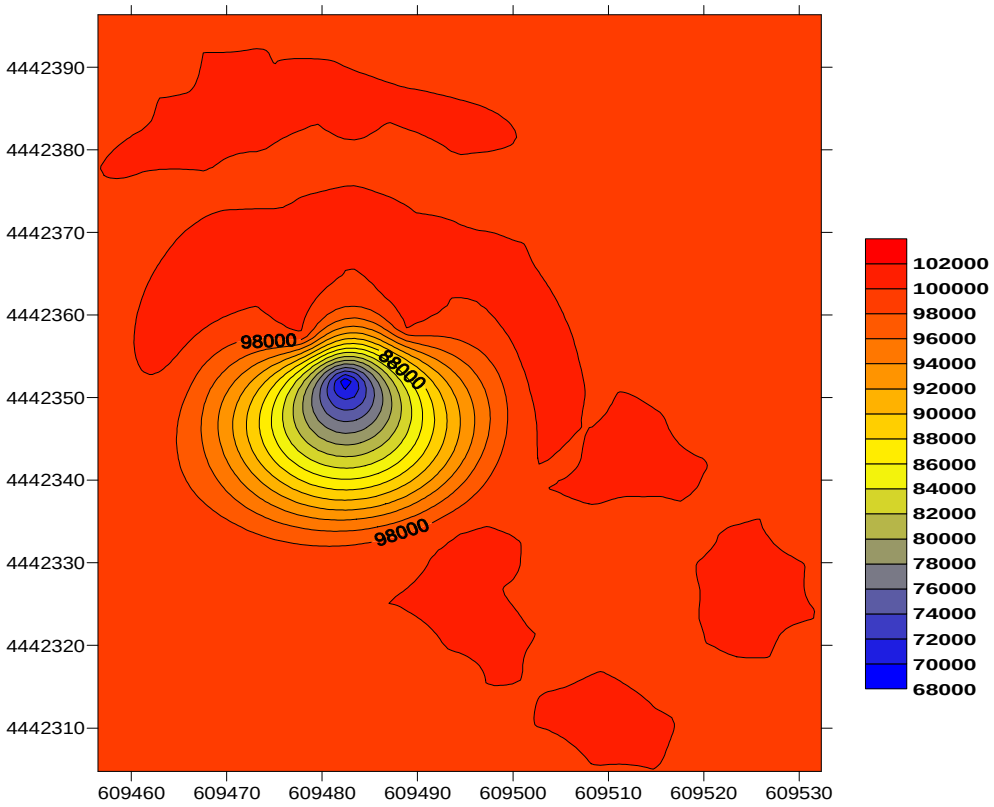

Fig. 82. Mapa bidimensional de dispersão da concentração de Arsénio (em ppm) na Barragem de Lamas.

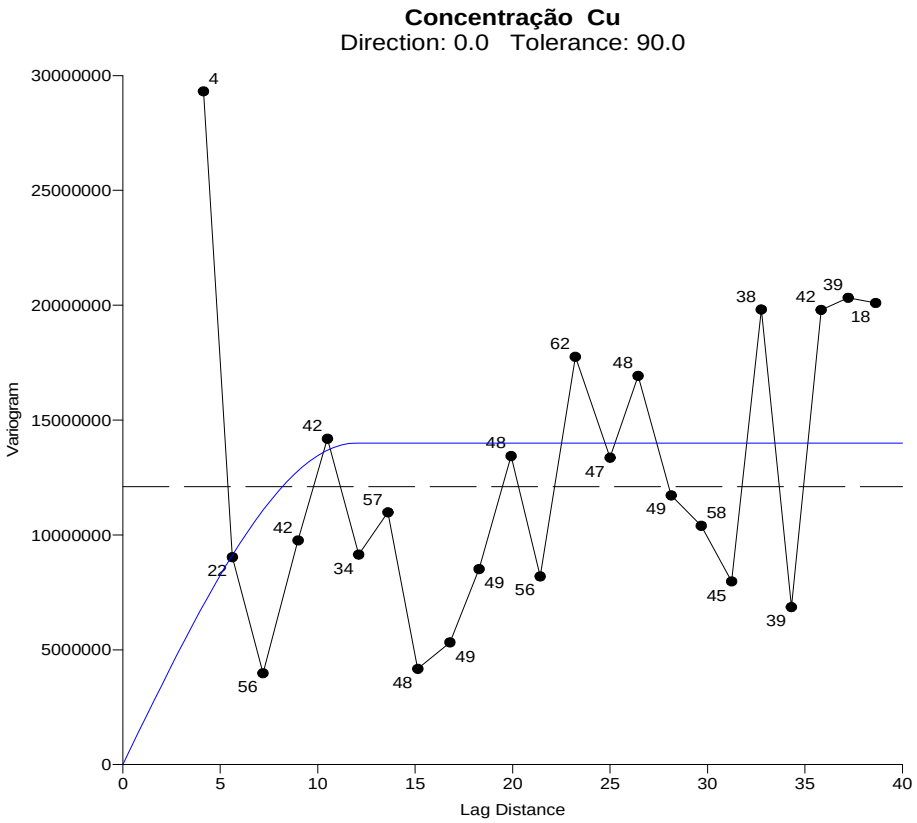

Fig. 83. Semivariograma Esférico (com Patamar *C*=14000000, Alcance *a*=12 e Efeito de pepita C_0=0) da dispersão de Cobre na Barragem de Lamas.

A partir da dispersão da concentração de cobre no solo residual da Barragem de Lamas obteve-se um semivariograma experimental cuja distribuição parece assemelhar-se à distribuição do modelo esférico, ao contrário do anterior. Portanto, o cobre neste local distribui-se segundo a equação (20):

$$\gamma(h) = 14000000\left[1.5\,\frac{h}{12} - 0.5\left(\frac{h}{12}\right)^3\right] \quad para\ h \leq 12 \qquad (20)$$

A partir desta equação, e através de métodos de Krigagem, foi assim possível obter o mapa da dispersão do cobre no solo da Barragem de Lamas. Segundo a distribuição adoptada na Equação (20) e de acordo com as Tabelas 22 e 23, este elemento assume concentrações que variam entre os 1000 e os 5000 ppm, em torno do valor médio de 3828 ppm. As únicas excepções são dois locais visíveis a amarelo, á esquerda na Barragem, em que as concentrações variam entre os 5000 ppm e os 22000 ppm.

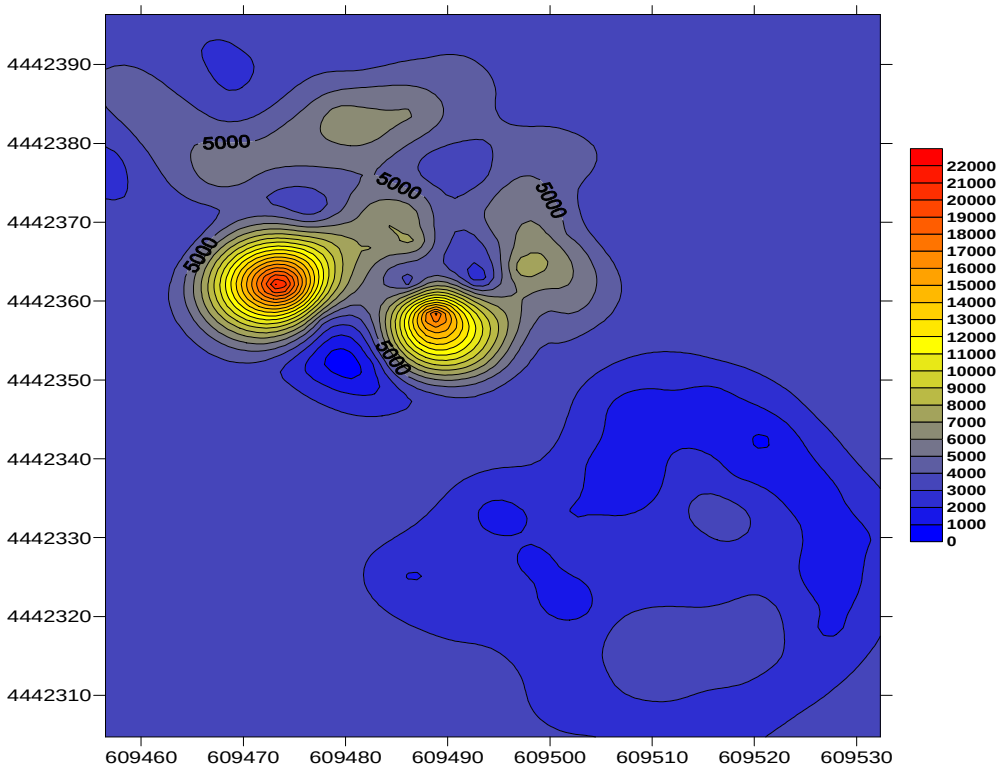

Fig. 84. Mapa bidimensional de dispersão de concentração de Cobre (em ppm) na Barragem de Lamas.

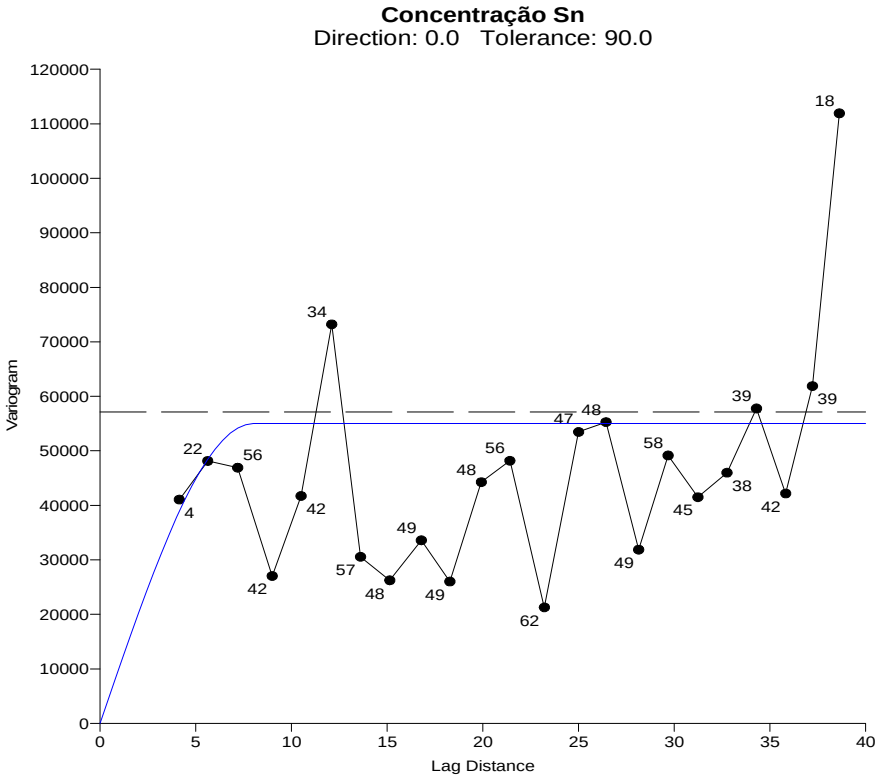

Fig. 85. Semivariograma Esférico (com Patamar *C*= 55000, Efeito de Pepita C_0=0 e Alcance *a*=8) da dispersão de Estanho na Barragem de Lamas.

A partir da dispersão da concentração do estanho no solo residual da Barragem de Lamas obteve-se um semivariograma experimental cuja distribuição tal como a do cobre, parece assemelhar-se à distribuição do modelo esférico. Portanto, o cobre neste local distribui-se segundo a equação (21):

$$\gamma(h) = 55000\left[1.5\,\frac{h}{8} - 0.5\left(\frac{h}{8}\right)^3\right] \quad para\ h \leq 8 \tag{21}$$

A partir desta equação, e através de métodos de Krigagem, foi assim possível obter o mapa da dispersão do estanho no solo da Barragem de Lamas. Segundo a distribuição adoptada na Equação (21) e de acordo com as Tabelas 22 e 23, este elemento assume regra geral concentrações entre os 550 e os 800 ppm, em torno do valor médio de 687 ppm. No lado esquerdo as concentrações são mais altas, variando entre os 800 e os 1300 ppm, enquanto que, no lado direito, apesar de existirem locais com concentrações superiores a 750 ppm, as concentrações predominantes variam entre os 50 e os 350 ppm.

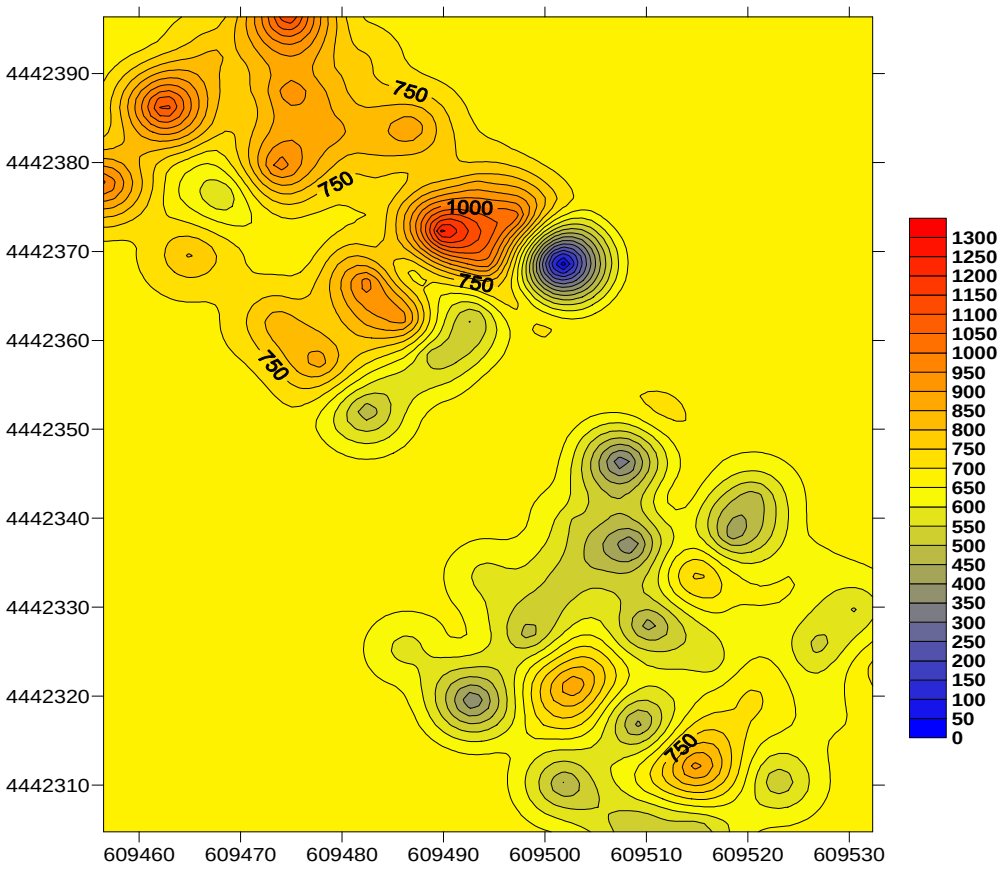

Fig. 86. Mapa bidimensional de dispersão da concentração de Estanho (em ppm) na Barragem de Lamas.

1.2.2. Base da Escombreira

Com o auxílio do Analisador de Fluorescência de Raios X, foram realizadas leituras das concentrações em ***sete locais*** do solo residual da Base da Escombreira (amostras BE), tanto a norte como mais a sul.

Na Tabela 25 estão representados as concentrações dos ***principais metais dos cerca de sete locais amostrados na base da Escombreira (BE)***, sendo que a sua totalidade está representada na Tabela 9 do ANEXO 1.

Tabela 25. Análise das concentrações dos principais metais presentes no solo na base da Escombreira (BE), para sete pontos amostrados, sendo que o sombreado significa que a concentração se encontra abaixo do limite de detecção desse elemento.

	Ag	As	Cu	Mn	Ni	Pb	Sn	Zn
BE 2	55	3864	187	201	< 64	65	103	182
BE 3	122	5406	697	528	< 72	346	723	227
BE 4	158	8321	456	< 312	< 80	352	546	285
BE 5	108	5203	440	197	< 59	180	321	206
BE 1*	< 39	1169	68	246	< 43	13	< 79	61
BE 11	< 37	195	< 22	190	< 34	19	< 72	32
BE 11 (2)	< 36	520	36	170	< 33	25	< 72	35

A partir desta tabela aplicaram-se estatísticos básicos (ver Tabela 26) e fez-se a respectiva representação gráfica (ver Figura 87), para se poder avaliar e inferir acerca da composição do solo residual neste local, bem como compará-lo com o solo residual da Barragem de Lamas.

Tabela 26. Estatísticos básicos relativos à variável Concentração dos principais metais presentes no solo da Base da Escombreira.

	Média (ppm)	Desvio Padrão (ppm)	Moda (ppm)	Mediana (ppm)	Variância (ppm²)
As	3525	3032	-	3864	9190007
Cu	269	265	-	187	70195
Sn	242	296	0	103	87505
Mn	219	157	-	197	24703
Zn	147	103	-	182	10552
Pb	143	152	-	65	23090
Ag	63	66	0	56	4417
Ni	-	-	-	-	-

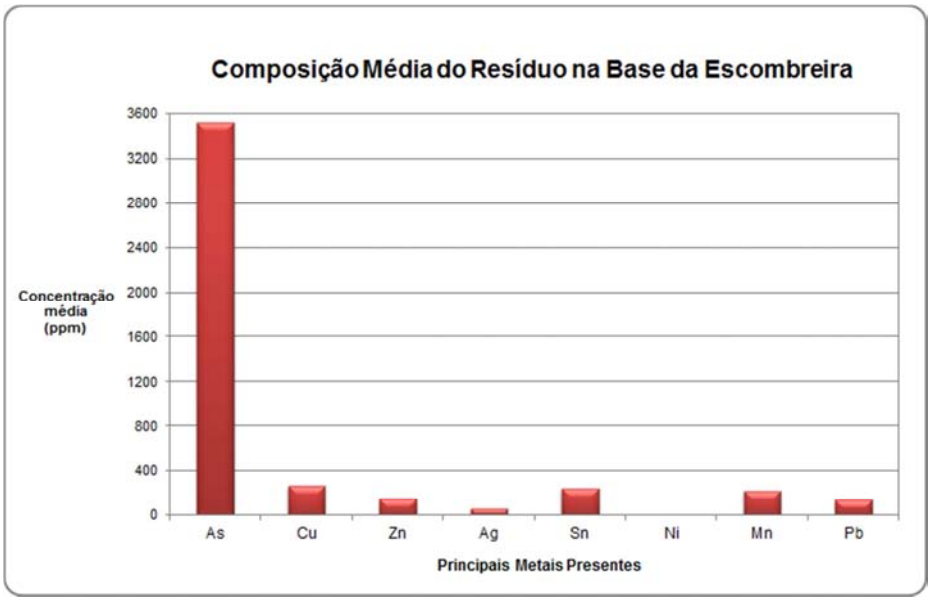

Fig. 87. Representação gráfica da composição média (em ppm) do resíduo presente na base da Escombreira.

Analisando a Tabela 26 é então possível fazer uma análise global do comportamento dos metais neste local. Os principais elementos pesados, detectados pelo Analisador de Fluorescência por Raios X, presentes no solo residual são então, do mais para o menos abundante, o ***arsénio***, o ***cobre,*** o ***estanho***, o ***manganês***, o ***zinco***, o ***chumbo*** e a ***prata***, sendo que o níquel se encontra ausente neste local.

Como já foi referido para o local de amostragem anterior, é de esperar que o arsénio predomine, dado que a arsenopirite também predomina no jazigo, bem como o cobre e estanho, ainda que em concentrações menores. Apesar de ainda atingir valores preocupantes, quando comparados com outros metais, o ***arsénio*** encontra-se substancialmente menos concentrado neste local em relação ao que foi avaliado na Barragem de Lamas, verificando-se uma redução de 96% da sua concentração média (ver Tabela 27).

Tabela 27. Variação das concentrações dos principais metais presentes nos solos da Barragem de Lamas para a base da Escombreira, sendo que o azul implica uma redução e o vermelho um aumento da concentração.

Elemento	Concentração Média na Barragem de Lamas (ppm)	Variação (%)	Concentração Média na base da Escombreira (ppm)
As	99476	96%	3525
Cu	3828	93%	269
Zn	2825	95%	147
Ag	1515	96%	63
Sn	687	65%	242
Ni	655	100%	-
Mn	148	48%	219
Pb	112	28%	143

O ***cobre***, ***zinco*** e ***prata*** também sofreram reduções significativas das suas concentrações, em relação às iniciais da Barragem, de 93%, 95% e 96%, respectivamente. O ***níquel*** encontra-se ausente neste local de amostragem, sofrendo

por isso a redução mais radical de todos os metais. O ***estanho*** também está menos concentrado neste local, com uma redução mais tímida que as anteriores de 65%. Os únicos metais que se sofreram um aumento da sua concentração são o ***manganês***, o ***chumbo***, de 48% e 28%, respectivamente.

1.2.3. Margem do Rio Zêzere

Com o auxílio do Analisador de Fluorescência de Raios X, foram realizadas leituras das concentrações em ***dez locais*** nos sedimentos das margens do Rio Zêzere (amostras BR e CR), ao longo da Escombreira.

Na Tabela 28 estão representadas as concentrações dos ***principais metais dos dez locais amostrados na Barragem de Lamas (BR e CR)***, sendo que a sua totalidade está representada na Tabela 10 do ANEXO 1.

Tabela 28. Análise das concentrações dos principais metais presentes no solo residual da margem do Rio Zêzere (BR e CR) para dez pontos amostrados, sendo que o sombreado significa que a concentração se encontra abaixo do limite de detecção desse elemento.

	Ag	As	Cu	Mn	Ni	Pb	Sn	Zn
BR 2	< 43	323	56	803	< 37	13	< 85	54
BR 3	< 40	264	33	424	< 34	< 9	< 79	64
BR 4	< 37	193	58	331	< 36	28	< 73	78
BR 5	< 37	209	69	537	< 33	21	< 73	68
BR 6	< 36	248	26	475	< 34	11	< 72	46
BR 9	< 36	247	< 23	250	< 35	33	< 72	58
BR 9 (2)	< 38	388	448	999	< 41	24	< 75	331
BR 10	< 37	77	52	514	< 36	23	< 73	102
CR 1	< 36	252	< 22	253	< 35	27	< 72	60
CR 2	< 36	196	84	796	< 37	12	< 72	99

Depois de representados na tabela os elementos com as concentrações dos principais elementos no solo residual da margem do Rio Zêzere aplicaram-se estatísticos básicos e a subsequentemente representação gráfica para uma avaliação global da composição do solo (ver Tabela 29 e Figura 88).

Tabela 29. Estatísticos básicos relativos á variável Concentração dos principais metais presentes no solo junto ao Rio Zêzere.

	Média (ppm)	Desvio Padrão (ppm)	Moda (ppm)	Mediana (ppm)	Variância (ppm^2)
Mn	538	253	-	495	63763
As	240	83	-	248	6811
Zn	96	85	-	66	7156
Cu	83	131	0	54	17251
Pb	19	10	-	22	100
Sn	-	-	-	-	-
Ni	-	-	-	-	-
Ag	-	-	-	-	-

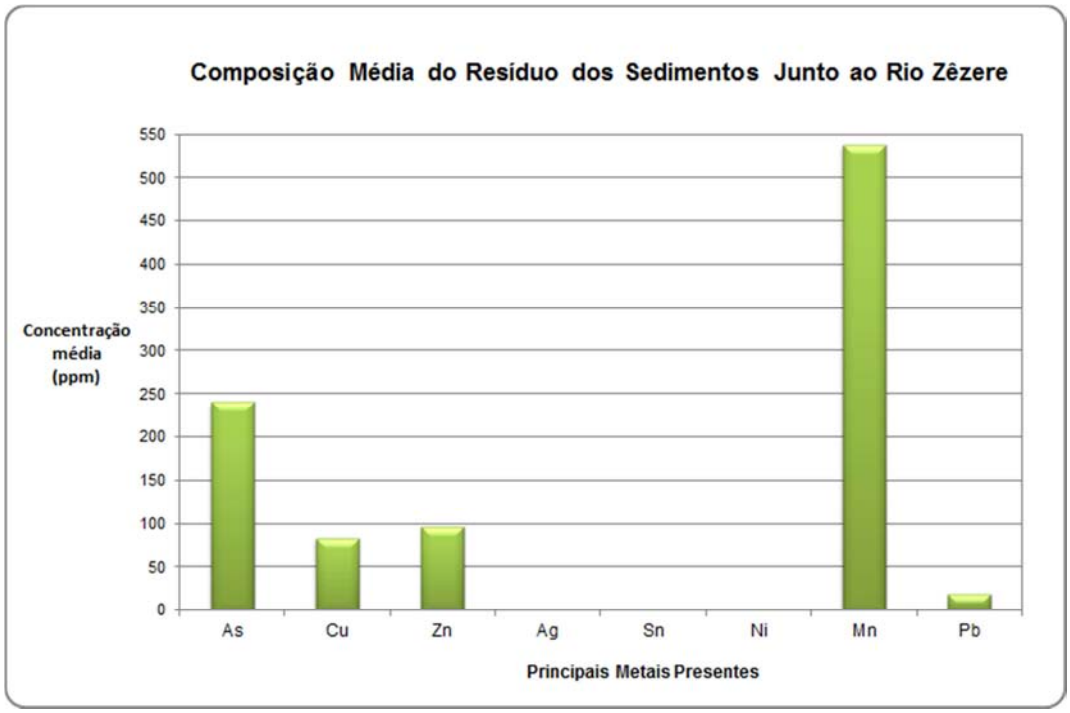

Fig. 88. Representação gráfica da composição média (em ppm) dos resíduos presentes nos sedimentos da margem do Rio Zêzere.

Analisando a Tabela 29 é então possível fazer uma análise global do comportamento dos metais presentes nos sedimentos junto à margem do Rio Zêzere que contorna a Escombreira. Os principais elementos pesados, detectados pelo Analisador de Fluorescência por Raios X, presentes neste local são então, do mais para o menos abundante, o ***manganês***, o ***arsénio***, o ***zinco***, o ***cobre*** e o ***chumbo***. Metais como o ***estanho***, o ***níquel***, e a ***prata*** estão ausentes neste local.

Tendo em conta as concentrações obtidas para a base da Escombreira, bem como para a Barragem de Lamas, seria de esperar que o arsénio predominasse sobre todos os outros metais, ao invés do manganês. O estanho é inexistente neste local e a concentração de cobre aqui registada fica aquém das expectativas.

De uma forma geral, os metais aqui presentes experienciaram na sua maioria, ao contrário do que se verificou no local de amostragem anterior, uma redução significativa sendo o ***manganês*** a única excepção aumentando a sua concentração em 146% (ver Tabela 30). Enquanto que, a ***prata***, o ***níquel*** e o ***estanho*** estão ausentes, o ***arsénio*** e o ***chumbo*** sofreram uma redução quase total de 93% e 87%, respectivamente. E elementos como o ***zinco*** e ***cobre*** sofrem reduções menos acentuadas das suas concentrações de 35% e 69%, respectivamente.

Tabela 30. Variação das concentrações dos principais metais presentes nos solos residuais da Barragem de Lamas para a base da Escombreira e daqui para a margem junto ao Rio Zêzere, sendo que o azul implica uma redução e o vermelho um aumento da concentração.

Elemento	Concentração Média na Barragem de Lamas (ppm)	Variação (%)	Concentração Média na base da Escombreira (ppm)	Variação (%)	Concentração Média junto ao Rio Zêzere (ppm)
As	99476	96%	3525	93%	240
Cu	3828	93%	269	69%	83
Zn	2825	95%	147	35%	96
Ag	1515	96%	63	100%	-
Sn	687	65%	242	100%	-
Ni	655	100%	-	-	-
Mn	148	48%	219	146%	538
Pb	112	28%	143	87%	19

A variação local das concentrações médias dos principais metais está evidenciada na Tabela 31, bem como a variação total. Esta variação, como o próprio nome indica, diz respeito à diferença entre concentração média amostrada na origem, isto é, na Barragem de Lamas e a amostrada na margem junto ao Rio Zêzere que contorna a Escombreira.

Tabela 31. Variação total das concentrações dos principais metais presentes nos solos residuais da Barragem de Lamas para margem junto ao Rio Zêzere, sendo que o azul implica uma redução e o vermelho um aumento da concentração.

Elemento	Concentração Média na Barragem de Lamas (ppm)	Variação Total (%)	Concentração Média junto ao Rio Zêzere (ppm)
As	99476	100%	240
Cu	3828	98%	83
Zn	2825	97%	96
Ag	1515	100%	-
Sn	687	100%	-
Ni	655	100%	-
Mn	148	264%	538
Pb	112	83%	19

A partir desta tabela é possível fazer então uma análise global do comportamento dos metais desde a Barragem de Lamas até ao areal. A ***prata***, o ***níquel*** e o ***estanho*** apresentam uma redução de 100% da sua concentração inicial, não sendo detectados margem do Rio Zêzere que contorna a Escombreira. O cobre, zinco e chumbo apresentam reduções de 98%, 97% e 83% da sua concentração inicial na Barragem de Lamas, respectivamente, são reduções bastante consideráveis, tendo em conta que o cobre e zinco eram os metais com as maiores concentrações nos primeiros locais de amostragem. O ***arsénio*** é, de longe, o metal que se apresenta em quantidades exorbitantes, ultrapassado pelo manganês, e evidencia por isso uma redução igualmente incrível de 99.8% da concentração da Barragem de Lamas. O ***manganês*** como já foi referido, sofre um incremento de 264% da sua concentração inicial na Barragem de Lamas para margem do Rio Zêzere, e é o único que mantém uma tendência crescente ao longo dos locais de amostragem. O ***chumbo*** apesar de ter aumentado a sua concentração da Barragem de Lamas para a base da Escombreira, esta decresce no areal junto ao Rio, mas totaliza um decréscimo de 83% da sua concentração. A variação total das concentrações médias dos principais metais amostrados pode ser observada na Figura 89.

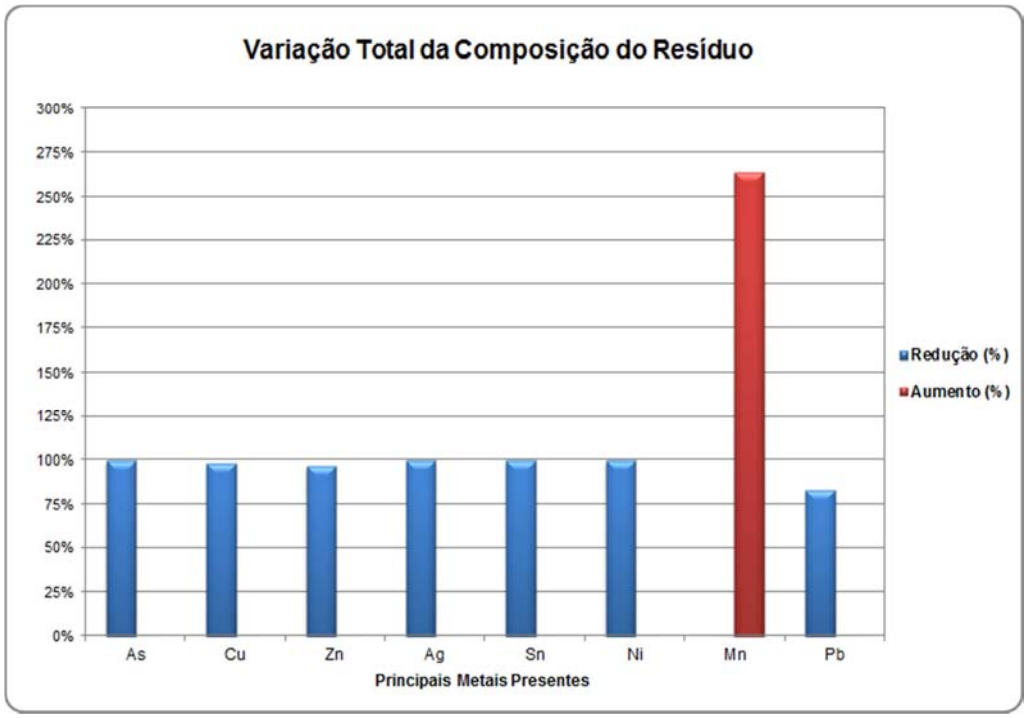

Fig. 89. Variação Total da Composição do Solo da Barragem de Lamas para a margem junto ao Rio Zêzere.

1.2.4. Enquadramento Legal

Depois de analisados os solos residuais dos vários locais de amostragem, torna-se necessário fazer o seu ***enquadramento legal*** e por isso comparar as suas características com os limites definidos pela lei. Este enquadramento será feito com base na Legislação Holandesa uma vez que, a Legislação Portuguesa é omissa relativamente aos solos.

Esta legislação distingue os solos conforme o seu uso e aplica a legislação segundo essa aplicação. Dentro das possíveis aplicações do solo, existem cinco tipos de solos agrupados em duas categorias sendo que o uso ***recreativo***, ***natural***, ***residencial*** e ***industrial*** são tratados como um só e para ***agricultura*** é outro. Estas aplicações e a legislação adoptada para cada aplicação do solo varia de país para país consoante o seu sistema político e o plano de ordenamento do território.

Os valores amostrados do solo, ou ***soil screening values (SSV)***, segundo a Legislação Holandesa, são origem a três classificações básicos de risco ambiental, o ***risco negligente*** (*negligible risck*) a partir do qual estão definidos ***valores-alvo*** ideais para cada contaminante a longo-prazo, o ***risco intermédio*** e o risco ***inaceitável*** (*unacceptable risk*) quando os contaminantes atingem as ***concentrações*** iguais ou superiores aos ***valores de intervenção***. Portanto, segundo o SSV de cada elemento pode implicar a remediação a longo prazo, uma nova investigação e avaliação do risco ou uma intervenção imediata.

Na Tabela 32 estão representadas as concentrações médias dos principais metais presentes no solo residual da Barragem de Lamas, bem como os valores-alvo

e os valores de intervenção para cada metal, segundo o que é definido pela Legislação Holandesa. Do mesmo modo, nas Tabelas 33 e 34 podem ser observadas as concentrações médias dos principais presentes na amostragem do solo residual da base da Escombreira e na margem do Rio Zêzere ao longo da Escombreira, respectivamente, bem como os valores-alvo e os valores de intervenção definidos pela mesma legislação.

É de ter em atenção que apesar do manganês, ser um dos principais metais presentes no trabalho de amostragem, não é referido na Legislação Holandesa como contaminante, por isso, o enquadramento legal restringe-se à prata, arsénio, cobre, níquel, chumbo, estanho e zinco.

Tabela 32. Concentrações médias dos principais metais encontrados no solo residual da Barragem de Lamas, comparadas com o valor-alvo e o valore de intervenção da concentração para cada metal definidos pela Legislação Holandesa (fonte: adaptadp de Carlon, 2007).

Elemento	Concentração Média na Barragem de Lamas (ppm)	Valor-Alvo (ppm)	Valor Intervenção (ppm)
As	99476	29	55
Cu	3828	36	190
Zn	2825	140	720
Ag	1515	-	15*
Sn	687	-	900*
Ni	655	35	210
Mn	148	-	-
Pb	112	85	530

*- Significa que não se consegue determinar um valor exacto de intervenção, sendo que o valor que está representado é valor indicativo de uma contaminação grave do solo

Na ***Barragem de Lamas***, o arsénio, cobre, zinco, prata, e níquel possuem concentrações superiores às concentrações de intervenção definidas pela mesma legislação. Por esse motivo, é necessária uma remediação imediata do solo, para que se reduzam as concentrações desses metais, pelo menos até ao valor-alvo definido pela lei para cada um, dado que com estes valores classificam-no como um local que apresenta um risco inaceitável para o ambiente. O estanho não constitui um risco para o ambiente uma vez que possui uma concentração média inferior ao valor de intervenção.

O solo residual da ***base da Escombreira*** possui metais com concentrações médias superiores aos valores de intervenção definidos pela legislação, tais como o arsénio, cobre e prata, classificando este local como um risco inaceitável para o ambiente. É necessária uma remediação imediata deste solo residual no sentido de baixar as concentrações até aos valores-alvo de cada metal. O zinco e chumbo apresentam-se, por sua vez, com concentrações médias superiores aos valores-alvo que colocam assim em risco o ambiente de forma negligente. A longo prazo, este local tem de ser remediado para que se reduzam e se atinjam as concentrações-alvo desses metais. O níquel, ausente neste local, e o estanho, com concentrações abaixo do valor de intervenção, não constituem risco para o ambiente,

Tabela 33. Concentrações médias dos principais metais encontrados no solo residual da base da Escombreira, comparadas com o valor-alvo e o valore de intervenção da concentração para cada metal definidos pela Legislação Holandesa (fonte: adaptadp de Carlon, 2007).

Elemento	Concentração Média na base da Escombreira (ppm)	Valor-Alvo (ppm)	Valor Intervenção (ppm)
As	3525	29	55
Cu	269	36	190
Zn	147	140	720
Ag	63	-	15*
Sn	242	-	900*
Ni	-	35	210
Mn	219	-	-
Pb	143	85	530

*- Significa que não se consegue determinar um valor exacto de intervenção, sendo que o valor que está representado é valor indicativo de uma contaminação grave do solo

Nos sedimentos presentes na ***margem do Rio Zêzere*** apenas o arsénio apresenta uma concentração média superior ao valor de intervenção definido pela legislação. Por este motivo este local é classificado como um risco inaceitável para o ambiente. É necessária uma remediação imediata deste solo residual no sentido de baixar esta concentração até ao valor-alvo. O cobre apresenta-se acima do valor-alvo definido pela mesma lei para este elemento. Assim, este elemento coloca em risco o ambiente de forma negligente. A longo prazo, este local tem de ser remediado para que se reduza e se atinja a concentração-alvo. O zinco, a prata, o estanho, o níquel e o chumbo não constituem qualquer tipo de risco para o ambiente, dado que se encontram ausentes neste local de amostragem ou com concentrações pouco significativas.

Tabela 34. Concentrações médias dos principais metais encontrados no solo residual da margem do Rio Zêzere comparadas com o valor-alvo e o valor de intervenção para cada metal definidos pela Legislação Holandesa (fonte: adaptadp de Carlon, 2007).

Elemento	Concentração Média na Margem do Rio Zêzere (ppm)	Valor-Alvo (ppm)	Valor Intervenção (ppm)
As	240	29	55
Cu	83	36	190
Zn	96	140	720
Ag	-	-	15*
Sn	-	-	900*
Ni	-	35	210
Mn	538	-	-
Pb	19	85	530

*- Significa que não se consegue determinar um valor exacto de intervenção, sendo que o valor que está representado é valor indicativo de uma contaminação grave do solo

Portanto, e analisando globalmente os três locais de amostragem aqui referidos, ***todos eles representam, de alguma forma, algum risco para o ambiente, quer seja negligente quer seja inaceitável***, e por isso, de remediação imediata. O arsénio é, o elemento mais abundante e, como seria de prever, o metalóide presente com as maiores concentrações em relação aos restantes, nos três locais de

amostragem seleccionados. Portanto, é imperativo que estes solos residuais sejam alvo de ***planos de remediação***, para impedir que a contaminação por metais pesados continue nestes locais e se alastre para o Rio Zêzere.

CONCLUSÕES

A ***indústria mineira*** é uma das actividades humanas que mais contribui para a ***degradação ambiental*** do local onde se encontra bem como da sua envolvente. A busca do minério remonta aos primórdios da nossa existência e tem sem dúvida, um papel fundamental na nossa sobrevivência, desenvolvimento e sobretudo, progresso e

qualidade de vida. Torna-se cada vez mais importante conseguir encontrar um ***equilíbrio*** entre esse progresso e os meios para atingir esse fim.

As minas da Panasqueira, em laboração á mais de um século, são um claro exemplo dessa dualidade. A extracção e processamento de minério expuseram mais de ***10 milhões de m^3 de resíduos*** à superfície, desde o início da sua laboração (Ávila *et al.,* 2008). Esses resíduos são ricos em compostos altamente tóxicos como o ***arsénio***, sujeitos a intempéries e à subsequente entrada nos cursos de água subterrânea e superficial, como por exemplo o Rio Zêzere. Fica assim claro que os principais responsáveis por esta contaminação são as ***Escombreiras*** e as ***Barragens de Lamas***, e em especial a do Cabeço do Pião, dado o seu estado de degradação e abandono.

Ficou claro neste trabalho que estas estruturas são largamente responsáveis pela ***mobilização e migração de elementos tóxicos***, como o arsénio, manganês, zinco, chumbo, cobre, entre outros, a partir das drenagens ácidas em direcção ao Rio Zêzere. Estas ***drenagens ácidas*** aliadas aos ***desmoronamentos*** cada vez mais frequentes da Escombreira antiga são responsáveis por reacções químicas que afectam a composição das águas do Rio Zêzere. Essas alterações incluem a alteração do ***pH concentração de oxigénio dissolvido***, ***percentagem de saturação*** bem como, o ***potencial de oxidação-redução***, ***condutividade*** e ***sólidos totais dissolvidos***. Esta contaminação do solo e água é um problema muito grave que afecta os sistemas agrícolas e põe em risco os ecossistemas e a saúde humana (Reible, 1998).

Apesar de neste trabalho não ter sido possível, devido à ocorrência de erros, seria importante, no futuro, amostrar-se água a montante do Rio Zêzere, para que se confirmem que os seus parâmetros físico-químicos de qualidade são similares aos apresentados pelas águas da Ribeira de Porsim. Não obstante, as características da água a montante, pode afirmar-se que a água do Rio Zêzere apresenta, a jusante depois da Escombreira, ***características de uma água superficial que cumpre os objectivos mínimos impostos pela Legislação Portuguesa***, dentro do período de amostragem.

Apesar de cumprirem os objectivos mínimos, estas águas superficiais possuem ainda um teor elevado em arsénio em dissolução, e muito possivelmente, precipitado no leito do Rio, bem como, uma grande carga de sólidos em suspensão que podem ou não atenuar-se no seu curso a jusante. Estes são factos a ter em consideração, dado que o ***Rio Zêzere possui muitas barragens no seu curso, nomeadamente a Barragem de Castelo de Bode, uma das mais importantes barragens em Portugal, utilizada para abastecimento de água de muitas cidades, nomeadamente, a cidade de Lisboa***.

Importa também referir que, antes da chegada a Castelo de Bode, nas aldeias próximas do Cabeço do Pião muita da água do Rio Zêzere, e dos seus afluentes é usada para regas, para a agriculta, entre outros fins e, apesar do que aqui foi referido, não se analisou a qualidade da água para consumo humano, nem tão pouco se garante que de facto, ocorra uma atenuação natural destes metais tóxicos, ou ainda

que, por alguma razão, as condições químicas não se alterem de modo que o arsénio continue precipitado. Portanto, e ***dada a natureza tóxica do arsénio e outros metais tóxicos presentes na mineralização da Panasqueira, seria importante analisar a água do Rio Zêzere ao longo do seu curso em vários locais a jusante da Escombreira do Cabeço do Pião***.

É crucial que se desenvolva rapidamente um ***plano de acção*** no sentido de se mitigarem todos esses efeitos. Assim, numa fase inicial e tendo por base o que foi abordado neste trabalho, parece importante avançar-se com um ***plano de estabilização dos taludes da Escombreira do Cabeço do Pião***. Montado este plano será tanto mais fácil ***implementar/reabilitar/manter as condutas superficiais a funcionar na sua base com muito mais rendimento***. Melhoradas estas condições seria mais fácil e eficaz avançar com medidas para tratar os caudais drenados para a ETA e o solo da Barragem.

O único objectivo do tratamento da ***ETA*** é, na adição de cal, elevar o pH das drenagens ácidas para aí bombeadas e libertar o *overflow* clarificado, e por isso com pouco arsénio dissolvido nesse caudal que é drenado para o Rio. Por esse motivo, e apesar das condições em que se encontram a conduta de superfície, a Estação de Bombagem e as suas próprias instalações e de estar muitas vezes avariada, ***cumpre com o seu objectivo de funcionamento***. Mesmo assim, parece importante implementar um ***plano de recuperação das suas instalações***, implementar ***estudos para uma possível aplicação de outros tratamentos*** que, em conjunto (ou não) com o actual, permitam aumentar a eficácia do tratamento com a cal ou com outros tratamentos, em simultâneo com um ***plano de remediação do solo residual da Barragem de Lamas do Cabeço do Pião***.

Para reduzir as concentrações de águas contaminadas com arsénio existem tratamentos que podem ser classificados em três categorias gerais tais como processos de tratamento baseados em sorção (permuta iónica, alumina activada e sorbentes baseados em ferro), processos de tratamento por membranas (osmose inversa) e processos de precipitação/filtração (coagulação gravítica ou filtração convencionais, filtração directa assistida por coagulação, oxidação e filtração) (Fiúza, 2009). Sendo que a maior parte destes tratamentos exigem a utilização de pessoal especializado e/ou envolvem custos elevados, interessa apostar numa tecnologia que seja não só eficaz mas também económica, como é o caso, por exemplo, da utilização de ***hidróxidos de ferro granulares e sorbentes híbridos*** (sorbentes baseados no ferro) (Fiúza, 2009).

Para tratar do solo da Barragem de Lamas, uma das possíveis soluções a adoptar seria a construção de uma ***barreira reactiva permeável multifunções***, indicada em solos contaminados com metais pesados (Fiúza, 2009). As barreiras em funil com comporta serão talvez as mais adequadas para este local, sendo que o solo com arsénio terá de ser oxidado numa fase inicial para que este seja acumulado na comporta. Esta é constituída por sorbentes baseados em ferro, e pode ser substituída quando a fixação não é eficaz. Tendo em conta a instabilidade do talude, esta talvez será a forma mais fácil e rápida de ser remover o arsénio e outros metais pesados da Barragem de Lamas, mas existe ainda outro tratamento que se adequa às condições

deste local. A ***fitorreabilitação*** seria uma técnica a adoptar, com remoção do arsénio através do medronheiro, muito comum na envolvente da Escombreira. Mas, uma vez que implica um tempo de remoção muito longo, de anos, do arsénio, não é uma técnica muito viável a adoptar isoladamente neste local, tendo em conta a elevada quantidade de arsénio e outros metais pesados neste local. A aplicar alguma destas opções de remediação do local será importante ter em consideração o desvio do efluente da ETA que faz aqui a sua descarga, para outro local, pois irá influenciar negativamente o rendimento do(s) processo(s).

Qualquer que seja o processo de remediação a aplicar neste local é necessário não só fazer-se uma ***amostragem mais ampla e intensiva*** desta envolvente, para maximizar o rendimento de qualquer processo. A amostragem realizada neste trabalho é relativamente pequena e demonstrou algumas limitações para basear a escolha de um tratamento, sendo por isso meramente exemplificativa da realidade aí observada.

O processo de recolha de dados, quer dos solos quer das águas, é longo, especialmente se realizado por uma pessoa só, e difícil tanto no Verão, devido às altas temperaturas, como no Inverno com temperaturas rigorosas e com a subida do caudal do Rio Zêzere. Portanto, seria importante em trabalhos futuros avaliar, em períodos diferentes do ano, numa maior extensão da Barragem de Lamas e fazer uma campanha de amostragem mais ampla, abrangendo pontos mais a montante do Rio Zêzere, bem como pontos mais a jusante e ainda, analisar os sedimentos presentes no seu leito.

Qualquer que seja o processo de remediação escolhido, o mais importante é que de facto, se empregue algum. A Escombreira e a Barragem de Lamas do Cabeço do Pião são focos principais de contaminação, bem como a Escombreira e Barragens de Lamas da Barroca Grande, que precisam urgentemente de um plano de tratamento eficaz antes que seja tarde demais.

BIBLIOGRAFIA

Abernathy, C. (2001). Chapter 3: Exposure and health effects. Em: A. Morgan (ed.), United States Environmental Protection Agency, Washington D. C. Disponível em: www.who.int. Acesso em Março de 2010.

Acero, P; Rodriguez; R.; (2006). Sistemas de Tratamiento de Aguas Contaminadas por Minería. Los Residuos Minero-Metalúrgicos en el Medio Ambiente. Publicaciones del Instituo Geológico y Minero de España. Serie: Medio Ambiente nº11.744: 335-358.

Adriano, D.C. (1986). Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer-Verlag. New York Inc. 533 pp.

Ahamed, S., Sengupta, M. K., Mukherjee, A., Hossain, M. A., Das, B., Nayak, B., Pal, A.,Mukherjee, S. C., Pati, S., Dutta, R. N., Chatterjee, G., Mukherjee, A., Srivastava, R. e Chakraborti, D. (2006). *Arsenic groundwater contamination and its health effects in the state of Uttar Pradesh (UP) in upper and middle Ganga plain, India: A severe danger.* Science of the Total Environment. 370: 310-322.

Angelico, J. (2006). Desempenho das redes neurais na estimativa das variáveis físicas e químicas do solo. Tese de Doutoramento em Agronomia. Faculdade de Ciências Agrícolas. Universidade Estadual de São Paulo. Brasil.

Ávila, P. F.; Ferreira da Silva, E.; Salgueiro, A. R.; Farinha, J. A. (2008). Geochemistry and Mineralogy of Mill Tailings Impondments from the Panasqueira Mine (Portugal): Implications for Surrounding Environment*:* 1 a 15.

Barroqueiro, M. (2005). O declínio de Centros Mineiros Tradicionais no Contexto de uma Geografia Industrial em Mudança – As Minas de Aljustrel e da Panasqueira. Tese de Mestrado em Geografia Humana e Planeamento Regional e Local, Lisboa. 113 pp.

Batista, M. J. (2003). Comportamento de elementos químicos no sistema rocha-solo-sedimento-planta na Área Mineira de Neves Corvo: Implicações ambientais. Tese de Doutoramento. Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, Aveiro. 150 pp.

Brookins, D.; (1988); Eh-pH Diagrams for Geochemistry. Springer-Verlag. 176: 1-30.

Brooks, W. (2009). 2008 Minerals Yearbook – Arsenic. pp 5.

Carlon, C. (Ed.) (2007). Derivation methods of soil screening values in Europe. A review and evaluation of national procedures towards harmonization. European Commission, Joint Research Centre, Ispra, EUR 22805-EN, 306 pp.

Cavey, G. & Gunning, D. (2006). Panasqueira Mine – Distrito de Castelo Branco, Portugal. Updated Technical Report. Primary Metals Inc. Orequest, Castelo Branco. 85 pp.

CETESB (2010). Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Secretaria de Estado do Meio Ambiente. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/. Acesso em: Maio de 2010.

Chakraborti, D., Rahman, M. M., Paul, K., Chowdhury, U. K., Sengupta, M. K., Lodh, D.,Chanda, C. R., Saha, K. S. e Mukherjee, S. C. (2002). Arsenic calamity in the Indian subcontinent. What lessons have been learned? Talanta. 58: 3-22.

Chen, C. J., Wang, S. L., Chiou, J. M., Tseng, C. H., Chiou, H. Y., Hsueh, Y. M., Chen, S. Y., Wu, M. M. e Lai, M. S. (2007). Arsenic and diabetes and hypertension in human

populations: A review. Toxicology and Apllied Pharmacologt. 222: 298-304.

Chou, C. H. S. J.; De Rosa, C. T. (2003). Case studies – Arsenic. International Journal of Hygiene and Environmental Health. 206: 381-386.

Corrêa de Sá, A.; Naique, R.A.; Nobre, E.; (1999). Minas da Panasqueira – 100 Anos de História Mineira. Boletim de Minas. Lisboa. Volume 36, nº1 (1999): 3-23.

Correia, C. (2008). Contribuição para a análise da presença de arsénio em águas de abastecimento e a sua remoção por precipitação química. Tese de Mestrado. Departamento de Ciências e Tecnologia. Universidade Nova de Lisboa. Lisboa. 158 pp.

Crespo, E. (2006). Renovação da ETAR da Salgueira. Nota Técnica Interna, B.T.W.P.

Decreto-Lei 118/2006. Diário da República, 1ª Série A – Nº 118 de 21 de Junho de 2006. 4384-4385.

Decreto-lei 236/1998. Diário da República 1ª Série A – Nº 176 de 1 de Agosto de 1998. 3717-3720.

Dinis da Gama, C.; Navarro, V. T.; Lopes L.; Nobre E. (2002). Interpretação Geomecânica de Subsidência na Mina da Panasqueira. 8º Congresso Nacional de Geotecnia, Lisboa.

EPA (1999). Analytical methods support – Document for arsenic in drinking water.

EPA (2000a). Proposed arsenic in drinking water rule: Regulatory impact analysis.

EPA (2000b). Arsenic occurrence in public drinking water supplies.

EPA (2001). National primary drinking water regulations; arsenic and clarifications to compliance and new source contaminants monitoring: Regulatory impact analysis

Ferreira, M. L. (2004). Atlas Geoquímico dos Solos de Portugal Continental. Tese de Doutoramento. Universidade de Aveiro. Departamento de Geociências, Aveiro. pp. 232.

Fiorucci, A.; Benedetti Filho, E.; (2005). Quimica e Sociedade – A importância do Oxigénio Dissolvido em Ecossistemas Aquáticos. 1-7.

Fiúza, A. (2009); Sebenta da disciplina de Reabilitação de Solos e Aquíferos. Departamento de Minas da Faculdade de Engenharia. Universidade do Porto. Porto. pp. 251.

Gaspar, L. (2007). Recursos Minerais Metálicos – Jazigos de Sn e W do Tipo Filoniano e do Tipo Greisen (Unidade de Trabalhos Práticos nº3). Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências. Universidade de Lisboa. Lisboa.

Garelick, H., Dybowska, A., Valsami-Jones, E. e Priest, N. D. (2005). Remediation technologies for arsenic contaminated drinking waters. J Soils & Sediments. 5 (3): 182-190.

Gonçalves, A., (2010). Impactes Ambientais Em Áreas Mineiras Activas – O Caso da Ribeira do Bodelhão Minas da Panasqueira. VI Seminário Latino-Americano de Geografia Física, II Seminário Ibero-Americano de Geografia Física, Universidade de Coimbra.

Gurmendi, A. C., 2010. 2008 Minerals Yearbook – Portugal (Advance Release) – The Mineral Industry of Portugal. 34.1-34.6.

Hamilton, E. I. (1995). Book reviews – Arsenic in the environment Part I: Cycling and characterization; Part II: Human health and ecosystem effects. The Science of Total Environment. 237-239.

Hossain, M. F. (2006). Arsenic contamination in Bangladesh – An overview. Agriculture, Ecosystems and Environment. 113: 1-16.

Ibanez, J.; Hernandez-Esparza, M.; Doria-Serrano, C.; Fregoso-Infante, A.; (2008). Environmental Chemistry – Microscale Laboratory Experiments. Springer. 231:1-16.

Innovx Sistems – Innovative XRF Technologies. Disponível em: www.innovx.com. Acesso em Julho de 2010.

IPCS (2010). International Programme on Chemical Safety. Chemical Safety Information from Intergovernmental Organizations. Disponível em http://www.inchem.org/. Acesso em Julho de 2010.

Jain, C. K.; Ali, I. (2000). Arsenic: Ocurrence, toxicity and speciation techniques. Water Research. Vol. 34, n.º 17: 4304-4312.

Kabata-Pendias, A.; Pendias, H. (2001). Trace Elements in Soils and Plants. 3rd edition. CRC Press. Boca Raton. FL. 431 pp.

Kartinen, E. O. Jr. e Martin,C. J. (1995). An overview of arsenic removal processes. Desalination. 103: 79-88.

Kinniburgh, D. G. e Smedley, P. L. (2005). Chapter 1: Sources and behaviour of arsenic in natural waters. United States Environmental Protection Agency, Washington D. C. Disponível em: www.who.int. Acesso em Março de 2010.

Kubitza, F.; (1998) Panorama da Aquicultura – Qualidade da Água na Produção de Peixes – Parte III (Final). Volume 8, nº 47.

Levy, J. (2009). Understanding the Elements of the Periodic Table – Tin. pp 47.

Levinson, A. A. (1980). Introdution to Exploration Geochemistry. Applied Publishing Ltd, Wilmette. 924 pp.

Mandal, B.; Suzuki, K. T. (2002). Arsenic round the world: A review. Talanta. 58: 201-235.

Mardini, C.; Mardini, L. (2000). Cultivo de Peixes e seus Segredos. Universidade Luterana do Brasil. 200:41-59.

Martins, C. (2009); Estudo da Viabilidade de Instalação de um Crivo de Scalping na Lavaria da Mina da Panasqueira. Tese de Mestrado. Departamento de Minas da Faculdade de Engenharia. Universidade do Porto. Porto. pp 99.

Mello Mendes, F. (1993); Os Antigos Métodos de Desmonte das Minas da Panasqueira. Boletim de Minas. Lisboa. Volume 30, nº4. 329-353

Mendes, B. e Oliveira, J. F. S. (2004). Qualidade da água para consumo humano. 1ª Edição. Lidel. Lisboa.

Miranda, H. (2008); Sebenta da disciplina de Lavra e Obras Subterrâneas. Departamento de Engenharia de Minas. Universidade do Porto. Porto. pp 250.

Minerology Database (2008). Disponível em: www.mindat.org. Acesso em Maio de 2010.

Mondal, P., Majunder, C. B. e Mohanty, B. (2006). Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: Recent developments. Journal of Hazardous Materials. B137: 464-479.

Moreschi, J. C. (s/d). Produtos Preservantes de Madeira. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal. Departamento de Engenharia e Tecnologias Rurais. Universidade Federal do Paraná. Brasil.

N&N Minerals. Disponível em http://nnminerals.com/index_pt.php?secao=minerais_PT. Acesso em Julho de 2010.

Nave, C.R. (2006). Hyperphysics: Arsenic. Dísponivel em http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hframe.html. Acesso em Julho de 2010.

OMS (1981). Environmental health criteria, 18: Arsenic. World Health Organization, Geneva. 90

OMS (2001a). Environmental health criteria, 224: Arsenic and arsenic compounds. 2ª Edição. World Health Organization, Geneva.

OMS (2001b). Arsenic in drinking water. Fact sheet n.º 210. World Health Organization, Geneva.

Percurso na Geologia de Arouca. Disponível em: http://geologia.aroucanet.com/. Acesso em Julho de 2010.

Reis, A.C. (1971). As Minas da Panasqueira. Boletim de Minas. Lisboa. Volume 8, nº1. 3-44.

Robertson, W. (1982). Tin: Its Production and Marketing. pp 210.

Rodriguez; R.; Acero, P.; (2006). Impacto y Riesgo Ambiental de las Actividades Minero-Metalúrgicas. Los Residuos Minero-Metalúrgicos en el Medio Ambiente. Publicaciones del Instituo Geológico y Minero de España. Serie: Medio Ambiente nº11.744: 377-382.

Soares, A. (2006). Geoestatística para as Ciências da Terra e do Ambiente. 2ª Edição. IST PRESS: 23 a 63.

Thadeu, D. (1973). Les gisements stanno-volframitique du Portugal. Ann. Soc. Geol. Bel., Liége. 5-30

Valente, S., Figueiredo, E. (2008). Feridas abertas na Terra: da Degradação dos Sítios Mineiros á sua Recriação Patrimonial – o caso das minas da Panasqueira. Colóquio Ibérico de Estudos Rurais. Coimbra.

Vaclavikova, M., Gallios, G. P., Hredzak, S. e Jakabsky, S. (2007). Removal of arsenic from water streams: An overview of available techniques. Clean Technologies and Environmental Policy. Vol. 10, n.º 1: 89-95.

Varennes, A. (2003). Produtividade dos Solos e Ambiente. Escolar Editora, Lisboa.

Varennes, A. (2006). Apontamento da disciplina – Monitorização de Ecossistemas. Instituto Superior de Agronomia. Universidade Técnica de Lisboa. Lisboa

Wee, H. Y. (2003). Charaterization and stabilization of arsenic in water treatment residuals.Tese de Mestrado em Engenharia Civil. Universidade do Texas A&M, pp 6-8.

WHO (2004). Copper in drinking-water. Background document for preparation of *WHO Guidelines for drinking-water quality*. Geneva.

ANEXOS

ANEXO 1

AMOSTRAGEM

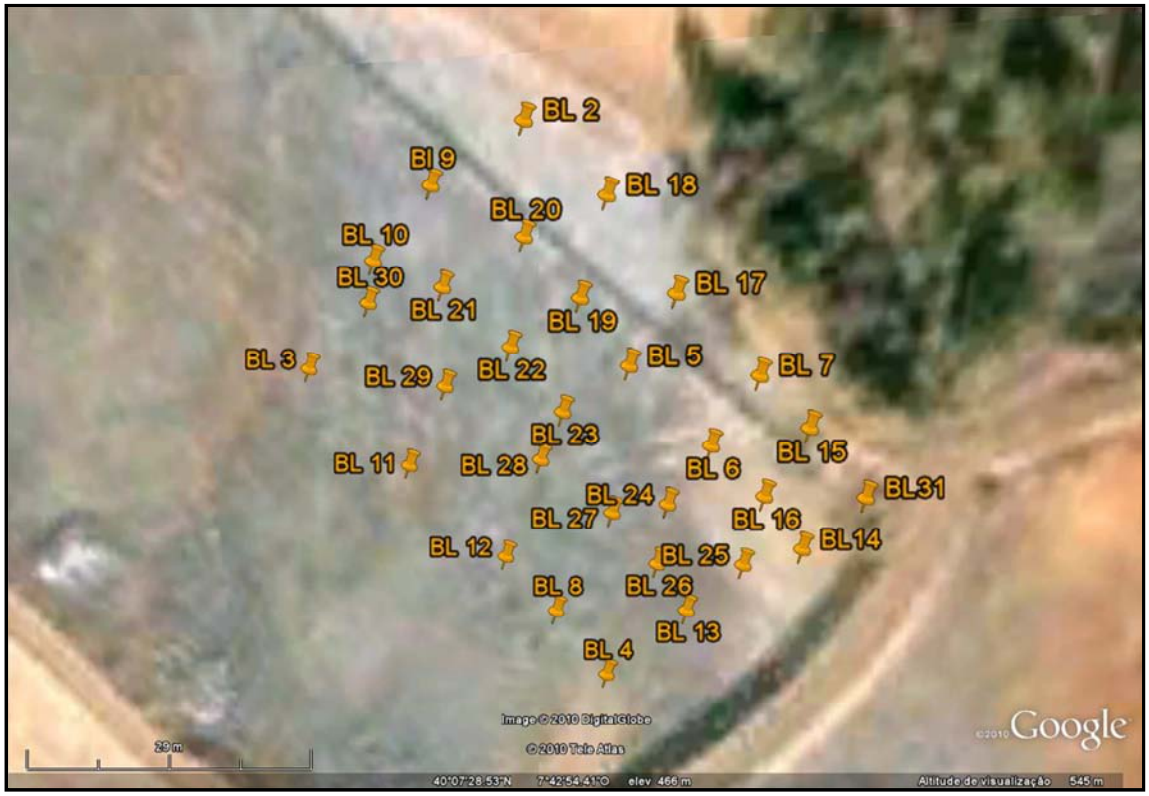

Fig. 1. Imagem retirada do *Google Earth*® em que estão visíveis, a laranja, trinta amostrados na Barragem de Lamas, de BL2 a BL31.

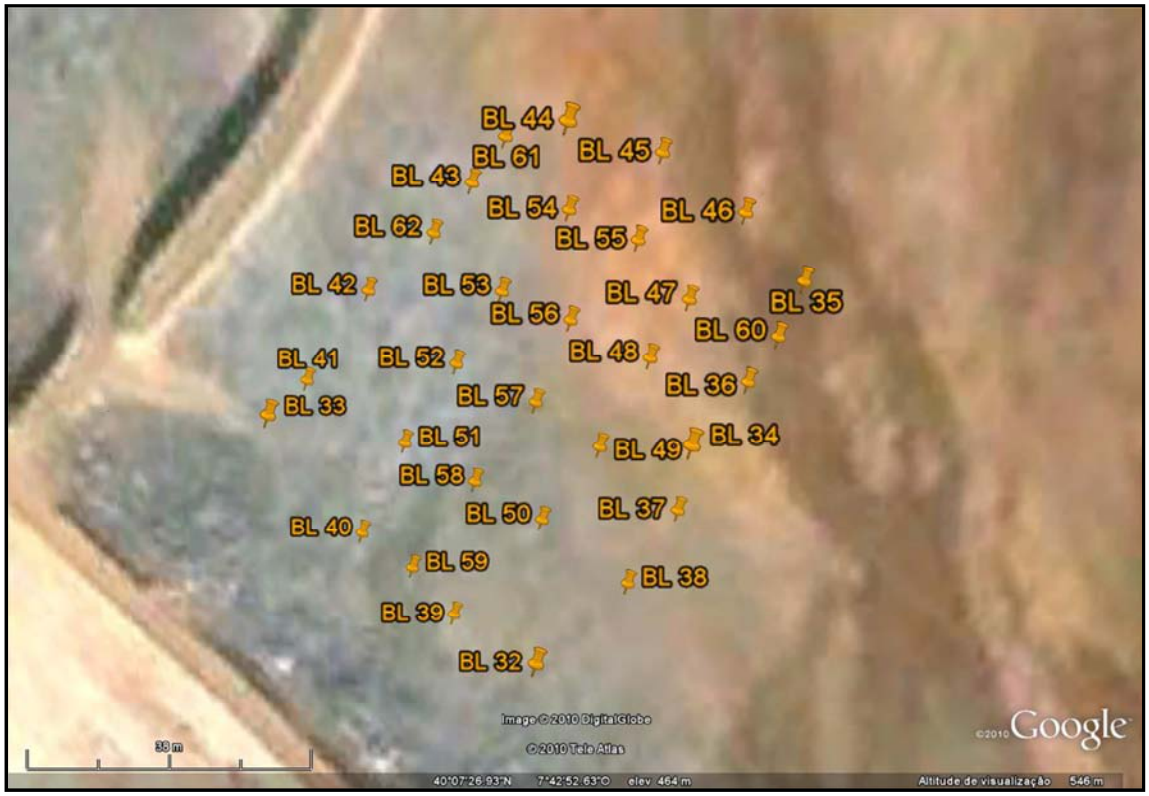

Fig. 2. Imagem retirada do *Google Earth*® em que estão visíveis, a laranja, trinta amostrados na Barragem de Lamas, de BL32 a BL62.

Tabela 1. Coordenadas das amostras analisadas na Barragem de Lamas (BL2 a BL31).

Pontos	Coordenadas Geográficas		Coordenadas UTM Datum WGS84	
	Longitude	Latitude	Longitude	Latitude
BL 2	7°42'54.60"W	40° 7'29.16"N	609474,69	4442396,36
BL 3	7°42'55.38"W	40° 7'28.56"N	609456,5	4442377,6
BL 4	7°42'54.30"W	40° 7'27.72"N	609482,44	4442352,07
BL 5	7°42'54.25"W	40° 7'28.57"N	609483,24	4442378,29
BL 6	7°42'53.97"W	40° 7'28.37"N	609489,96	4442372,22
BL 7	7°42'53.83"W	40° 7'28.55"N	609493,19	4442377,82
BL 8	7°42'54.49"W	40° 7'27.90"N	609477,86	4442357,55
BL 9	7°42'54.91"W	40° 7'29.02"N	609467,42	4442391,94
BL 10	7°42'55.12"W	40° 7'28.84"N	609462,53	4442386,32
BL 11	7°42'55.02"W	40° 7'28.30"N	609465,14	4442369,7
BL 12	7°42'54.67"W	40° 7'28.05"N	609473,53	4442362,12
BL 13	7°42'54.03"W	40° 7'27.92"N	609488,74	4442358,33
BL 14	7°42'53.66"W	40° 7'28.11"N	609497,41	4442364,31
BL 15	7°42'53.67"W	40° 7'28.42"N	609497,04	4442373,87
BL 16	7°42'53.79"W	40° 7'28.25"N	609494,27	4442368,58
BL 17	7°42'54.10"W	40° 7'28.75"N	609486,71	4442383,89
BL 18	7°42'54.33"W	40° 7'28.98"N	609481,16	4442390,91
BL 19	7°42'54.41"W	40° 7'28.74"N	609479,38	4442383,48
BL 20	7°42'54.60"W	40° 7'28.89"N	609474,81	4442388,04
BL 21	7°42'54.88"W	40° 7'28.77"N	609468,24	4442384,24
BL 22	7°42'54.65"W	40° 7'28.62"N	609473,75	4442379,7
BL 23	7°42'54.47"W	40° 7'28.45"N	609478,09	4442374,52
BL 24	7°42'54.11"W	40° 7'28.22"N	609486,71	4442367,55
BL 25	7°42'53.85"W	40° 7'28.06"N	609492,94	4442362,7
BL 26	7°42'54.13"W	40° 7'28.05"N	609486,31	4442362,3
BL 27	7°42'54.29"W	40° 7'28.19"N	609482,46	4442366,56
BL 28	7°42'54.54"W	40° 7'28.33"N	609476,48	4442370,79
BL 29	7°42'54.88"W	40° 7'28.52"N	609468,35	4442376,53
BL 30	7°42'55.15"W	40° 7'28.73"N	609461,87	4442382,92
BL 31	7°42'53.48"W	40° 7'28.25"N	609501,61	4442368,69

Tabela 2. Coordenadas das amostras analisadas na Barragem de Lamas (BL32 a BL62).

Pontos	Coordenadas Geográficas		Coordenadas UTM Datum WGS84	
	Longitude	Latitude	Longitude	Latitude
BL32	7°42'53.10"W	40° 7'27.67"N	609510,86	4442350,94
BL33	7°42'53.24"W	40° 7'27.52"N	609507,61	4442346,26
BL34	7°42'53.45"W	40° 7'27.31"N	609502,74	4442339,72
BL35	7°42'53.81"W	40° 7'27.11"N	609494,31	4442333,43
BL36	7°42'54.15"W	40° 7'26.85"N	609486,37	4442325,29
BL37	7°42'53.70"W	40° 7'26.51"N	609497,18	4442314,96
BL38	7°42'53.50"W	40° 7'26.35"N	609501,27	4442310,09
BL39	7°42'53.23"W	40° 7'26.19"N	609508,44	4442305,26
BL40	7°42'52.95"W	40° 7'26.17"N	609515,08	4442304,74
BL41	7°42'52.61"W	40° 7'26.35"N	609523,05	4442310,40
BL42	7°42'52.43"W	40° 7'26.61"N	609527,19	4442318,48
BL43	7°42'52.21"W	40° 7'26.77"N	609532,33	4442323,49
BL44	7°42'52.74"W	40° 7'26.67"N	609519,83	4442320,23
BL45	7°42'52.95"W	40° 7'26.41"N	609514,97	4442312,14
BL46	7°42'53.19"W	40° 7'26.57"N	609509,22	4442316,99
BL47	7°42'52.89"W	40° 7'26.79"N	609516,22	4442323,87
BL48	7°42'52.77"W	40° 7'26.98"N	609518,98	4442329,77
BL49	7°42'52.47"W	40° 7'27.16"N	609526,00	4442335,43
BL50	7°42'52.69"W	40° 7'27.39"N	609520,69	4442342,44
BL51	7°42'52.44"W	40° 7'26.84"N	609526,85	4442325,57
BL52	7°42'52.79"W	40° 7'27.25"N	609518,39	4442338,09
BL53	7°42'52.92"W	40° 7'27.12"N	609515,37	4442334,04
BL54	7°42'53.17"W	40° 7'26.98"N	609509,51	4442329,64
BL55	7°42'53.88"W	40° 7'26.66"N	609492,85	4442319,53
BL56	7°42'53.64"W	40° 7'26.90"N	609498,42	4442327,01
BL57	7°42'53.47"W	40° 7'27.09"N	609502,36	4442332,93
BL58	7°42'53.21"W	40° 7'27.22"N	609508,46	4442337,02
BL59	7°42'53.08"W	40° 7'27.39"N	609511,46	4442342,31
BL60	7°42'52.89"W	40° 7'27.57"N	609515,88	4442347,92
BL61	7°42'53.46"W	40° 7'26.71"N	609502,77	4442321,21
BL62	7°42'52.27"W	40° 7'26.98"N	609530,81	4442329,95

Tabela 3. Coordenadas das amostras analisadas no solo da base da Escombreira.

Pontos	Coordenadas Geográficas		Coordenadas UTM Datum WGS84	
	Longitude	Latitude	Longitude	Latitude
BE2	7°43'0,05''W	40°7'23,70"N	609348,13	4442226,15
BE3	7°43'1,10''W	40°7'24,45"N	609322,94	4442248,92
BE4	7°43'2,36''W	40°7'24,45"N	609292,67	4442279,32
BE5	7°43'3,71''W	40°7'26,34"N	609260,33	4442306,30
BE1*	7°42'56,97''W	40°7'21,28"N	609422,11	4442152,59
BE11	7°42'47,79''W	40°7'55,13"N	609624,29	4443199,42
BE11(2)	7°42'47,88''W	40°7'55,04"N	609623,38	4443196,63

Tabela 4. Coordenadas das amostras analisadas no areal junto ao Rio Zêzere.

Pontos	Coordenadas Geográficas		Coordenadas UTM Datum WGS84	
	Longitude	Latitude	Longitude	Latitude
BR3	7°43'1,42"W	40°7'24,16"N	609315,50	4442239,87
BR4	7°43'2,59"W	40°7'25,11"N	609287,38	4442268,76
BR5	7°43'3,72"W	40°7'26,38"N	609260,07	4442307,53
BR6	7°43'4,97"W	40°7'26,91"N	609230,25	4442323,45
BR9	7°42'48,65"W	40°7'51,40"N	609605,60	4443084,12
BR9(2)	7°42'48,63"W	40°7'51,59"N	609605,99	4443089,98
BR10	7°42'49,15"W	40°7'50,38"N	609594,22	4443052,50
CR1	7°42'55,64"W	40°7'17,87"N	609455,11	4442047,91
CR2	7°42'55,16"W	40°7'16,42"N	609467,12	4442003,36

Tabela 5. Exemplo da precisão do Analisador de Fluorescência por Raios X na leitura da concentração do Arsénio na Barragem de Lamas (amostras BL2 a 31).

Amostra	Elemento	Concentração (ppm)	Precisão (+/- ppm)
BL 2	As	100000	7924
BL 3	As	100000	3384
BL 4	As	68060	1160
BL 5	As	100000	6347
BL 6	As	100000	8329
BL 7	As	100000	5470
BL 8	As	100000	9846
BL 9	As	100000	9128
BL 10	As	100000	6521
BL 11	As	100000	5374
BL 12	As	100000	2629
BL 13	As	100000	2950
BL 14	As	100000	2356
BL 15	As	100000	5621
BL 16	As	100000	6400
BL 17	As	100000	5050
BL 18	As	100000	9972
BL 19	As	100000	7936
BL 20	As	100000	2772
BL 21	As	100000	6300
BL 22	As	100000	6298
BL 23	As	100000	10125
BL 24	As	100000	4272
BL 25	As	100000	4616
BL 26	As	100000	6752
BL 27	As	100000	6946
BL 28	As	100000	5680
BL 29	As	100000	6417
BL 30	As	100000	8245
BL 31	As	100000	16117

Tabela 6. Exemplo da precisão do Analisador de Fluorescência por Raios X na leitura da concentração do Arsénio na Barragem de Lamas (amostras BL32 a BL62).

Amostra	Elemento	Concentração (ppm)	Precisão (+/- ppm)
BL 32	As	100000	9563
BL 33	As	100000	3390
BL 34	As	100000	6760
BL 35	As	100000	3192
BL 36	As	100000	3820
BL 37	As	100000	3471
BL 38	As	100000	4201
BL 39	As	100000	6898
BL 40	As	100000	5231
BL 41	As	100000	5093
BL 42	As	100000	5481
BL 43	As	100000	5312
BL 44	As	100000	5901
BL 45	As	100000	7840
BL 46	As	100000	7016
BL 47	As	100000	2599
BL 48	As	100000	7184
BL 49	As	100000	2130
BL 50	As	100000	1241
BL 51	As	100000	3091
BL 52	As	100000	4292
BL 53	As	100000	11689
BL 54	As	100000	9759
BL 55	As	100000	8014
BL 56	As	100000	3917
BL 57	As	100000	3619
BL 58	As	100000	2322
BL 59	As	100000	3687
BL 60	As	100000	3475
BL 61	As	100000	3103
BL 62	As	100000	3555

Tabela 7. Análise das concentrações de todos os metais presentes no solo da Barragem de Lamas (BL), de BL 2 BL 31, sendo que o sombreado significa que a concentração se encontra abaixo do limite de detecção desse elemento.

	Ag	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Sr	Ti	Zn
BL2	1629	> 100000	< 2306	< 171	< 3002	< 1110	3845	> 100000	< 1010	< 37	< 454	781	< 291	< 120	1176	< 22	10353	3117
BL3	1267	> 100000	< 586	< 105	2295	< 273	2432	> 100000	< 214	< 22	< 295	225	< 184	< 77	1024	< 14	5212	1779
BL4	546	68060	< 482	< 75	< 889	< 224	1608	> 100000	447	< 15	337	170	< 131	< 39	458	75	3914	608
BL5	2322	> 100000	< 818	< 154	< 3214	< 382	5291	> 100000	< 298	< 33	509	< 111	< 275	< 145	754	< 21	6270	3069
BL6	2489	> 100000	< 624	< 162	< 3713	< 286	3968	> 100000	< 225	< 35	750	< 131	< 287	< 157	1287	< 23	3968	1921
BL7	1572	> 100000	< 531	< 128	< 2437	< 248	3651	> 100000	< 188	< 27	698	171	< 224	< 102	861	< 16	5064	3010
BL8	2091	> 100000	< 1589	< 162	< 3193	< 757	4287	> 100000	< 572	< 35	564	< 107	< 279	< 132	880	< 23	4743	3918
BL9	1744	> 100000	< 612	< 130	< 2504	< 286	2776	> 100000	< 219	< 27	853	< 82	< 229	< 109	823	< 17	3489	1608
BL10	1762	> 100000	< 1427	< 134	< 2189	< 682	4151	> 100000	< 539	< 28	705	< 84	< 235	< 108	1146	< 18	8960	2372
BL11	1313	> 100000	< 2096	< 144	< 2096	< 1011	3223	> 100000	< 804	< 31	337	< 73	< 241	< 94	812	< 18	11844	1277
BL12	874	> 100000	< 803	< 111	< 1974	< 379	21886	> 100000	3587	< 23	< 318	486	< 194	< 68	840	< 15	4049	15320
BL13	884	> 100000	< 995	285	< 2009	< 462	18730	> 100000	2422	< 25	368	201	< 207	< 66	519	< 18	4771	17851
BL14	956	> 100000	< 725	< 91	< 1336	< 329	8139	> 100000	712	< 19	226	222	< 158	< 60	706	< 14	6303	3405
BL15	1319	> 100000	< 2453	< 146	< 2275	< 1226	5885	> 100000	1259	< 32	521	< 88	< 257	< 103	1042	< 20	12734	3150
BL16	1805	> 100000	< 667	< 130	< 2283	< 313	4915	> 100000	< 238	< 26	685	116	< 225	< 110	989	< 18	6328	2517
BL17	1709	> 100000	< 759	< 121	< 2108	< 349	6103	> 100000	< 269	< 25	342	249	< 209	< 90	906	< 15	6535	3535
BL18	1589	> 100000	< 1718	< 213	< 3099	< 826	3338	> 100000	< 594	< 45	619	< 109	< 361	< 134	792	< 26	7375	1224
BL19	2025	> 100000	< 824	< 146	< 2850	< 391	6618	> 100000	< 299	< 30	< 435	172	< 258	< 120	887	< 19	5924	2702
BL20	1110	> 100000	< 661	< 93	< 1382	< 306	3736	> 100000	< 223	< 20	496	173	< 161	< 63	951	< 13	6709	2123
BL21	1616	> 100000	< 1742	< 136	< 2659	< 873	3357	> 100000	< 656	< 29	< 399	91	< 239	< 100	766	< 16	9216	3827
BL22	1651	> 100000	< 836	< 130	< 2572	< 384	5407	> 100000	< 296	< 27	468	147	< 233	< 103	991	< 16	4533	2720
BL23	2336	> 100000	< 641	< 150	< 3373	< 307	4466	> 100000	< 225	< 32	733	< 101	< 257	< 132	699	< 20	3235	3236
BL24	1256	> 100000	< 700	159	< 2203	< 331	7351	> 100000	603	< 26	451	151	< 216	< 81	677	< 16	4381	5986
BL25	1256	> 100000	< 1339	< 130	< 2279	< 641	2146	> 100000	< 483	< 26	401	114	< 228	< 82	492	< 14	< 3005	2932
BL26	1718	> 100000	< 878	< 136	< 2655	< 413	3448	> 100000	< 310	< 28	923	< 86	< 237	< 103	922	< 18	4954	1984
BL27	1907	> 100000	< 1036	< 137	< 2601	< 481	7070	> 100000	< 355	< 29	824	156	< 232	< 103	987	< 17	4517	6200
BL28	1588	> 100000	< 759	< 133	< 2418	< 337	3939	> 100000	< 255	< 26	630	83	< 235	< 97	671	< 15	4959	2791
BL29	1820	> 100000	< 1060	< 125	< 2336	< 489	5873	> 100000	< 367	< 27	789	< 79	< 217	< 95	553	< 16	6035	3912
BL30	2001	> 100000	< 670	< 144	< 2925	< 309	4924	> 100000	< 230	< 30	613	< 91	< 247	< 118	883	< 18	3716	2692
BL31	1946	> 100000	< 991	< 344	< 6118	< 450	4870	> 100000	< 334	< 71	1096	< 219	< 620	< 246	< 616	< 40	6925	3259

Tabela 8. Análise das concentrações de todos os metais presentes no solo da Barragem de Lamas (BL), de BL32 a BL 62, sendo que o sombreado significa que a concentração se encontra abaixo do limite de detecção desse elemento.

	Ag	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Sr	Ti	Zn
BL32	2151	> 100000	< 1076	< 149	< 3183	< 537	2294	> 100000	< 390	< 32	650	< 96	< 266	< 131	682	< 18	5632	1537
BL33	1167	> 100000	< 815	< 103	< 1703	< 390	1366	> 100000	< 284	< 22	600	113	< 184	< 68	295	< 13	4661	1428
BL34	1773	> 100000	< 660	< 139	< 2571	< 309	2167	> 100000	< 235	< 28	1094	< 88	< 242	< 111	540	< 17	3944	1477
BL35	1091	> 100000	< 883	< 105	< 1789	< 424	1617	> 100000	< 318	< 22	543	144	< 184	< 71	566	< 13	6403	1337
BL36	1334	> 100000	< 735	< 105	< 1813	< 338	1856	> 100000	< 247	< 22	580	90	< 184	< 76	568	< 14	5374	1134
BL37	1194	> 100000	< 875	< 108	< 1766	< 433	2824	> 100000	< 313	< 23	650	145	< 189	< 72	636	< 14	6281	1545
BL38	1401	> 100000	< 831	< 108	< 1819	< 383	2122	> 100000	< 292	< 23	593	171	< 187	< 77	438	< 13	5107	1179
BL39	1705	> 100000	< 1043	< 136	< 2565	< 516	2682	> 100000	< 364	< 29	1022	< 86	< 246	< 108	487	< 16	5661	1274
BL40	1510	> 100000	< 1340	< 122	< 2208	< 625	2145	> 100000	< 486	< 26	760	185	< 217	< 93	497	< 14	6122	1759
BL41	1491	> 100000	< 1043	< 122	< 2212	< 490	2442	> 100000	< 358	< 25	856	240	< 212	< 91	504	< 15	5353	1743
BL42	1548	> 100000	< 746	< 129	< 2279	< 356	1715	> 100000	< 262	< 26	1083	< 78	< 225	< 92	612	< 16	4147	1198
BL43	1523	> 100000	< 1257	< 129	< 2251	< 602	2518	> 100000	< 448	< 26	770	88	< 229	< 90	711	< 17	8018	2429
BL44	1678	> 100000	< 1150	< 123	< 2261	< 573	3699	> 100000	< 410	< 26	1043	129	< 217	< 96	706	< 16	6922	5164
BL45	1828	> 100000	< 749	< 162	< 2767	< 355	3316	> 100000	< 254	< 32	1116	< 95	< 280	< 123	928	< 20	6565	4555
BL46	1907	> 100000	< 1031	< 131	< 2349	< 477	3839	> 100000	< 370	< 27	1076	< 83	< 226	< 105	427	< 17	4926	3603
BL47	921	> 100000	< 1020	< 102	< 1507	< 491	2052	> 100000	< 346	< 22	426	120	< 179	< 61	565	< 13	7523	2322
BL48	1983	> 100000	< 1153	< 131	< 2566	< 534	2951	> 100000	< 397	< 29	915	124	< 231	< 104	638	< 18	6779	2178
BL49	924	> 100000	< 664	< 92	< 1215	< 302	1237	> 100000	< 219	< 18	438	103	< 164	< 52	631	< 11	6548	1165
BL50	558	> 100000	< 635	< 76	< 872	< 286	747	> 100000	< 197	< 16	392	110	< 132	< 38	466	21	6660	921
BL51	940	> 100000	< 1522	< 116	< 1661	< 710	1303	> 100000	< 506	< 24	445	127	< 193	< 64	527	17	7722	1842
BL52	1296	> 100000	< 1219	< 115	< 1824	< 570	1828	> 100000	< 415	< 24	820	< 64	< 194	< 77	416	< 15	8011	2204
BL53	2467	> 100000	< 677	< 161	< 3695	< 318	3316	> 100000	< 240	< 36	1462	< 106	< 276	< 147	763	< 19	2395	2780
BL54	2287	> 100000	< 827	< 156	< 3218	< 392	2199	> 100000	< 281	< 32	1331	123	< 272	< 127	416	< 19	1902	1096
BL55	1961	> 100000	< 1262	< 137	< 2793	< 611	2271	> 100000	< 456	< 30	1132	< 88	< 248	< 111	339	< 17	4751	1521
BL56	1176	> 100000	< 952	< 111	< 1851	< 468	1786	> 100000	< 335	< 24	788	104	< 196	< 75	471	< 14	6093	1648
BL57	1251	> 100000	< 678	< 108	< 1706	< 326	1947	> 100000	< 237	< 22	903	80	< 189	< 71	492	< 14	4925	1440
BL58	636	> 100000	< 1630	< 126	< 1461	< 794	992	> 100000	< 601	< 27	412	65	< 220	< 62	342	< 16	11237	999
BL59	1301	> 100000	< 731	< 109	< 1836	< 344	1894	> 100000	< 245	< 23	773	114	< 191	< 76	633	< 14	3536	1388
BL60	1197	> 100000	< 793	< 105	< 1764	< 360	1579	> 100000	< 259	< 23	718	237	< 187	< 73	679	< 14	5375	1307
BL61	1016	> 100000	< 728	< 111	< 2025	< 332	1558	> 100000	< 252	< 23	826	321	< 194	< 74	901	< 14	5098	1861
BL62	1076	> 100000	< 983	< 116	< 2171	< 472	1796	> 100000	< 343	< 24	780	178	< 204	< 74	542	< 13	2913	2228

Tabela 9. Análise das concentrações do solo da base da Escombreira (BE) para sete pontos amostrados, sendo que o sombreado significa que a concentração se encontra abaixo do limite de detecção desse elemento.

	Ag	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn
BE 2	55	3864	< 386	< 56	< 363	< 171	187	> 100000	201
BE 3	122	5406	< 747	< 60	< 401	< 323	697	> 100000	528
BE 4	158	8321	< 915	< 60	< 476	< 412	456	> 100000	< 312
BE 5	108	5203	< 407	< 51	< 315	< 160	440	> 100000	197
BE 1*	< 39	1169	< 263	< 47	< 196	< 105	68	62528	246
BE 11	< 37	195	174	< 44	< 105	< 67	< 22	17546	190
BE 11 (2)	< 36	520	206	< 43	< 114	< 64	36	19235	170

	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Sr	Ti	Zn
BE 2	< 11	< 64	65	< 100	< 8	103	41	4692	182
BE 3	< 12	< 72	346	< 105	< 12	723	228	9060	227
BE 4	< 12	< 80	352	< 107	< 14	546	96	9541	285
BE 5	< 10	< 59	180	< 90	< 9	321	57	7555	206
BE 1*	< 9	< 43	13	< 83	< 5	< 79	17	3992	61
BE 11	< 8	< 34	19	< 77	< 3	< 72	52	2248	32
BE 11 (2)	< 8	< 33	25	< 76	< 4	< 72	52	2580	35

Tabela 10. Análise das concentrações do solo do areal próximo ao Rio Zêzere (BR e CR) para dez pontos amostrados, sendo que o sombreado significa que a concentração se encontra abaixo do limite de detecção desse elemento.

	Ag	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn
BR 2	< 43	323	340	< 51	< 89	< 127	56	17485	803
BR 3	< 40	264	< 197	< 47	< 90	< 102	33	16475	424
BR 4	< 37	193	253	< 44	< 136	< 85	58	29079	331
BR 5	< 37	209	229	< 44	< 108	< 84	69	14432	537
BR 6	< 36	248	< 212	< 43	< 122	< 92	26	35871	475
BR 9	< 36	247	256	< 43	< 120	< 72	< 23	23594	250
BR 9 (2)	< 38	388	424	< 46	< 180	< 96	448	45999	999
BR 10	< 37	77	171	< 44	< 122	< 72	52	15673	514
CR 1	< 36	252	294	< 43	< 126	< 67	< 22	23613	253
CR 2	< 36	196	< 185	< 44	< 142	< 78	84	27474	796

	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Sr	Ti	Zn
BR 2	< 10	< 37	13	< 90	< 3	< 85	33	1419	54
BR 3	< 9	< 34	< 9	< 83	< 3	< 79	23	1338	64
BR 4	< 8	< 36	28	< 78	< 3	< 73	50	4259	78
BR 5	< 8	< 33	21	< 78	< 3	< 73	57	1484	68
BR 6	< 8	< 34	11	< 76	< 3	< 72	24	1743	46
BR 9	< 8	< 35	33	< 77	< 4	< 72	56	2590	58
BR 9 (2)	< 9	< 41	24	< 80	< 4	< 75	45	5121	331
BR 10	< 8	< 36	23	< 77	< 3	< 73	46	1667	102
CR 1	< 8	< 35	27	< 76	< 3	< 72	42	2620	60
CR 2	< 8	< 37	12	< 77	< 3	< 72	26	2622	99

ANEXO 2

SEMIVARIOGRAMAS E MAPAS DE DISPERSÃO DOS METAIS PRINCIPAIS NOS TRÊS LOCAIS DE AMOSTRAGEM

BARRAGEM DE LAMAS

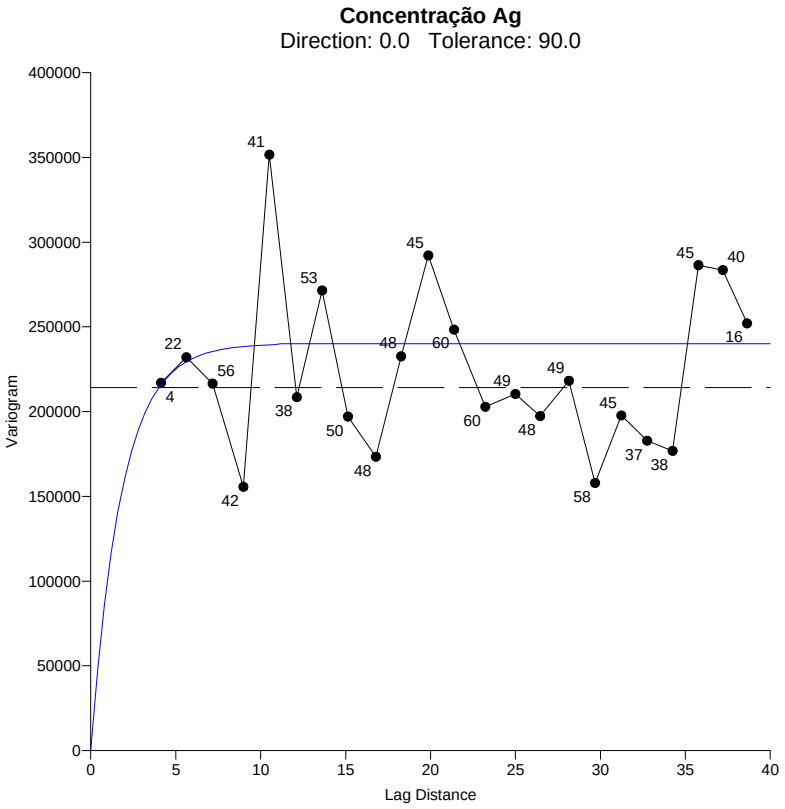

Fig. 3. Semivariograma Exponencial (com Patamar *C*=240000, Efeito de Pepita C_0=0 e alcance *a*=1.8) da dispersão da Prata na Barragem de Lamas.

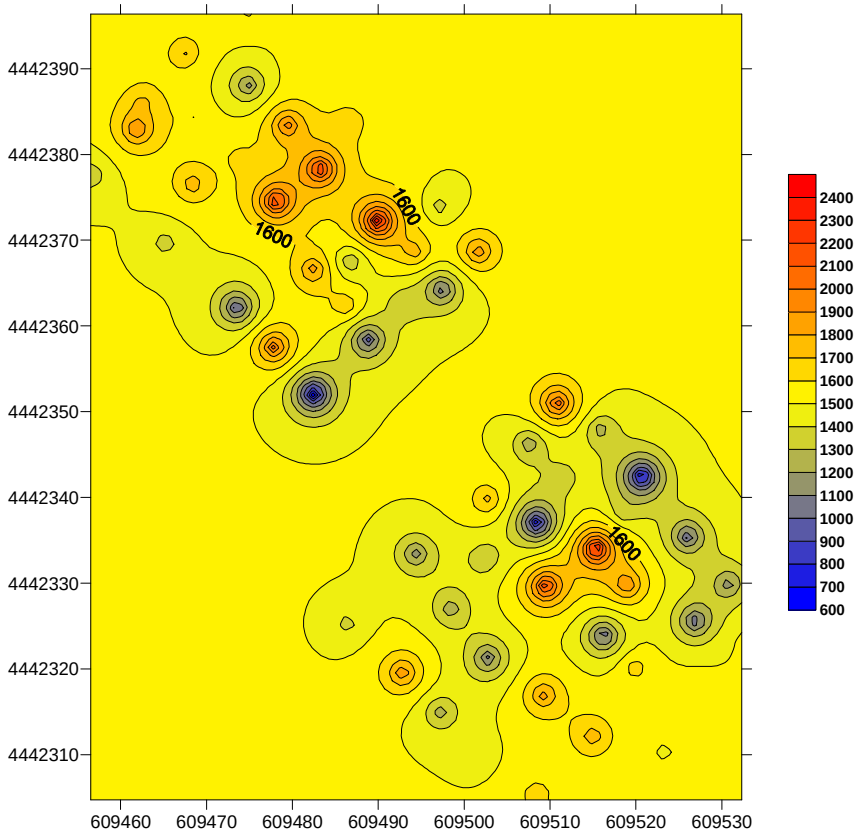

Fig. 4. Mapa bidimensional de dispersão da concentração da Prata (em ppm) na Barragem de Lamas.

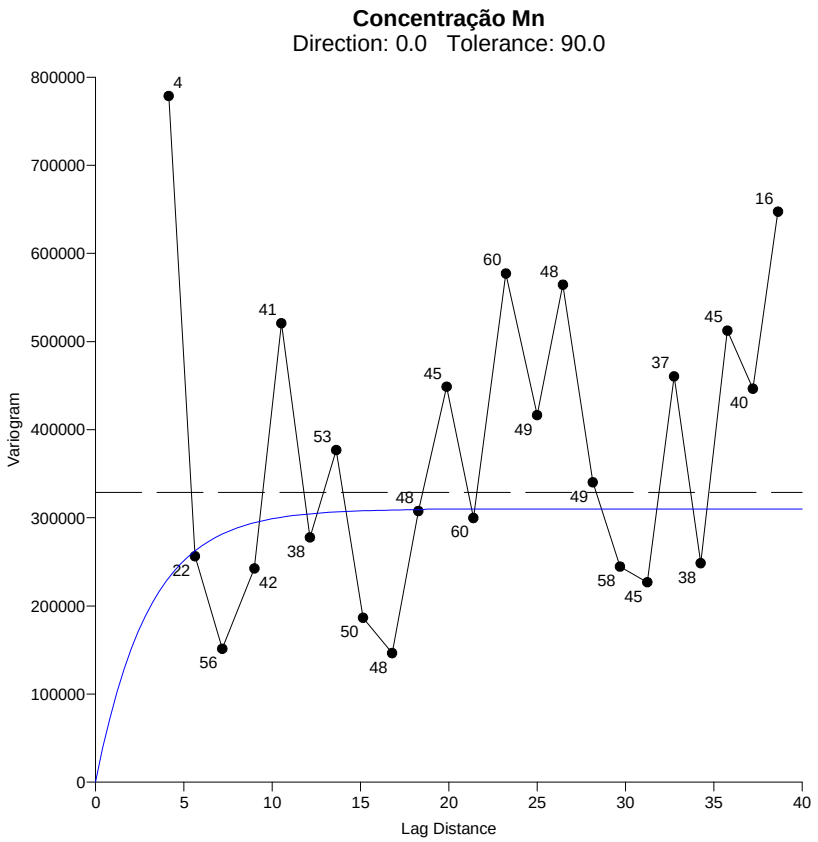

Fig. 5. Semivariograma Exponencial (com patamar *C*= 310000, Efeito de Pepita C_0=0 e Alcance *a*=3) da dispersão do Manganês na Barragem de Lamas.

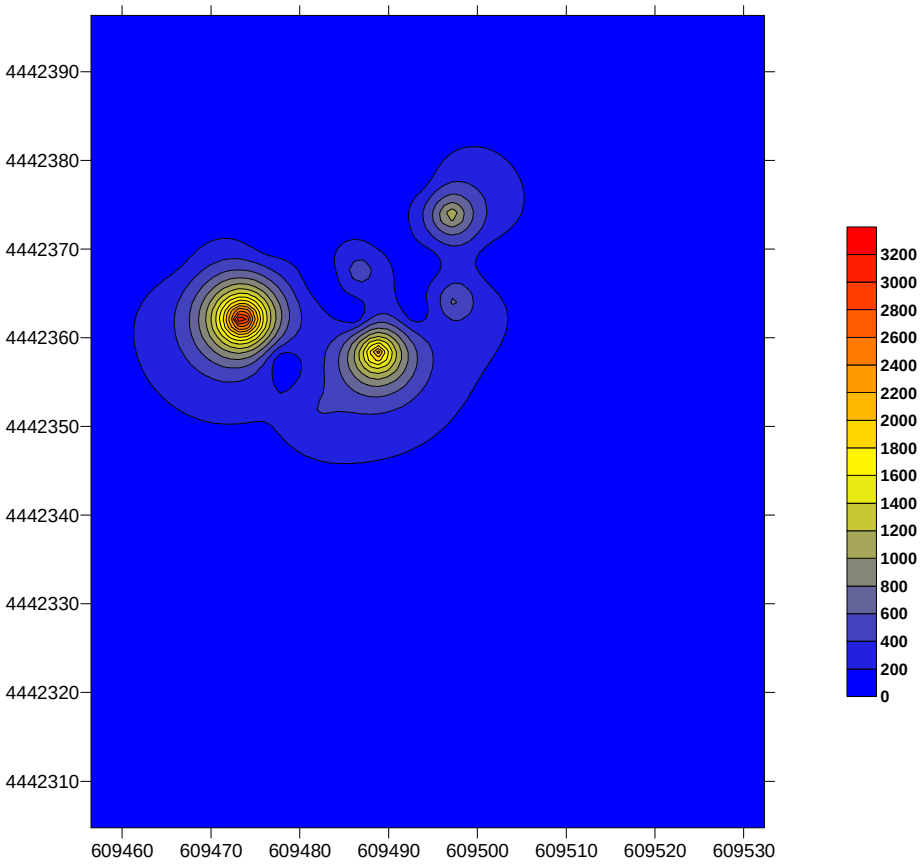

Fig. 6. Mapa bidimensional de dispersão da concentração do Manganês (em ppm) na Barragem de Lamas.

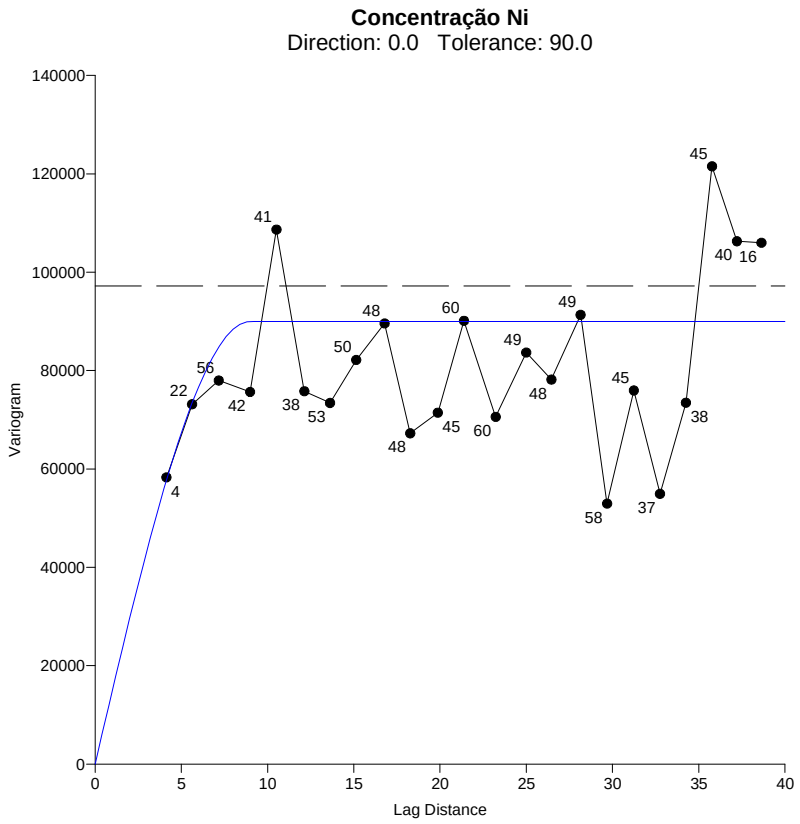

Fig. 7. Semivariograma Esférico (com Patamar *C*=90000, Efeito de Pepita C_0=0 e Alcance *a*=9) da dispersão do Níquel na Barragem de Lamas.

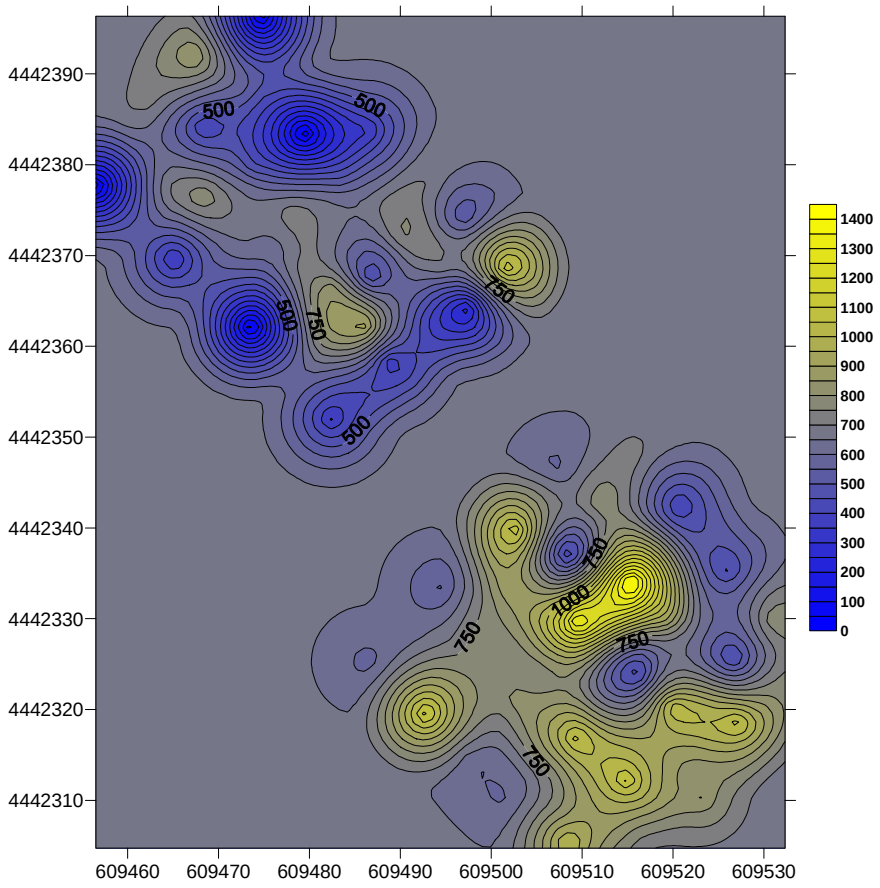

Fig. 8. Mapa bidimensional de dispersão da concentração do Níquel (em ppm) na Barragem de Lamas.

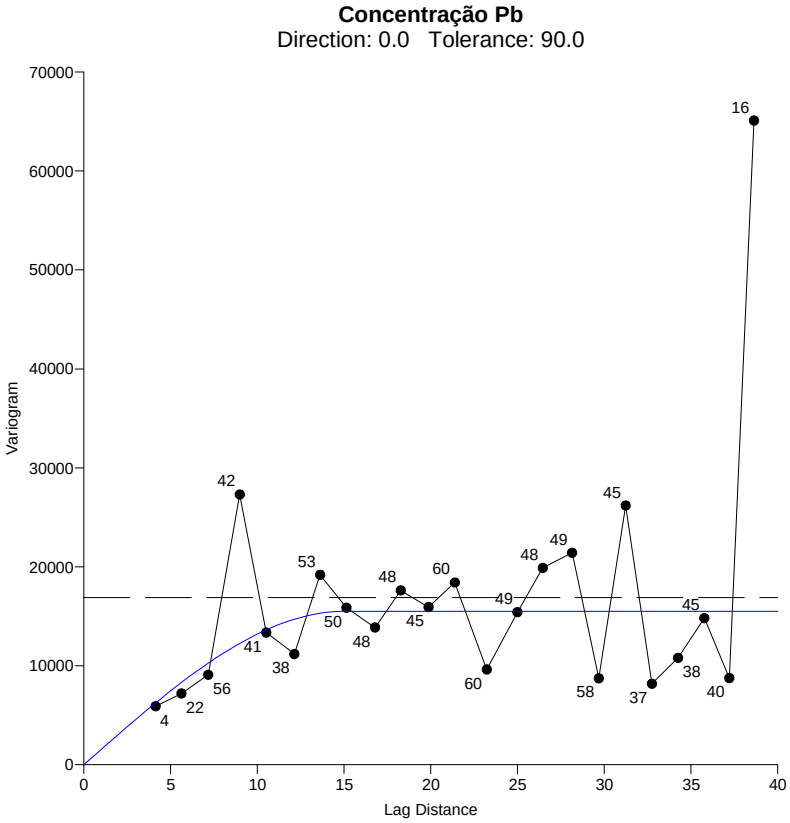

Fig. 9. Semivariograma Esférico (com Patamar *C*= 15500, Efeito de Pepita C_0=0 e Alcance *a*=15) da dispersão do Chumbo na Barragem de Lamas.

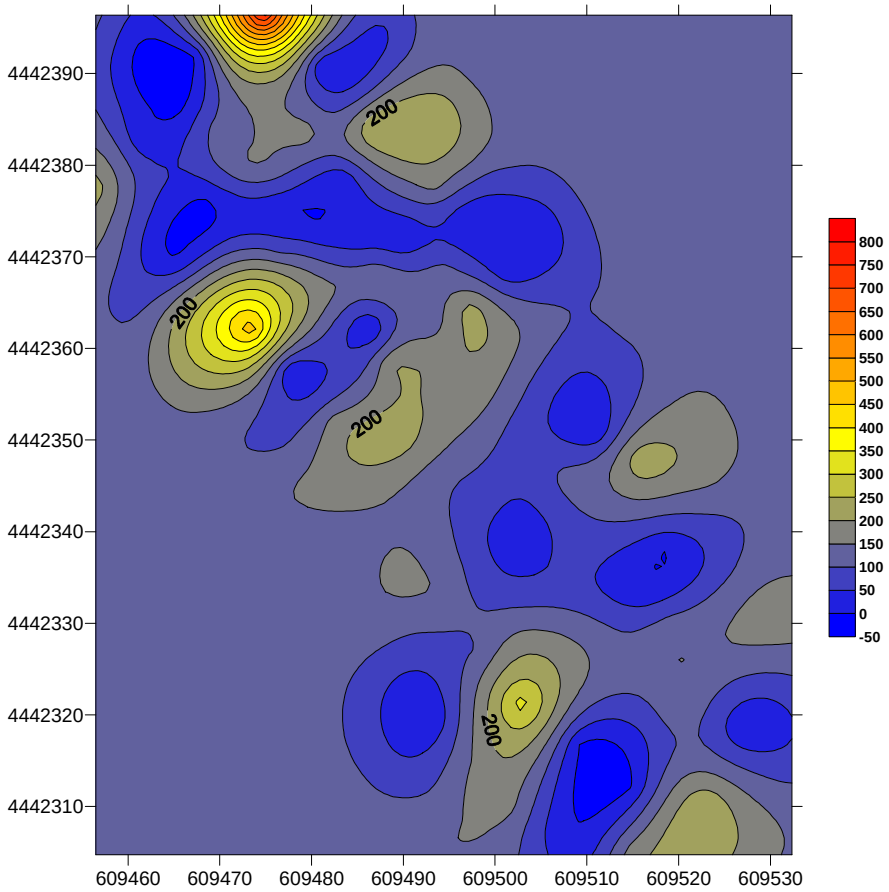

Fig. 10. Mapa bidimensional de dispersão da concentração do Chumbo (em ppm) na Barragem de Lamas.

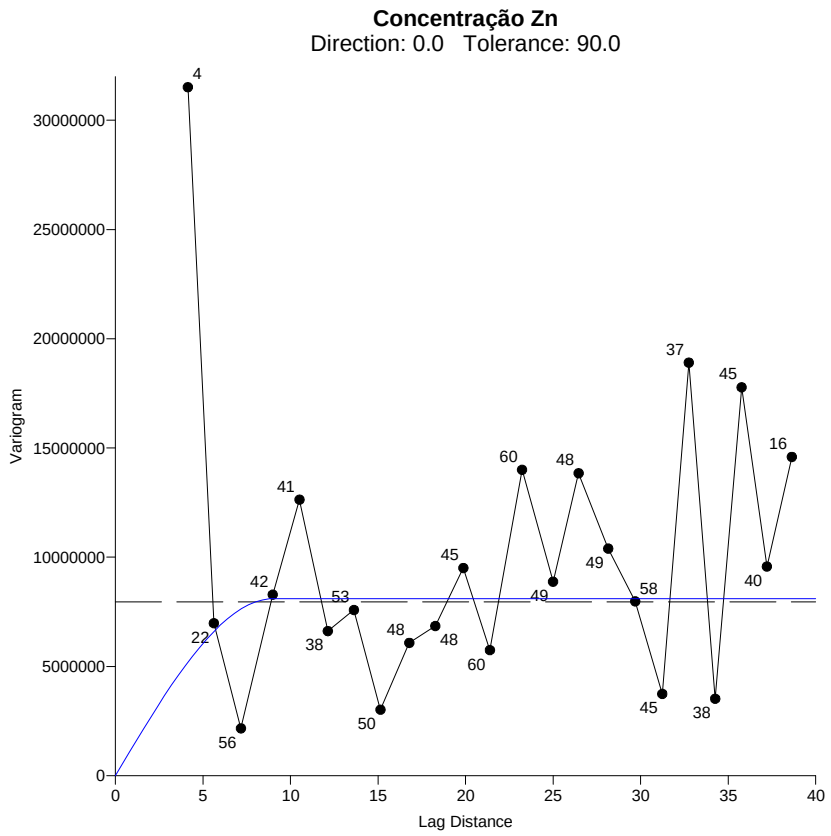

Fig. 11. Semivariograma Esférico (com Patamar *C*=8100000, Efeito de Pepita C_0=0 e Alcance *a*=9) da dispersão do Zinco na Barragem de Lamas.

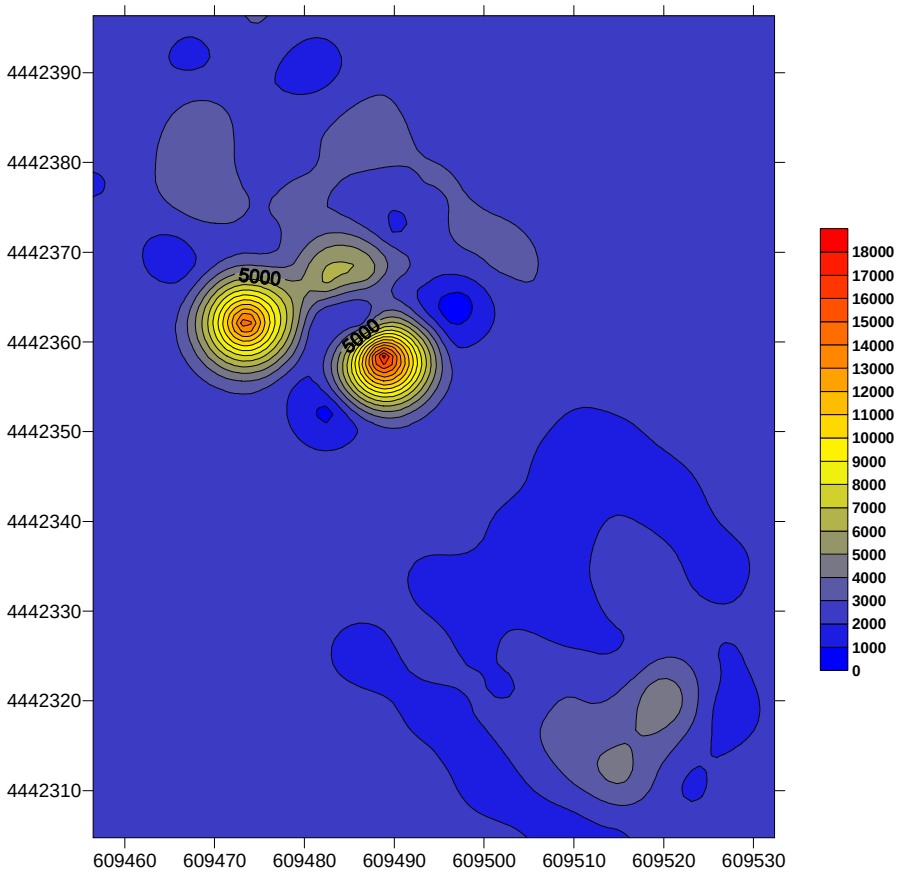

Fig. 12. Mapa bidimensional de dispersão da concentração do Zinco (em ppm) na Barragem de Lamas.