

MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE 2012/2013

**MONITORIZAÇÃO DO EFEITO DA DIFUSÃO DO OXIGÉNIO NA
DRENAGEM MINEIRA ÁCIDA**

MARIA ELISABETE DE SOUSA SOARES

Dissertação submetida para obtenção do grau de

MESTRE EM ENGENHARIA DO AMBIENTE

Presidente do Júri: Fernando Gomes Martins

(Professor Auxiliar do Departamento de Química da Faculdade de Engenharia da
Universidade do Porto)

Orientador académico: Maria Cristina da Costa Vila

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

Porto, Julho de 2013

Editado por

FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO
Rua Dr. Roberto Frias
4200-465 PORTO
Portugal

Tel. +351-22-508 1400

Fax +351-22-508 1440

Correio eletrónico: feup@fe.up.pt

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

Reproduções parciais deste documento serão autorizadas na condição que seja mencionado o Autor e feita referência a *Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente – 2012/13 – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2013.*

*Nenhum trabalho de qualidade
pode ser feito sem concentração e
auto-sacrifício, esforço e dúvida.*

Max Beerbohm

Agradecimentos

Este trabalho não poderia ter sido terminado com qualidade sem a intervenção e contribuição de algumas pessoas às quais dou desta forma o meu agradecimento:

À Professora Maria Cristina Vila que passou algumas horas comigo e fins-de-semana pessoais no laboratório a criar condições e estruturas que favorecessem o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Professor Anthony Danko pela sugestão do uso de conchas de marisco para valorizar o estudo e acrescentar valor à experiência e constante interesse pelos resultados.

À Engenheira Manuela Carvalho que contribuiu com material e ideias para o desenvolvimento correcto das medições e monitorização das colunas de estudo.

À Engenheira Assunção Abreu da ETAR de Parada que demonstrou uma enorme simpatia e disponibilidade para ajudar no desenvolvimento do estudo científico e forneceu o “melhor composto que tinha para os melhores resultados”.

Ao Professor Cheng que me forneceu o contacto com a ETAR de Parada e se mostrou completamente disponível para o caso de ter problemas hidráulicos com o estudo.

Às minhas colegas de curso: Telma Silva, Carolina Ferreira, André Gouveia e Ana Filipa Madeira por se interessarem pelo trabalho e terem paciência para me ouvirem falar sobre os bons e os maus resultados e tentarem dar ideias para os resolver ou diminuir.

Às marisqueiras de Matosinhos que se mostraram muito simpáticas, quando apenas lhes pedi as cascas dos deliciosos mariscos que servem aos seus clientes. Hei-de lá voltar, mas não pelas cascas!

À BIC (canetas) por criar material de escrita capaz de auxiliar ensaios experimentais a nível de engenharia!

E por fim, mas não por último, a toda a minha família, o clã Sousa Soares, que se mostrou, como sempre, preocupada e disponível para me ajudar em tudo o que era necessário, mesmo sem saber se estava ao alcance deles ou não. Aos meus sobrinhos, que souberam compreender o “agora a tia não pode” tão frequente nos últimos tempos!

A Deus e ao meu excelente “guarda-costas” que mesmo em momentos negros de frustração e desespero me mostraram o caminho a seguir sem escuridão.

Resumo

A drenagem mineira ácida (DMA) ocorre quando os resíduos mineiros com elevado teor em sulfuretos ficam expostos a fontes fornecedoras de oxigénio, como o ar e a água. A DMA é responsável pela diminuição do pH das águas que percolam através dos resíduos. A sua ocorrência pode inviabilizar o uso de águas superficiais e subterrâneas para fins agrícolas, recreativos e de consumo. O controlo de formação de DMA pode ser feito pelo consumo de oxigénio recorrendo ao uso de coberturas consumidoras de oxigénio. Quando ocorre DMA, esta pode ainda ser reduzida com recurso a camadas drenantes neutralizadoras.

No trabalho realizado utilizaram-se testes cinéticos com recurso ao uso de testes em coluna. Cada coluna foi submetida a ciclos de molha/seca de duração de 3 e 6 dias, respectivamente. Foram ensaiadas 6 colunas com disposições e materiais diferentes. Em todas foi avaliado o comportamento de resíduos mineiros da mina de Neves-Corvo, provenientes da produção de concentrados de cobre e zinco. O ensaio às 6 colunas foi dividido em 3 períodos temporais: o primeiro período testou uma coluna padrão (coluna 1) só com resíduos mineiros que funciona como termo de comparação das restantes e uma coluna com camada drenante de calcário (coluna 2) para redução de DMA; o segundo período com coluna de cobertura de composto de ETAR (coluna 3) para consumir o O_2 e mistura do resíduo mineiro com o mesmo composto (coluna 4) também para permitir avaliar o consumo de O_2 ; o terceiro período com coluna com cascas de marisco como cobertura dos resíduos (coluna 5) para controlar a entrada de O_2 e coluna com as cascas de marisco como camada drenante (coluna 6) para diminuir a formação de DMA.

Verificou-se que as colunas com cobertura consumidora/controladora de entrada de O_2 obtiveram valores bastante satisfatórios e que evidenciam grande eficiência para o efeito desejado. No uso de camadas drenantes também se verificou que o seu uso é bastante eficiente, salientando-se o uso de cascas de marisco que apresentaram estabilidade no controlo de DMA durante todo o período de ensaio.

No final do trabalho verificou-se a eficiência do uso de composto de ETAR como cobertura consumidora de O_2 evitando a formação de DMA. Também se verificou a eficiência do uso de cascas de marisco como controlador de DMA. Assim, o trabalho permite validar dois materiais económica e ecologicamente sustentáveis como bons para consumo de O_2 e controlo de DMA em resíduos mineiros.

Palavras Chave: difusão de oxigénio, drenagem mineira ácida, ensaios dinâmicos em colunas.

Abstract

Acid mine drainage (AMD) occurs when the mine wastes with high content in sulfides are exposed to oxygen supply sources, such as air and water. The AMD is responsible for the decrease in the pH of waters that percolate through the waste. Their occurrence can preclude the use of surface and ground waters for agricultural, recreational purposes and consumption. The control of AMD generation can be done by using oxygen consumption with oxygen-consuming covers. When AMD occurs, this can be further reduced using the neutralizing draining layers. In the work kinetic tests were conducted with recourse to tests on column. Each column was subjected to dry/wet cycles of 3 and 6 days, respectively.

Six columns were tested with different materials and conditions. The behavior of each column was evaluated using waste materials from Neves-Corvo mine, from the production process of copper and zinc concentrates. The test at 6 columns was divided into 3 time periods: the first period tested a standard column (column 1) with mining waste that only works as a benchmark of the remaining and a draining layer of limestone column (column 2) to reduce AMD; the second period of coverage column composed of Waste Water Treatment Plant (WWTP) (column 3) to consume O_2 and mining waste mixing with the same compound (column 4) also to allow assessing the O_2 consumption; the third period with seafood shells as waste coverage (column 5) to control the entry of O_2 and column with the seafood shells as draining layer (column 6) to decrease the formation of AMD.

In the work it was found that the columns with consumer/controller O_2 input obtained values quite satisfactory and that show great efficiency for the desired effect. The use of layers draining also found that its use is quite efficient, the use of seafood shells that showed stability in the AMD control throughout the test period.

At the end of the work there was remarkable the efficiency of use of composed of WWTP as O_2 consumer coverage and avoids the formation of AMD. Also the efficiency of use of seafood shells as AMD controller. Thus, the work allows validating economic and ecologically sustainable the materials as good for O_2 consumption and AMD control in mining waste.

Keywords: oxygen diffusion, acid mine drainage, dynamical test columns.

Notação e Glossário

Lista de Siglas e abreviaturas

| | |
|----------------------|--|
| A_{transv} | Área transversal da coluna |
| C1 padrão | Coluna 1 padrão |
| C2 | Coluna 2 |
| C3 | Coluna 3 |
| C4 | Coluna 4 |
| C5 | Coluna 5 |
| C6 | Coluna 6 |
| DMA | Drenagem mineira ácida |
| ETAR | Estação de tratamento de águas residuais |
| MLC | Multilayer composite |
| NAG | Capacidade líquida de geração de ácido (Net Acid Generation) |
| OFL | Overflow |
| $PP_{\text{diária}}$ | Precipitação diária |
| PVC | Policloreto de vinil |
| SDT | Sólidos dissolvidos totais |
| TDR | Time domain reflectometry |
| TDS | Total dissolved solids |

Símbolos químicos

| | |
|----------------|---|
| Al | Alumínio |
| As | Arsénio |
| Ba | Bário |
| $C_6H_{12}O_6$ | Glucose (usada como a fórmula genérica para a matéria orgânica) |
| Ca | Cálcio |
| Ca^{2+} | Ião cálcio |
| $CaCO_3$ | Carbonato de cálcio |
| Cd | Cádmio |
| CH_4 | Metano |
| Co | Cobalto |
| CO_2 | Dióxido de carbono |
| CO_3^{2-} | Ião carbonato |
| Cu | Cobre |
| Fe | Ferro |
| $Fe(OH)_3$ | Hidróxido de ferro (III) |
| Fe^{2+} | Ião Ferro (II) |
| Fe^{3+} | Ião Ferro (III) |
| FeS_2 | Pirite |
| H^+ | Ião hidrogénio |
| H_2O | Água |
| HCO_3^{2-} | Ião hidrogenocarbonato |
| K | Potássio |
| Me | Metal |
| Me^{2+} | Ião metal (genérico) |
| MeS | Sulfureto de metal bivalente |
| Mg^{2+} | Ião magnésio |
| $MgCO_3$ | Carbonato de magnésio |
| Mn | Manganês |
| Mo | Molibdénio |
| Ni | Níquel |

| | |
|-------------------------------|---------------|
| O ₂ | Oxigénio |
| OH ⁻ | ião hidróxido |
| Pb | Chumbo |
| Rb | Rubídio |
| S | Enxofre |
| Se | Selénio |
| Sn | Estanho |
| SO ₄ ²⁻ | ião sulfato |
| Sr | Estrôncio |
| Ti | Titânio |
| Zn | Zinco |
| Zr | Zircónio |

Unidades

| | |
|-------|----------------------------|
| cm | Centímetro |
| g | Gramma |
| kg | Quilograma |
| ml | Militro |
| mm | Milímetro |
| mS/cm | MiliSiemens por centímetro |

Índice

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Introdução..... | 1 |
| 1.1 | Drenagem mineira ácida (DMA)..... | 2 |
| 1.2 | Cobertura seca | 5 |
| 1.2.1 | Cobertura/Barreira consumidora de oxigénio..... | 6 |
| 1.3 | Camada de base drenante | 8 |
| 1.4 | Estudo por testes estáticos e testes cinéticos..... | 9 |
| 1.5 | Objectivos e estrutura do trabalho..... | 11 |
| 1.5.1 | Objectivos..... | 11 |
| 1.5.2 | Organização e estrutura do trabalho..... | 11 |
| 2 | Estado da Arte | 13 |
| 2.1 | Perspectiva histórica da investigação do processo | 13 |
| 3 | Materiais e métodos | 17 |
| 3.1 | Caracterização dos resíduos mineiros | 17 |
| 3.1.1 | A mina de Neves-Corvo | 17 |
| 3.1.2 | Ensaios preliminares..... | 17 |
| 3.2 | Caracterização do material neutralizador | 19 |
| 3.2.1 | Calcário..... | 19 |
| 3.2.2 | Cascas de marisco..... | 20 |
| 3.3 | Caracterização da cobertura de composto..... | 21 |
| 3.4 | Avaliação dos períodos de molha/seca..... | 23 |
| 3.4.1 | Cálculo da quantidade de “chuva” a utilizar | 23 |
| 3.5 | Escolha dos parâmetros a avaliar no ensaio | 24 |
| 3.5.1 | Avaliação da DMA | 24 |
| 3.5.2 | Avaliação das coberturas e camadas drenantes | 25 |
| 3.6 | Equipamentos utilizados..... | 25 |

| | | |
|------------|---|-----------|
| 3.6.1 | Avaliação dos lixiviados | 25 |
| 3.6.2 | Avaliação dos resíduos | 26 |
| 3.7 | Montagem das colunas para os testes cinéticos | 29 |
| 3.8 | Preparação das colunas | 30 |
| 3.9 | Lixiviados | 35 |
| 4 | Resultados..... | 37 |
| 4.1 | Determinação da capacidade geradora de ácido (NAG)..... | 37 |
| 4.2 | Porosidade dos materiais | 37 |
| 4.3 | Humidade do composto..... | 38 |
| 4.4 | Concentração de O₂ e CO₂ - fase gasosa | 38 |
| 4.4.1 | Conjunto de colunas..... | 39 |
| 4.4.2 | Colunas do grupo 1..... | 41 |
| 4.4.3 | Colunas do grupo 2..... | 42 |
| 4.4.4 | Colunas do grupo 3..... | 44 |
| 4.4.5 | Colunas com cobertura..... | 46 |
| 4.4.6 | Colunas com camada drenante | 48 |
| 4.4.7 | Coluna de mistura..... | 50 |
| 4.5 | Parâmetros de lixiviados | 52 |
| 4.5.1 | Conjunto de colunas..... | 52 |
| 4.5.2 | Colunas grupo 1 | 55 |
| 4.5.3 | Colunas grupo 2 | 58 |
| 4.5.4 | Colunas grupo 3 | 61 |
| 4.5.5 | Colunas com coberturas | 65 |
| 4.5.6 | Colunas com camada drenante | 69 |
| 4.5.7 | Coluna de mistura..... | 73 |
| 4.6 | Lixiviados acumulados | 75 |
| 4.6.1 | Coluna 1 padrão | 76 |
| 4.6.2 | Coluna 2 | 77 |
| 4.6.3 | Coluna 3 | 78 |

| | | |
|----------------|---|------------|
| 4.6.4 | Coluna 4 | 78 |
| 4.6.5 | Coluna 5 | 79 |
| 4.6.6 | Coluna 6 | 80 |
| 4.7 | Análise de metais - fase sólida | 82 |
| 4.7.1 | Colunas com cobertura..... | 82 |
| 4.7.2 | Colunas com camada drenante | 88 |
| 4.7.3 | Coluna de mistura..... | 92 |
| 4.8 | Resultados globais | 98 |
| 5 | Conclusões | 99 |
| 6 | Outros trabalhos realizados..... | 101 |
| 6.1 | Avaliação de microrganismos | 101 |
| 6.2 | Críticas e trabalho futuro | 104 |
| Anexo 1 | Protocolos de análise experimental | 105 |
| Anexo 2 | Tabelas de resultados obtidos | 121 |
| Anexo 3 | Decreto-lei 236/98..... | 141 |

Índice de gráficos

| | |
|--|----|
| Gráfico 1 - Evolução temporal do O ₂ no conjunto de colunas de ensaio. | 39 |
| Gráfico 2 - Evolução temporal do CO ₂ no conjunto de colunas de ensaio. | 40 |
| Gráfico 3 - Evolução temporal do O ₂ no interior do resíduo mineiro das colunas pertencentes ao grupo 1 comparados com o ar ambiente. | 41 |
| Gráfico 4 - Evolução temporal do CO ₂ no interior do resíduo mineiro das colunas pertencentes ao grupo 1 comparados com o ar ambiente. | 42 |
| Gráfico 5 - Evolução temporal do O ₂ no interior do resíduo mineiro das colunas pertencentes ao grupo 2 comparados com o ar ambiente. | 43 |
| Gráfico 6 - Evolução temporal do CO ₂ no interior do resíduo mineiro das colunas pertencentes ao grupo 2 comparados com o ar ambiente. | 44 |
| Gráfico 7 - Evolução temporal do O ₂ no interior do resíduo mineiro das colunas pertencentes ao grupo 3 comparados com o ar ambiente. | 45 |
| Gráfico 8 - Evolução temporal do CO ₂ no interior do resíduo mineiro das colunas pertencentes ao grupo 3 comparados com o ar ambiente. | 46 |
| Gráfico 9 - Evolução temporal do O ₂ das colunas 1, 3 e 5 e ar ambiente. | 47 |
| Gráfico 10 - Evolução temporal do CO ₂ das colunas 1, 3 e 5 e ar ambiente. | 48 |
| Gráfico 11 - Evolução temporal do O ₂ das colunas 1, 2 e 6 e ar ambiente. | 49 |
| Gráfico 12 - Evolução temporal do CO ₂ das colunas 1, 2 e 6 e ar ambiente. | 50 |
| Gráfico 13- Evolução temporal do O ₂ das colunas 1 e 4 e ar ambiente. | 51 |
| Gráfico 14- Evolução temporal do CO ₂ das colunas 1 e 4 e ar ambiente. | 51 |
| Gráfico 15 - Evolução temporal do pH no conjunto de colunas ensaiadas. | 52 |
| Gráfico 16 - Evolução temporal dos SDT no conjunto de colunas ensaiadas. | 53 |
| Gráfico 17 - Evolução temporal da condutividade no conjunto de colunas ensaiadas. | 54 |
| Gráfico 18 - Evolução temporal da salinidade no conjunto de colunas ensaiadas. | 55 |
| Gráfico 19 - Evolução temporal do pH no ensaio do grupo 1. | 56 |
| Gráfico 20 - Evolução temporal dos SDT no ensaio do grupo 1. | 56 |
| Gráfico 21 - Evolução temporal da condutividade no ensaio do grupo 1. | 57 |
| Gráfico 22 - Evolução temporal da salinidade no ensaio do grupo 1. | 58 |
| Gráfico 23 - Evolução temporal do pH no ensaio do grupo 2. | 59 |

| | |
|---|----|
| Gráfico 24 - Evolução temporal da condutividade no ensaio do grupo 2..... | 60 |
| Gráfico 25 - Evolução temporal da salinidade no ensaio do grupo 2..... | 61 |
| Gráfico 26 - Evolução temporal do pH no ensaio do grupo 3. | 62 |
| Gráfico 27 - Evolução temporal dos SDT no ensaio do grupo 3. | 63 |
| Gráfico 28 - Evolução temporal da condutividade no ensaio do grupo 3..... | 64 |
| Gráfico 29 - Evolução temporal da salinidade no ensaio do grupo 3..... | 65 |
| Gráfico 30 - Evolução temporal do pH das colunas 1,3 e 5. | 66 |
| Gráfico 31 - Evolução temporal dos SDT das colunas 1,3 e 5..... | 67 |
| Gráfico 32- Evolução temporal da condutividade das colunas 1,3 e 5..... | 68 |
| Gráfico 33- Evolução temporal da salinidade das colunas 1,3 e 5..... | 69 |
| Gráfico 34- Evolução temporal do pH das colunas 1,2 e 6. | 70 |
| Gráfico 35 - Evolução temporal dos SDT das colunas 1,2 e 6..... | 71 |
| Gráfico 36- Evolução temporal da condutividade das colunas 1,2 e 6..... | 71 |
| Gráfico 37- Evolução temporal da salinidade das colunas 1,2 e 6..... | 72 |
| Gráfico 38 - Evolução temporal do pH das colunas 1 e 4..... | 73 |
| Gráfico 39 - Evolução temporal dos SDT das colunas 1 e 4. | 74 |
| Gráfico 40 - Evolução temporal da condutividade das colunas 1 e 4. | 74 |
| Gráfico 41 - Evolução temporal da salinidade das colunas 1 e 4. | 75 |
| Gráfico 42 - Evolução dos parâmetros dos lixiviados acumulados ao longo do ensaio na Coluna 1 padrão. | 76 |
| Gráfico 43 - Evolução dos parâmetros dos lixiviados acumulados ao longo do ensaio na coluna 2..... | 77 |
| Gráfico 44 - Evolução dos parâmetros dos lixiviados acumulados ao longo do ensaio na coluna 3..... | 78 |
| Gráfico 45 - Evolução dos parâmetros dos lixiviados acumulados ao longo do ensaio na coluna 4..... | 79 |
| Gráfico 46 - Evolução dos parâmetros dos lixiviados acumulados ao longo do ensaio na coluna 5..... | 80 |
| Gráfico 47 - Evolução dos parâmetros dos lixiviados acumulados ao longo do ensaio na coluna 6..... | 81 |
| Gráfico 48 - Valores obtidos para metais (> 2000 ppm) na leitura por raios-X nos resíduos mineiros e tratados na coluna 3 e 5. | 83 |
| Gráfico 49 - Valores obtidos para metais (< 2000 ppm) na leitura por raios-X nos resíduos mineiro e tratados na coluna 3 e 5. | 84 |
| Gráfico 50 - Valores obtidos para metais (> 1000 ppm) na leitura por raios-X no composto e na coluna 3. | 85 |

Gráfico 51 - Valores obtidos para metais (< 1000 ppm) na leitura por raios-X no composto e na coluna 3. 86

Gráfico 52 - Valores obtidos para metais (> 1000 ppm) na leitura por raios-X nas cascas e na coluna 5. 87

Gráfico 53 - Valores obtidos para metais (< 1000 ppm) na leitura por raios-X nas cascas e na coluna 5. 88

Gráfico 54 - Valores obtidos para metais (> 2000 ppm) na leitura por raios-X nos resíduos mineiro e tratados na coluna 2 e 6. 89

Gráfico 55 - Valores obtidos para metais (< 2000 ppm) na leitura por raios-X nos resíduos mineiro e tratados na coluna 2 e 6. 90

Gráfico 56 - Valores obtidos para metais (> 1000 ppm) na leitura por raios-X nas cascas e na coluna 6. 91

Gráfico 57 - Valores obtidos para metais (< 1000 ppm) na leitura por raios-X nas cascas e na coluna 6. 92

Gráfico 58 - Valores obtidos para metais (> 1000 ppm) na leitura por raios-X na mistura da coluna 4. 93

Gráfico 59 - Valores obtidos para metais (< 1000 ppm) na leitura por raios-X na mistura da coluna 4. 94

Índice de figuras

| | |
|--|------------|
| <i>Figura 1 - Processos que ocorrem sob a camada orgânica.</i> | <i>7</i> |
| <i>Figura 2 - Localização da mina de Neves-Corvo.....</i> | <i>17</i> |
| <i>Figura 3 - Massas de sulfuretos maciços da mina de Neves-Corvo.....</i> | <i>17</i> |
| <i>Figura 4 - Calcário utilizado como camada drenante.</i> | <i>19</i> |
| <i>Figura 5 - Aspecto das conchas de marisco recolhidas e aspecto da moagem final.</i> | <i>20</i> |
| <i>Figura 6 - Conditivímetro e sonda de análise com características de leitura.</i> | <i>26</i> |
| <i>Figura 7 - Leitor de pH com sonda de leitura e valores de referência para as leituras.</i> | <i>26</i> |
| <i>Figura 8 - Rapidox 3100A e características das leituras.</i> | <i>27</i> |
| <i>Figura 9 - Coluna de drierite e filtro membrana para evitar o arrastamento de partículas.</i> | <i>27</i> |
| <i>Figura 10 - Seringa utilizada na recolha de ar.</i> | <i>28</i> |
| <i>Figura 11 - “Tubagem” utilizada para captação de ar no interior dos resíduos.</i> | <i>28</i> |
| <i>Figura 12 - Esquema representativo da coluna com os respectivos sistemas de recolha de amostras gaosa e líquida</i> | <i>30</i> |
| <i>Figura 13 - Coluna 1 (padrão apenas com resíduos mineiros).</i> | <i>31</i> |
| <i>Figura 14 - Coluna 2 (resíduo mineiro e camada drenante de calcário).</i> | <i>31</i> |
| <i>Figura 15 - Coluna 3 (cobertura de composto sobre resíduo mineiro).</i> | <i>32</i> |
| <i>Figura 16 - Coluna 4 (mistura de composto e resíduo mineiro).</i> | <i>33</i> |
| <i>Figura 17 - Coluna 5 (cobertura de cascas de marisco sobre os resíduos mineiros).</i> | <i>33</i> |
| <i>Figura 18 - Coluna 6 (resíduos mineiros sobre cascas de marisco como camada drenante).</i> | <i>34</i> |
| <i>Figura 19 - Esquema de montagem e estrutura de cada coluna de ensaio.....</i> | <i>34</i> |
| <i>Figura 20 - Aspecto do aglomerado formado nos lixiviados acumulados resultantes da coluna 1.....</i> | <i>101</i> |
| <i>Figura 21 - Aspecto dos microrganismos desenvolvidos em meio M108 dos lixiviados provenientes da coluna 1.</i> | <i>102</i> |
| <i>Figura 22 - Aspecto dos microrganismos desenvolvidos no meio M108 provenientes dos lixiviados da coluna 3.</i> | <i>102</i> |
| <i>Figura 23 - Aspecto dos microrganismos desenvolvidos em meio M108 dos lixiviados provenientes da coluna 4.</i> | <i>103</i> |
| <i>Figura 24 - Aspecto dos microrganismos desenvolvidos em meio M108 dos lixiviados provenientes da coluna 5.</i> | <i>103</i> |

Figura 25 - Aspecto dos microrganismos desenvolvidos em meio M108 dos lixiviados provenientes do composto da ETAR. 104

Figura 26 - Analisador de fluorescência por raios-X. 114

Índice de tabelas

| | |
|---|-----------|
| <i>Tabela 1 - Fontes de formação de DMA.</i> | <i>2</i> |
| <i>Tabela 2 - Minerais mais comuns geradores de ácido quando sujeitos a oxidação.</i> | <i>3</i> |
| <i>Tabela 3 - Tipo de barreiras/coberturas que permitem evitar ou moderar a criação de DMA</i> | <i>6</i> |
| <i>Tabela 4 - Classificação do calcário.</i> | <i>8</i> |
| <i>Tabela 5 - Valores obtidos para os volumes necessários ao cálculo da porosidade do resíduo mineiro .</i> | <i>18</i> |
| <i>Tabela 6 - Valores obtidos na análise de metais por raios-X no minério original.</i> | <i>18</i> |
| <i>Tabela 7 - Composição química do calcário</i> | <i>19</i> |
| <i>Tabela 8 - Valores obtidos para os volumes necessários ao cálculo da porosidade das cascas de marisco.</i> | <i>21</i> |
| <i>Tabela 9 - Valores obtidos na análise de metais por raios-X nas cascas de marisco original.</i> | <i>21</i> |
| <i>Tabela 10 - Valores obtidos para o cálculo da humidade do composto.</i> | <i>22</i> |
| <i>Tabela 11 - Valores obtidos para os volumes necessários ao cálculo da porosidade do composto.</i> | <i>22</i> |
| <i>Tabela 12 - Valores obtidos na análise de metais por raios-x no composto original.</i> | <i>23</i> |
| <i>Tabela 13 - Resumo da disposição das colunas em termos de período de desenvolvimento e material utilizado.</i> | <i>35</i> |
| <i>Tabela 14 - Valores obtidos para os volumes necessários ao cálculo da porosidade da mistura de resíduo mineiro e composto.</i> | <i>38</i> |
| <i>Tabela 15 - Valores obtidos na diferença entre o oxigénio do ar ambiente e as colunas de ensaio: valores mínimos, máximos e média registados das diferenças registadas.</i> | <i>40</i> |
| <i>Tabela 16 - Valores obtidos na diferença entre o dióxido de carbono do ar ambiente e as colunas de ensaio: valores mínimos, máximos e média das diferenças registadas.</i> | <i>41</i> |
| <i>Tabela 17 - Valores de média ponderada dos lixiviados acumulados.</i> | <i>82</i> |
| <i>Tabela 18 - Comparação da leitura de fluorescência de raios-X nas colunas 1 e 2 com o minério original, diferenças por elemento e médias globais.</i> | <i>95</i> |
| <i>Tabela 19 - Comparação da leitura de fluorescência de raios-X nas colunas 3 e 4 com o minério original, diferenças por elemento e médias globais.</i> | <i>96</i> |
| <i>Tabela 20 - Comparação da leitura de fluorescência de raios-X nas colunas 3 e 4 com o minério original, diferenças por elemento e médias globais.</i> | <i>97</i> |
| <i>Tabela 21 - Tabela resumo dos valores médios de O₂, CO₂ e parâmetros físico-químicos das colunas de ensaio.</i> | <i>98</i> |

| | |
|---|-----|
| Tabela 22 - Valores médios dos parâmetros avaliados comparados com a legislação nacional (DL 236/98). | 100 |
| Tabela 23 - Concentração de NaOH necessária para a titulação | 111 |
| Tabela 24 - Classificação dos resíduos com base no pH do NAG. | 112 |
| Tabela 25 - Classificação dos resíduos com base no valor de NAG. | 112 |
| Tabela 26 - Valores obtidos durante o ensaio da Coluna 1 padrão. | 121 |
| Tabela 27 - Valores obtidos durante o ensaio da coluna 2. | 123 |
| Tabela 28 - Valores obtidos durante o ensaio da coluna 3. | 124 |
| Tabela 29 - Valores obtidos durante o ensaio da coluna 4. | 125 |
| Tabela 30 - Valores obtidos durante o ensaio da coluna 5. | 127 |
| Tabela 31 - Valores obtidos durante o ensaio da coluna 6. | 129 |
| Tabela 32 - Valores obtidos com os diferentes lixiviados acumulados nas colunas 1 e 2 | 132 |
| Tabela 33 - Valores obtidos com os diferentes lixiviados acumulados nas colunas 3 e 4 | 132 |
| Tabela 34 - Valores obtidos com os diferentes lixiviados acumulados nas colunas 5 e 6 | 133 |
| Tabela 35 - Valores obtidos na análise de metais por raios-X no resíduo mineiro da coluna 1, após ciclos de molha/seca. | 133 |
| Tabela 36 - Valores obtidos na análise de metais por raios-X no resíduo mineiro da coluna 2, após ciclos de molha/seca. | 134 |
| Tabela 37 - Valores obtidos na análise de metais por raios-X no resíduo mineiro da coluna 3, após ciclos de molha/seca. | 134 |
| Tabela 38 - Valores obtidos na análise de metais por raios-X no composto da coluna 3, após ciclos de molha/seca. | 135 |
| Tabela 39 - Valores obtidos na análise de metais por raios-X na mistura da coluna 4, após ciclos de molha/seca. | 135 |
| Tabela 40 - Valores obtidos na análise de metais por raios-X no resíduo mineiro da coluna 5, após ciclos de molha/seca. | 136 |
| Tabela 41 - Valores obtidos na análise de metais por raios-X nas cascas de marisco da coluna 5, após ciclos de molha/seca. | 136 |
| Tabela 42 - Valores obtidos na análise de metais por raios-X no resíduo mineiro da coluna 6, após ciclos de molha/seca. | 136 |
| Tabela 43 - Valores obtidos na análise de metais por raios-X nas cascas de marisco da coluna 6, após ciclos de molha/seca. | 137 |

Tabela 44 - Valores obtidos para a água destilada nos ciclos de molha/seca da Coluna 1 padrão e 2. 138

Tabela 45 - Valores obtidos para a água destilada nos ciclos de molha/seca da coluna 3 e 4.138

Tabela 46 - Valores obtidos para a água destilada nos ciclos de molha/seca da coluna 5 e 6.139

1 Introdução

A exploração mineira movimenta enormes volumes de minerais, verificando-se uma tendência crescente do seu desenvolvimento nos últimos anos. O aumento de automação nos processos e as novas tecnologias contribuem para uma maior eficiência, mas também contribui para um aumento de material não desejável.

Estes resíduos não desejáveis, denominados mais usualmente por estéreis ou rejeitados, são quase sempre ricos em sulfuretos e com uma elevada tendência para gerar lixiviados ácidos que provocam grandes impactes a nível ambiental. Este processo é comumente conhecido como drenagem mineira ácida (DMA) [FARFAN & outros, 2004].

Foi nos anos 50, do passado século, que se reconheceu a DMA como um problema ambiental e nos anos 60 começou a investigar-se intensivamente para encontrar soluções para este problema.

A DMA ocorre quando os resíduos são armazenados, em pilhas de estéreis ou nas barragens de rejeitados, e ficam expostos a fontes fornecedoras de oxigénio, como o ar e a água. Na sua presença é iniciada a reacção de oxidação que só termina quando os sulfuretos de ferro (Fe) estejam totalmente consumidos. Sendo esta reacção muito lenta, pode ser prolongada por longos períodos de tempo [JÚNIOR & BORMA, 2000].

A DMA é responsável pela diminuição do pH das águas que perculam através do resíduo contribuindo desta forma para o aumento do potencial de solubilização de alguns metais pesados que possam entrar em contacto com o resíduo mineiro, aumentando desta forma o risco de contaminação de solos e águas subterrâneas. A DMA pode originar, deste modo, a inviabilização do uso de águas superficiais e subterrâneas para fins agrícolas, recreativos e de consumo [UBALDO & outros, 2006].

A avaliação do impacte da DMA deverá ser bem analisada pois é importante ter em conta que os danos não são limitados à área de exploração e que o intervalo de ocorrência é longo. Por estes motivos é necessário não criar fronteiras geográficas nem temporais para o desenvolvimento de acções de minimização, controlo e combate [UBALDO & outros, 2006].

Os estudos que foram sendo desenvolvidos focam-se no mesmo intuito: consumir o oxigénio para que se impeça a sua penetração ao longo do leito de resíduo mineiro. Para tal é frequente recorrer-se ao uso de coberturas (húmidas ou secas) sobre os resíduos para diminuir a entrada de oxigénio na matéria mineral ou resíduos mineiros. A escolha das coberturas depende de alguns factores, mas o objectivo é sempre o mesmo: diminuir a entrada/reacção de oxigénio e ar e diminuir a entrada de água por percolação no resíduo.

O presente trabalho pretende estudar o comportamento de diferentes materiais: composto derivado das lamas digeridas em ETAR, calcário e resíduos derivados de crustáceos e bivalves, quer como camada de cobertura dos resíduos mineiros, quer, por vezes, como camada drenante neutralizadora na sua base.

Alguns termos e conceitos são ainda importantes aprofundar para a compreensão do trabalho experimental:

- DMA
- Cobertura seca
- Camada de base drenante

1.1 Drenagem mineira ácida (DMA)

A formação de DMA advém de duas formas distintas: primárias e secundárias que se distinguem consoante as suas fontes produtoras. As diferentes fontes de formação de DMA estão apresentadas na tabela 1 [AKCIL & KOLDAS, 2006]:

Tabela 1 - Fontes de formação de DMA.

| <i>Fontes Primárias</i> | <i>Fontes Secundárias</i> |
|--|--------------------------------|
| Escombrelras de minas | Tratamento de lamas |
| Rejeitados do processamento de minérios | Cortes de rocha |
| Exploração de poços e minas a céu aberto | Pilhas de escombros |
| Descarga de água subterrânea (naturalmente ou bombeada) | Derrames ao longo das estradas |
| Infiltrações de locais sobrecarregados em áreas reabilitadas | Lagoas de emergência |
| Minerais industriais usados como inertes em estradas, barragens e obras públicas | Descargas concentradas |

É também fundamental conhecer quais os elementos minerais que mais contribuem para a oxidação e, conseqüentemente, gerar DMA [FARFAN & outros, 2004]:

Tabela 2 - Minerais mais comuns geradores de ácido quando sujeitos a oxidação.

| Minerais (sulfuretos) | Fórmula química |
|------------------------------|--------------------------------|
| Pirite | FeS ₂ |
| Pirrotita | Fe _x S _x |
| Calcosita | Cu ₂ S |
| Covelita | CuS |
| Calcopirite | CuFeS ₂ |
| Arsenopirite | FeAsS ₂ |
| Molibdemitita | MoS ₂ |
| Galena | PbS |
| Millerita | NiS |
| Esfalerita | ZnS |

A DMA está associada a baixo pH, alta condutividade, altas concentrações de ferro, alumínio e manganês e baixas concentrações de metais pesados.

A DMA é o resultado de reacções químicas complexas em série que envolvem:

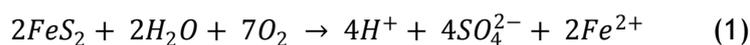
- Geração de ácido sulfúrico;
- Consumo do ácido gerado pelos minerais consumidores de ácidos.

A geração de ácido sulfúrico resulta da combinação do oxigénio e água e conseqüente oxidação de minerais sulfuretos. As reacções são automáticas e catalíticas e a presença de actividade bacteriológica aumenta a velocidade de reacção. Destas reacções resultam precipitados de metais como hidróxidos, oxihidróxidos e outros compostos complexos. Se o consumo de ácido for superior à geração de ácido temos uma drenagem mineira neutra ou alcalina [PEPPAS & outros, 2000].

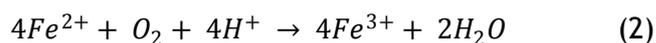
A DMA é específica de cada local e da jazida que é explorada [FARFAN & outros, 2004].

Durante a exploração mineira ocorre um aumento na cinética das reacções químicas e expõem-se grandes volumes de sulfuretos com elevadas áreas específicas que aumentam o contacto do ar e da água com o minério [FIÚZA & outros, 2008].

As reacções mais relevantes que se prendem com o processo de drenagem ácida iniciam-se com a oxidação dos sulfuretos (reacção (1)):



A pirite (FeS_2) é o principal responsável pela produção ácida. O Fe^{2+} vai oxidar na presença do O_2 consumindo a acidez originada pelos prótons e transformar-se em Fe^{3+} traduzido pela reacção (2):

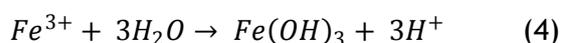


Esta reacção ocorre numa gama de pH baixo. Quando entre 3,5 e 4,5 a catalisação do ferro faz-se pelas bactérias filamentosas (do tipo *Metallogenium*) e abaixo dos 3,5 entram em funcionamento as *Thiobacillus Ferrooxidans*.

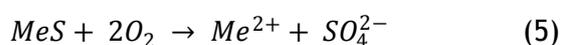
Por reacção indirecta (reacção (3)) o Fe^{3+} oxida a pirite produzindo novamente iões Fe^{2+} que voltam a oxidar posteriormente pela reacção (2).

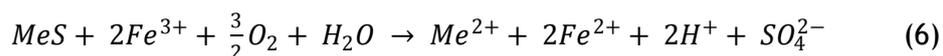


A dissolução sofrida pela pirite sob acção do ião férrico, em conjunto com a oxidação do ião ferroso, permite criar o ciclo de dissolução da pirite. Os iões férricos formados vão precipitando e formando hidróxido de ferro (reacção (4)) que se torna identificável pelo aspecto amorfo, alaranjado ou avermelhado que se evidencia nas águas correntes (“yellow boy”) [PEPPAS & outros, 2000; FIÚZA & outros, 2008]



Existem ainda outros minerais capazes de intervir para a geração de ácido ou dissolução de metais pesados. Alguns sulfuretos de metais bivalentes (MeS), como Zn, Cd, Pb, Cu, Ni, também são oxidados directamente ou indirectamente por acção do Fe^{3+} , como evidenciado nas reacções (5) e (6).





Existem ainda outros oxidantes e minerais sulfídricos com diferentes reacções, estequiometrias e taxas de actividade. Contudo o estudo destes minerais é muito limitado e concentram-se os objectivos no estudo do elemento maioritário da constituição dos minérios, o ferro (Fe) [AKCIL & KOLDAS, 2006].

Considera-se o dano ambiental por DMA moderado quando nos lixiviados o pH se encontra entre 2 e 4 e a acidez registada entre 1000 e 100 000 mg/l [AKCIL & KOLDAS, 2006]. Para não ocorrer risco, o desejável é obter valores superiores à gama de risco moderado.

É ainda necessário ter em conta diversos factores que são importantes avaliar para determinar a existência de DMA e sua ocorrência [AKCIL & KOLDAS, 2006]:

- pH,
- concentração de oxigénio na fase gasosa e na fase líquida,
- temperatura,
- saturação em humidade,
- actividade química do Fe^{3+} ,
- área superficial de exposição do minério,
- energia necessária para iniciar a geração de ácido,
- actividade bacteriológica.

1.2 Cobertura seca

Existem algumas formas de controlar ou remediar a DMA. Pode realizar-se a colheita e posterior tratamento do efluente formado na lixiviação dos resíduos ou recorrer ao uso de coberturas sobre os resíduos rejeitados para minimizar o fluxo de oxigénio e impedir a entrada de água da chuva no seu interior [JÚNIOR & BORMA, 2000].

As coberturas utilizadas podem ser secas ou húmidas. Estas últimas são utilizadas em zonas alagadas onde a cobertura evita a entrada de oxigénio porque cria uma camada de água sobrenadante e permite um armazenamento subaquático.

As coberturas secas constituem-se com solo ou material alternativo com diferentes características e propriedades que vão diminuindo o coeficiente de difusão do oxigénio

[JÚNIOR & BORMA, 2000]. Por vezes recorre-se ao uso de coberturas geossintéticas ou resíduos provenientes de outras actividades que possam de uma forma eficaz prestar a função de consumidores de oxigénio (barreira química) ou impedindo a sua penetração (barreira física) [UBALDO & outros, 2006].

A tabela 3 apresenta o tipo de barreiras/coberturas secas que podem ser utilizadas para moderar ou evitar a criação de DMA.

Tabela 3 - Tipo de barreiras/coberturas que permitem evitar ou moderar a criação de DMA (adaptado de [UBALDO & outros, 2006]).

| <i>Classificação</i> | <i>Função na inibição/moderação de DMA</i> |
|---|--|
| Barreira ao transporte de oxigénio | Retém a humidade e cria uma barreira com um coeficiente de difusão do oxigénio baixo |
| Barreira hidráulica | Impede o fluxo de água para o interior do resíduo, recorrendo a uma camada de material com baixa permeabilidade |
| Barreira capilar | Impede o transporte de água e oxigénio para o interior do resíduo usando a sobreposição de camadas constituídas por diferentes materiais com diferentes propriedades hidráulicas |
| Barreira consumidora de oxigénio | Consome o oxigénio de forma a baixar a sua concentração na interface cobertura/resíduo |
| Barreira de inibição de reacção | Inibe a ocorrência das reacções permitindo a neutralização do pH |

A escolha realizada no decorrer do trabalho experimental recai no uso de barreiras consumidoras de oxigénio.

1.2.1 Cobertura/Barreira consumidora de oxigénio

As coberturas orgânicas apresentam-se como uma solução eficaz e económica para o controlo e prevenção da DMA. As características físicas e químicas destas coberturas dependem da sua origem, que poderá ser o composto originado no tratamento de águas residuais ou outra origem orgânica semelhante. Estes compostos, quando em contacto com rejeitados ricos em sulfuretos, previnem a oxidação dos sulfuretos activos e minimizam o volume e taxa de produção de DMA [PEPPAS & outros, 2000].

A figura 1 permite ilustrar qual o efeito da cobertura consumidora de oxigénio sobre os resíduos:

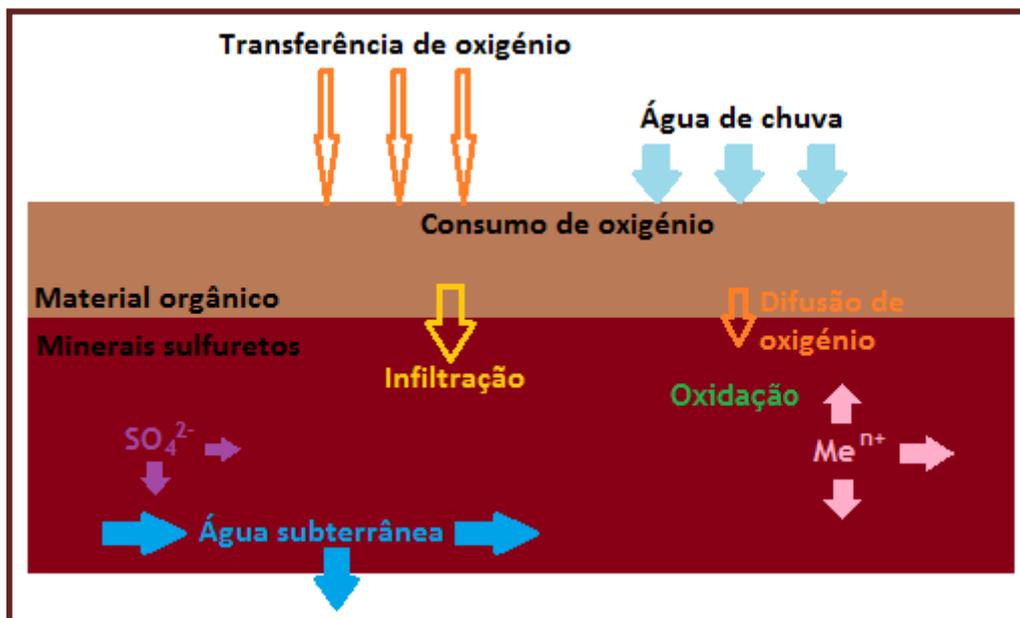
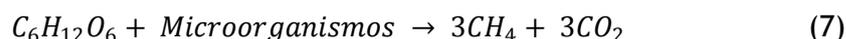


Figura 1 - Processos que ocorrem sob a camada orgânica (adaptado de [PEPPAS & outros, 2000]).

São dois os processos que ocorrem na decomposição da matéria orgânica (fórmula química geral: $C_6H_{12}O_6$) por acção biológica: degradação aeróbia e anaeróbia.

A degradação anaeróbia ocorre naturalmente, pela decomposição realizada nas lamas, nos pântanos e locais fundos, onde é difícil a entrada ou penetração do oxigénio. A matéria orgânica é decomposta pela actividade de organismos vivos que não requerem oxigénio do ar para o seu desenvolvimento e sobrevivência. Estes sobrevivem recorrendo ao uso de azoto, fósforo e outros nutrientes e reduzem-nos a ácidos orgânicos e amónia. Os compostos orgânicos são libertados sob a forma de metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2) como presente na reacção (7):



Na degradação aeróbia a matéria orgânica e os nutrientes, como o azoto, fósforo e carbono são usados pelos microorganismos. O carbono é consumido como fonte de energia e dá origem ao dióxido de carbono (vd reacção (8)):



De um modo geral, aproximadamente 2/3 do carbono é transformado em dióxido de carbono (pela respiração), enquanto o restante terço, juntamente com o azoto, é usado na criação de novas células e manutenção das mesmas.

É sabido que nas coberturas orgânicas a camada mais superficial recorre à decomposição aeróbia, enquanto a camada mais baixa funciona anaerobicamente. Desta forma, as coberturas orgânicas funcionam como uma “armadilha de oxigénio” que diminui a passagem deste para os resíduos inferiores.

1.3 Camada de base drenante

A acidez dos lixiviados derivados dos minérios pode ser controlada com a aplicação de substâncias que permitem a neutralização dos protões presentes no lixiviado mineral. As substâncias mais utilizadas para realizar esta acção são os óxidos, hidróxidos, silicatos e carbonatos [RAMOS & outros, 2005].

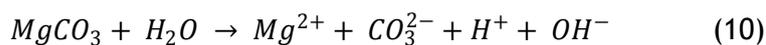
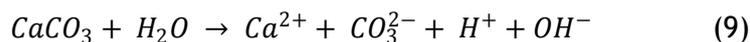
O material drenante mais usado como neutralizador é o calcário. É constituído por carbonato de cálcio ($CaCO_3$) e/ou carbonato de magnésio ($MgCO_3$). Para o calcário se tornar activo como neutralizador é importante que ocorra a sua dissociação [RAMOS & outros, 2005].

O calcário pode apresentar diferentes classificações consoante a sua percentagem de carbonato de magnésio. A tabela seguinte traduz a classificação existente para o calcário.

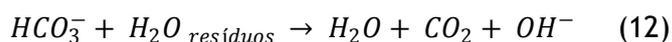
Tabela 4 - Classificação do calcário (adaptado de [ALCARDE, 2005]).

| Quantidade de $MgCO_3$ | Classificação |
|------------------------|---------------|
| <10% | Calcíticos |
| 10 - 25% | Magnesianos |
| > 25% | Dolomíticos |

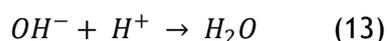
Quando o calcário está em contacto com a água ocorrem as reacções de dissociação seguintes:



Posteriormente, as formas iónicas voltam a reagir com a água presente nos resíduos pelas reacções (11) e (12):



Das reacções (9) e (10) resultam iões hidrogénio (H^+) que permanecem no resíduo mineral. Na presença do ião hidróxido (OH^-) resulta na formação de novas moléculas de água (reacção (13)):



É desta reacção que resulta a neutralização da solução presente no resíduo, e redução da formação de DMA [ALCARDE, 2005].

1.4 Estudo por testes estáticos e testes cinéticos

A realização da avaliação da DMA pode ser realizada com recurso a diferentes testes. Podem utilizar-se testes estáticos ou testes cinéticos.

Os testes estáticos são realizados em laboratório e baseiam-se na avaliação de balanços ácido-base das amostras a analisar. Estes testes exigem um curto espaço de tempo para serem desenvolvidos e o seu custo é relativamente baixo. Contudo, apresentam algumas características que lhes conferem desvantagens: apenas medem a capacidade de produção e consumo de ácido; não têm em conta as diferenças que ocorrem nas taxas de dissolução de minerais geradores de ácido nem as dos seus neutralizadores [LEITE, J., 2010]. Os testes estáticos são ainda de difícil interpretação de resultados e de procedimento complexo [FARFAN & Outros, 2004].

Existem cinco tipos de testes estáticos:

- Balanço ácido-base (ABA) - permite avaliar o potencial de produção de ácido tendo em conta o valor de enxofre total;
- Balanço ácido-base modificado - é semelhante ao balanço ácido-base, mas reflecte-se apenas sobre o enxofre em forma de sulfureto;
- Teste inicial de investigação da Columbia Britânica (BC) - utiliza o mesmo princípio que o teste de balanço ácido-base, mas recorre a um equipamento mais sofisticado (titulador automático) e ocupa mais tempo;
- Razão potencial de produção alcalina: enxofre (APS:S) - utiliza o mesmo princípio que o teste ABA e o teste inicial BC;
- Teste de produção líquida de ácido - recorre ao uso de peróxido de hidrogénio para oxidar os sulfuretos.

Os testes cinéticos tentam simular as reacções de oxidação natural que ocorrem no campo. Quando comparados com os testes estáticos verifica-se que os cinéticos exigem um maior volume de amostra e um longo período de ensaio [FIÚZA & Outros, 2008]. Nos testes cinéticos realiza-se a avaliação da taxa de oxidação de enxofre e a geração de ácido. Permite ainda tomar em conta o efeito da acção das bactérias, e a lixiviação de metais [FARFAN & Outros, 2004].

Os testes cinéticos usufruem da possibilidade de criar informação adicional com algumas análises adicionais como granulometria, mineralogia e de metais. São cinco os testes cinéticos possíveis [FIÚZA & Outros, 2000]:

- Teste da célula húmida - realiza a análise numa caixa com orifícios para entrada e saída de ar;
- Teste de extracção de Soxhlet - simula a erosão geoquímica com o uso de um aparelho de extracção Soxhlet;
- Testes de confirmação de BC - pretende confirmar os resultados do teste estático BC;
- Teste em reactor descontínuo agitado - utiliza-se a amostra suspensa em água e submete-se a agitação contínua de onde se vão removendo pequenas amostras líquidas para análise;
- Testes em coluna - as amostras são colocadas em colunas e programam-se ciclos de molha/seca.

Os testes em coluna são os que melhor representam a realidade de campo e por isso os escolhidos para realizar os ensaios. Os ciclos utilizados podem ser de alguns dias a uma semana ou mais. Quando se realiza o período de molha é importante ter em conta a existência de fenómenos de curto-circuito nas paredes da coluna para que os lixiviados

formados não sejam falseados. A água que se adiciona é recolhida na base e submetida a análise de parâmetros fundamentais para avaliar a cinética de oxidação, produção de sulfatos e também a lixiviação de alguns metais.

Os equipamentos utilizados para os testes de coluna são de fácil adaptação a novas opções que possam ocorrer ao longo dos ensaios.

1.5 Objectivos e estrutura do trabalho

1.5.1 Objectivos

Este trabalho tem como principais objectivos:

1. Testar diferentes materiais para coberturas e camadas drenantes neutralizadoras sustentáveis ecológica e economicamente;
2. Avaliar o consumo de O_2 nas coberturas e analisar as concentrações de O_2 e CO_2 no interior dos resíduos;
3. Avaliar o efeito neutralizador das camadas drenantes;
4. Monitorizar os lixiviados formados em diferentes situações;
5. Analisar a influência dos materiais testados na solubilização de metais.

1.5.2 Organização e estrutura do trabalho

Este trabalho está organizado em seis capítulos. O capítulo 1 compreende uma breve introdução onde são apresentados alguns conceitos fundamentais para conhecer o problema da DMA, bem como alguns dos tratamentos existentes e estudos que podem ser realizados. Ainda são apresentados neste capítulo os objectivos fundamentais do trabalho e a sua organização.

O segundo capítulo apresenta uma visão geral do trabalhos, estudos e ensaios que foram realizados nos últimos anos na esfera da DMA, coberturas e camadas drenantes neutralizadoras.

O capítulo 3 relata os materiais e métodos que foram utilizados ao longo do desenvolvimento do ensaio/experiência.

Os resultados obtidos estão presentes no capítulo 4 que precede o capítulo onde se apresentam as conclusões obtidas no desenvolvimento de todo o ensaio/experiência.

Um último capítulo (capítulo 6) refere algumas propostas possíveis de desenvolver em trabalhos futuros.

2 Estado da Arte

2.1 Perspectiva histórica da investigação do processo

Em 1999 iniciou-se um estudo relativo à eficiência das coberturas orgânicas, levado a cabo por um grupo de investigadores na Universidade Técnica de Atenas [PEPPAS & outros, 2000]. Recorreram ao uso de colunas em PVC com diâmetro de 15 cm com drenagem inferior. A coluna de PVC possuía alguns septos para leitura de valores com recurso a uma seringa e uma bolsa de água de cerca de 3 cm para impedir a entrada de oxigénio pelos septos aquando das leituras.

Foi ainda adicionada uma camada de sílica no fundo das colunas para facilitar a drenagem. Sobre a sílica foram depositados os resíduos ricos em arsenopirite e posteriormente a camada de material orgânico. A quantidade utilizada na primeira coluna foi estimada para que o resíduo e a matéria orgânica representassem a mesma altura. As restantes colunas foram sendo desenhadas com diferentes alturas para a cobertura orgânica, de modo a permitir concluir sobre a influência de alturas diferentes na difusão do oxigénio. Foi ainda analisada uma coluna que ia sofrendo um aumento na camada de cobertura todos os meses para avaliar o efeito do depósito de lamas de esgoto sobre os resíduos mineiros. Como termo de comparação foi também criada uma coluna padrão constituída apenas por resíduo mineiro. Todas as colunas sofreram ciclos de molha/seca. Durante três semanas foram submetidas a chuva que se seguiam de uma semana de seca.

No período de seca eram recolhidas amostras da fase gasosa nos interstícios dos poros e a concentração de oxigénio era monitorizada e guardada numa base de dados mensal. A mistura era analisada por TDR (Time domain reflectometry) e nos lixiviados eram analisados os parâmetros de pH, potencial oxidativo, condutividade, concentração de sulfuretos e iões metálicos. Das amostras líquidas mediram-se ainda as concentrações de iões por recurso à espectrofotometria de absorção atómica, após filtração.

Deste estudo conclui-se que as coberturas orgânicas realmente suprimem a oxidação dos sulfuretos agindo como barreira física e química à difusão do oxigénio. Agem ainda como elemento embelezador das áreas de depósito mineiro permitindo um desenvolvimento de uma camada vegetal. Contudo ficou ainda por demonstrar a eficiência e a vida útil das coberturas orgânicas.

No ano seguinte, um novo estudo foi desenvolvido no Brasil, por Daniel Júnior orientado por Laura Borma [JÚNIOR & BORMA, 2000]. Ao longo do estudo pretendeu-se avaliar a

velocidade de oxidação de materiais potencialmente geradores de DMA. Foram utilizadas colunas de acrílico de 7 cm de diâmetro e usaram dois materiais diferentes de rejeitados mineiros com avaliação de duas coberturas diferentes: cinza derivada da queima de carvão e solo proveniente da exploração de uma mina. A recolha do oxigénio e dióxido de carbono foi feita no topo da coluna tapada e a sua análise foi feita por cromatografia gasosa. Para avaliar a velocidade de oxidação usaram o método de consumo de oxigénio¹.

Como grandes conclusões deste estudo verificou-se que a avaliação de oxigénio consumido deve ter em conta a existência da oxidação do sulfato de ferro e da oxidação da matéria orgânica. A avaliação temporal permite verificar que o método escolhido é muito mais eficaz que outros métodos (métodos de produção de sulfato²), o que faz com que seja uma escolha mais indicada para avaliar o potencial de oxidação.

As duas coberturas escolhidas evidenciaram o consumo de oxigénio e produção de dióxido de carbono, mas com especial destaque para as cinzas que demonstraram maior resistência ao fluxo de oxigénio inicialmente. Com o decorrer do estudo, o solo da mina foi assumindo o papel principal com maior retenção do oxigénio no exterior dos resíduos mineiros.

Mais tarde, Kim e Benson [KIM & BENSON, 2004] publicaram um estudo sobre o contributo das coberturas multicamadas (MLC - Multilayer composite) no transporte advectivo e difusivo do oxigénio. A contribuição dos mecanismos de transporte de oxigénio na cobertura MLC sobre os resíduos de minas foi avaliada numérica e analiticamente. Foram usadas coberturas MLC de solo e geomembrana (constituídas por um polímero fino com espessura entre 1 a 2 mm). Esta funciona como uma primeira barreira ao transporte. Verificou-se que o mecanismo dominante para o transporte de oxigénio pela cobertura MLC seria a difusão gasosa. Nos casos que foram estudados, a difusão gasosa compreendeu 99% do fluxo de oxigénio. Conseguiram ainda verificar que o uso da geomembrana permite obter uma diminuição do fluxo significativo de oxigénio quando comparado com o uso exclusivo de solo. O estudo concluiu ainda que o transporte activo de oxigénio na cobertura MLC ocorre durante cerca de 10 anos, mantendo-se estável após esse período.

Quatro anos depois, um grupo de investigadores [FIÚZA & outros, 2008] desenvolveu um projecto em Portugal para avaliar o uso de coberturas como consumidoras de oxigénio recorrendo à respirometria como método de avaliação. Recorreram ao uso de resíduos provenientes de duas minas portuguesas (Neves-Corvo e Panasqueira) e avaliaram a cinética

¹ O método de consumo de oxigénio baseia-se no decréscimo da concentração de oxigénio no interior de uma câmara existente sobre a amostra reactiva [JÚNIOR & BORMA, 2000].

² O método da produção de sulfato tem por base a produção de sulfato do material reactivo quando exposto a uma atmosfera oxigenada. Para este método é importante conhecer bem as reacções envolvidas e a constituição do material em estudo, pois a estequiometria é a base da avaliação [JÚNIOR & BORMA, 2000].

com recurso a colunas Soxhlet e colunas com ciclos alternados de molha/seca de três dias cada período. O estudo dinâmico foi realizado com os resíduos referidos e cobertura de matéria orgânica de cerca de 3 cm (30 g de matéria orgânica para 150 g de resíduo). O contacto com a água foi de sete dias que resultou na sua drenagem e posterior secagem também por sete dias. O ciclo foi novamente repetido.

No mesmo estudo foram ainda realizados testes piloto em campo com contentores e uma elevada quantidade (200 kg) de material mineiro. Foram usados três contentores: um apenas com resíduos (padrão), o segundo com uma cobertura orgânica (10 kg) sobre os resíduos e o terceiro com uma dupla cobertura (cobertura orgânica sob uma camada de argila).

Verificaram que o pH da coluna com cobertura permanece mais alto que a coluna padrão o que resulta numa atenuação da geração de ácido. Concluem ainda que a cobertura de matéria orgânica retarda a lixiviação, mas não a evita. No caso dos contentores, verificou-se que a lixiviação no contentor de dupla cobertura foi o que produziu menor lixiviação dos minerais constituintes do resíduo em análise. Apesar de ocorrer acidez nos lixiviados dos três contentores, o que possui dupla camada apresentou menor acidez.

Em 2009 é publicado um artigo [ROBINSON-LORA & BRENNAN, 2009] que avalia o uso de conchas de caranguejo como removedor de metais e neutralizador de DMA. Com recurso a Batch-microcosmo³ verificou-se que o pH dos lixiviados subiu de 3,5 para 7,5 em apenas dois dias. O aumento da alcalinidade foi aproximadamente de 37,9 mg de CaCO₃/l por dia e o sulfato reduziu diariamente cerca de 13,6 mg SO₄²⁻/l. Já nos testes em coluna, com apenas 11,2 horas de tempo de retenção verificou-se a subida de pH de 3,5 para os 7,5. Verificou-se ainda que, diariamente, a subida de alcalinidade era de cerca de 50 mg de CaCO₃/l, sem existir nenhum momento de redução ao longo de toda a experiência (125 dias). Verificou-se uma redução nos volumes de metais como Al, Fe e Mn.

Este trabalho possui como grande conclusão a eficiência comprovada das conchas de caranguejo como removedor de metais e bom neutralizador da DMA.

Todos estes trabalhos desenvolvidos vão deixando lacunas na esfera do tema de uso de coberturas consumidoras de oxigénio e camada de base drenante inibidores de acidificação. Por várias razões é importante levar a cabo um estudo que permita encontrar uma cobertura ou conjugação de coberturas que realmente se torne eficaz no consumo de oxigénio e ao mesmo tempo competitiva em termos económicos e viável sustentadamente em comparação com soluções sintéticas. O mesmo deverá ser tido em conta no caso da remediação,

³ Realiza-se a criação de um microclima com recurso ao uso de um meio preparado para avaliar as diferentes amostras. São inseridos os meios em garrafas que são fechadas após colocação da amostra no interior.

recorrendo ao uso de uma camada de base drenante, que reduza significativamente a acidez dos lixiviados.

3 Materiais e métodos

3.1 Caracterização dos resíduos mineiros

Os resíduos em estudo são provenientes da mina de Neves-Corvo. A amostra foi colhida na fase final do processamento de minérios - saída da lavaria, imediatamente anterior ao envio para a barragem de rejeitados.

3.1.1 A mina de Neves-Corvo

É uma mina portuguesa localizada no concelho de Castro Verde, no Baixo Alentejo (figura 2), que se encontra em exploração desde 1987 pela Somincor - Sociedade mineira de Neves-Corvo, S.A. [EPOS, 2013].

A mina fica na faixa piritosa ibérica e em 1977 foi descoberto um depósito de sulfuretos maciços que possuíam fundamentalmente Cobre e Zinco.

Esta exploração mineira desenvolve-se em cinco grandes massas de sulfuretos maciços (figura 3): Neves, Corvo, Graça, Zambujal, Lombador [SOMINCOR, 2013].

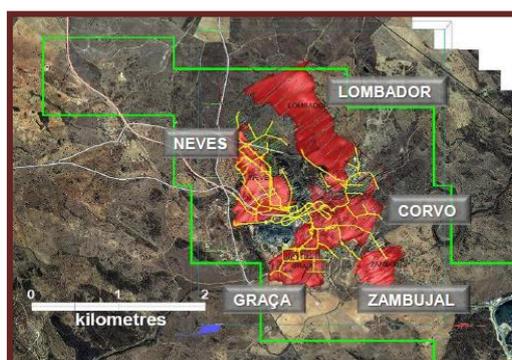


Figura 3 - Massas de sulfuretos maciços da mina de Neves-Corvo [SOMINCOR, 2013].



Figura 2 - Localização da mina de Neves-Corvo [SOMINCOR, 2013].

3.1.2 Ensaios preliminares

Os resíduos foram submetidos a ensaios preliminares de caracterização:

- Ensaio de NAG (Net Acid Generation) para avaliar o potencial de geração de ácido;
- Secagem;
- Porosidade aparente;

d) Composição química.

a) O ensaio de NAG consiste na oxidação forçada dos sulfatos e do ferro presentes no resíduo para conhecer as suas características na drenagem ácida de rochas. À massa de resíduo utilizada foi adicionado peróxido de hidrogénio. Após a efervescência e aquecimento por duas horas o valor de pH foi registado (pH do NAG). Utilizando esse valor, determina-se qual a solução de NaOH a utilizar, com a qual se realiza a titulação até obter um pH final de 4,5 (Anexo 1 - Protocolo V).

b) A amostra de resíduos foi previamente seca em estufa a 105°C durante 24 horas.

c) A determinação da porosidade baseou-se na medição de volumes em proveta de 100 ml, antes e após compactação (Anexo 1 - Protocolo VIII).

A tabela 5 apresenta os valores obtidos para o cálculo da porosidade do resíduo mineiro:

Tabela 5 - Valores obtidos para os volumes necessários ao cálculo da porosidade do resíduo mineiro.

| | Valores obtidos |
|--|-----------------|
| Volume total da amostra seca (ml) | 300 |
| Volume da amostra seca compactada (ml) | 220 |
| Volume de poros (ml) | 80 |

d) A composição em metais pesados foi determinada com recurso a um analisador portátil por fluorescência de raios-X da marca INOV-X (Anexo 1 - Protocolo VII).

Tabela 6 - Valores obtidos na análise de metais por raios-X no minério original.

| Elemento | ppm | +/- | Elemento | ppm | +/- | Não encontrados | |
|----------|-------|------|----------|-----|-----|-----------------|--------|
| | | | | | | Elemento | ppm |
| Fe | > 10% | 1% | Mn | 740 | 149 | Ba | < 2005 |
| Zn | 13192 | 262 | Sb | 717 | 52 | Co | < 1241 |
| Cu | 5723 | 134 | Ag | 90 | 23 | Cr | < 521 |
| As | 5443 | 112 | Rb | 45 | 4 | Ni | < 184 |
| Sn | 4317 | 102 | Se | 42 | 7 | Cd | < 80 |
| Ti | 3544 | 1099 | Sr | 37 | 4 | Hg | < 51 |
| Pb | 2857 | 67 | Zr | 37 | 5 | Mo | < 15 |

3.2 Caracterização do material neutralizador

3.2.1 Calcário

A camada drenante neutralizadora de calcário (figura 4) estava disponível no laboratório, tendo sido recolhido na pedreira da Cimpor, em Souselas, para ser utilizado como neutralizador da DMA e base de comparação com o uso de cascas de marisco.



Figura 4 - Calcário utilizado como camada drenante.

3.2.1.1 Ensaio preliminares

A amostra de calcário foi submetida a algumas análises para a sua caracterização:

- a) Granulometria;
- b) Composição química.

a) A granulometria permite obter a dimensão das partículas constituintes da amostra de material. Esta granulometria foi obtida com recurso a crivos de diferentes dimensões.

b) A composição química do calcário foi obtida no local de recolha.

A tabela 6 apresenta a composição do calcário.

Tabela 7 - Composição química do calcário.

| <i>Elemento</i> | <i>Quantidade</i> |
|-------------------------|-------------------|
| <i>CaCO₃</i> | <i>75 %</i> |
| <i>Argilas</i> | <i>25 %</i> |

3.2.2 Cascas de marisco

As conchas de marisco utilizadas foram recolhidas em quatro marisqueiras de Matosinhos.

3.2.2.1 Ensaio preliminares

A amostra de cascas de marisco foi submetida a algumas análises para a sua caracterização:

- a) Lavagem e secagem;
- b) Fragmentação;
- c) Granulometria;
- d) Porosidade aparente;
- e) Composição química.

a) Após lavagem e remoção de eventuais resíduos de marisco, as cascas foram colocadas em estufa para remoção da água durante 24 horas a 105 °C.

b) As cascas foram fragmentadas grosseiramente através de várias passagens no britador de maxilas. Uma porção deste material foi submetida a moagem de dimensão de 2 mm em moinho de anéis.

c) A porção restante foi submetida a crivagem. Realizou-se a mistura das duas porções de cascas e no final a granulometria das cascas ficou com dimensão inferior a 6,7 mm (figura 5).



Figura 5 - Aspecto das conchas de marisco recolhidas e aspecto da moagem final.

d) A determinação da porosidade baseou-se na medição de volumes em proveta de 100 ml, antes e após compactação (Anexo 1 - Protocolo VIII).

A tabela 8 apresenta os valores obtidos para o cálculo da porosidade das cascas de marisco:

Tabela 8 - Valores obtidos para os volumes necessários ao cálculo da porosidade das cascas de marisco.

| | Valores obtidos |
|--|-----------------|
| Volume total da amostra seca (ml) | 320 |
| Volume da amostra seca compactada (ml) | 285 |
| Volume de poros (ml) | 35 |

e) A composição em metais pesados foi determinada com recurso a um analisador portátil por fluorescência de raios-X da marca INOV-X (Anexo 1 - Protocolo VII). A tabela 9 apresenta os valores obtidos.

Tabela 9 - Valores obtidos na análise de metais por raios-X nas cascas de marisco original.

| Elemento | ppm | +/- | Não encontrados | | | |
|----------|-------|-----|-----------------|----------|----------|------|
| | | | Elemento | ppm | Elemento | ppm |
| Ca | > 10% | 5% | P | < 279189 | Cd | < 55 |
| Fe | 2376 | 93% | S | < 38723 | Co | < 54 |
| Sr | 1255 | 19 | Cl | < 13286 | Ag | < 47 |
| Ti | 837 | 241 | K | < 7013 | Cu | < 30 |
| Mn | 60 | 19 | I | < 4415 | Zr | < 13 |
| Ni | 48 | 15 | Ba | < 121 | Pb | < 12 |
| As | 21 | 3 | Sb | < 99 | Hg | < 11 |
| Zn | 15 | 5 | Sn | < 94 | Mo | < 11 |
| | | | Cr | < 71 | Rb | < 5 |
| | | | | | Se | < 4 |

3.3 Caracterização da cobertura de composto

O composto utilizado como cobertura consumidora de oxigénio foi obtido na ETAR de Parada. Do tratamento secundário resultam lamas que após centrifugação são misturadas com casca de pinheiro. Deste modo, forma-se um composto bastante utilizado para fins agrícolas e rico em matéria orgânica bem estabilizada e micronutrientes. Tem uma acção reformadora sob a actividade microbiológica do solo. Com base na experiência da ETAR verificou-se que o composto aumenta significativamente a retenção de água nos solos [MAIADIGITAL, 2013].

3.3.1.1 Ensaios preliminares

A amostra de composto foi submetida a algumas análises para a sua caracterização:

- a) Humidade;
- b) Porosidade aparente;
- c) Composição química.

a) O composto orgânico foi o único material submetido a uma análise de humidade. Pesou-se uma amostra de composto e colocou-se em estufa a 65 °C durante 72 horas. Após a secagem voltou a realizar-se a pesagem da amostra e realizou-se o cálculo da humidade do composto (Anexo 1 - Protocolo IX).

Os valores obtidos para o cálculo da humidade estão presentes na tabela 10:

Tabela 10. - Valores obtidos para o cálculo da humidade do composto.

| | Valores obtidos |
|----------------------------|-----------------|
| Peso da amostra (g) | 40,25 |
| Temperatura da estufa (°C) | 65 |
| Tempo de secagem (dias) | 3 |
| Peso do gobelé (g) | 107,6 |
| Peso total (g) | 147,85 |
| Peso pós secagem (g) | 125,25 |
| Peso da amostra seca (g) | 17,65 |

b) A determinação da porosidade baseou-se na medição de volumes em proveta de 100 ml, antes e após compactação (Anexo 1 - Protocolo VIII).

A tabela 11 apresenta os valores obtidos para o cálculo da porosidade do composto:

Tabela 11 - Valores obtidos para os volumes necessários ao cálculo da porosidade do composto.

| | Valores obtidos |
|--|-----------------|
| Volume total da amostra seca (ml) | 150 |
| Volume da amostra seca compactada (ml) | 75 |
| Volume de poros (ml) | 75 |

c) A composição em metais pesados foi determinada com recurso a um analisador portátil por fluorescência de raios-X da marca INOV-X (Anexo 1 - Protocolo VII). Os resultados estão presentes na tabela 12.

Tabela 12 - Valores obtidos na análise de metais por raios-X no composto original.

| Elemento | ppm | +/- | Elemento | ppm | +/- | Não encontrados | | | |
|----------|-------|------|----------|-----|-----|-----------------|---------|----------|------|
| | | | | | | Elemento | ppm | Elemento | ppm |
| Ca | 16363 | 355 | Mn | 173 | 7 | P | < 22782 | Cr | < 33 |
| S | 7730 | 438 | Zr | 148 | 10 | Cl | < 2190 | Cd | < 30 |
| Fe | 5185 | 1623 | Cu | 105 | 3 | I | < 304 | Ag | < 26 |
| K | 3115 | 65 | Sr | 77 | 1 | Ba | < 67 | Ni | < 22 |
| Ti | 1040 | 10 | Mo | 30 | 2 | Sb | < 47 | Hg | < 6 |
| Zn | 496 | 85 | Pb | 29 | 3 | Sn | < 46 | As | < 5 |
| | | | Rb | 20 | 2 | Co | < 46 | Se | < 2 |

3.4 Avaliação dos períodos de molha/seca

Da análise de alguns trabalhos anteriores verificou-se que o período de molha e seca dos ensaios/experiências poderia variar substancialmente. Por isso era importante que se assegurasse uma correspondência com a realidade do país em análise (escolha do tempo de molha) e que o período de seca permitisse realmente alguma secagem do resíduo ou a percolação quase completa do volume de água utilizado.

Deste modo, e tendo em conta que o prazo disponível para a experiência seria de cerca de quatro meses, optou-se por ter três dias consecutivos de molha seguidos de seis dias de seca.

Para garantir a obtenção da estabilidade de valores das experiências/ensaios foram escolhidos quatro ciclos de molha/seca para cada coluna. No total, cada coluna seria avaliada durante 36 dias. Este período de ensaio pode ser alterado mediante a estabilidade dos parâmetros avaliados.

3.4.1 Cálculo da quantidade de “chuva” a utilizar

Segundo dados recolhidos [PORDATA, 2013] verificou-se que no ano de 2012 a precipitação em Portugal foi de aproximadamente 1000 mm. Com base neste valor algumas considerações foram feitas:

- Num ano de 365 dias ocorre a precipitação de 1000 mm;
- Se chovesse todos os dias teríamos uma precipitação de 3 mm/dia;

$$\frac{1000 \text{ mm}}{\text{ano}} * \frac{1 \text{ ano}}{365 \text{ dia}} \cong 3 \text{ mm/dia}$$

Adaptando à experiência/ensaio:

- Teríamos um ano em 36 dias;
- Em 36 dias, 12 são de precipitação;
- As colunas possuem um diâmetro de aproximadamente 4 cm (área transversal da coluna de cerca de 13 cm²).

Recorrendo a alguns cálculos:

$$12 \text{ dias} * \frac{3 \text{ mm}}{\text{dia}} = 36 \text{ mm} = 3,6 \text{ cm}$$

$$pp_{\text{diária}} * A_{\text{transv}} = 3,6 \text{ cm} * 13 \text{ cm}^2 \cong 47 \text{ cm}^3$$

A precipitação necessária para realizar a experiência/ensaio seria de cerca de 47 cm³ (47 ml). Para evitar eventuais erros de leitura na medição do volume, o mesmo foi arredondado para 50 ml. Contudo após o primeiro dia de molha verificou-se que seria muito difícil conseguir obter lixiviado num curto espaço de tempo e eventualmente os três dias de molha não permitiriam a completa percolação da água na totalidade dos resíduos. Assim, partir do segundo dia de molha da primeira fase de ensaio passou-se a usar o volume de 60 ml nos restantes ciclos de molha/seca.

Ao refazer os cálculos anteriores obtém-se uma precipitação anual de cerca de 1400 mm. Segundo a pesquisa referida (Pordata) verificou-se que este valor não é totalmente irreal para o nosso país. Em 2010 os valores verificados foram muito próximos dos 1400 mm anuais.

3.5 Escolha dos parâmetros a avaliar no ensaio

3.5.1 Avaliação da DMA

A avaliação de DMA é realizada através dos lixiviados formados na evolução natural do processo de molha/seca dos ciclos de cada coluna.

Um dos parâmetros essenciais para avaliar a ocorrência de DMA é a análise do pH. É com base na variação dele que podemos avaliar a sua ocorrência e que necessidade e técnicas deverão ser aplicadas para intervir e diminuir este efeito.

A presença de iões no resíduo mineiro é analisada através do parâmetro de salinidade e acabam por interferir também na condutividade. A condutividade é um parâmetro importante pois permite avaliar a condução de electricidade no lixiviado formado. A temperatura é também um elemento a ter em conta na avaliação deste parâmetro, pois a sua alteração provoca grandes alterações no valor da condutividade. O objectivo é que este parâmetro não varie muito e se mantenha o mais baixo possível. Se assim ocorrer significa que a quantidade de iões é reduzida o que se traduz numa menor capacidade de gerar ácido.

Por último, é importante avaliar a quantidade de sólidos dissolvidos presentes nos lixiviados. A gama de valores desejados é que seja a mais baixa possível. Desta forma em caso de ocorrer infiltração ou diluição em massas de água a sua contaminação será menor.

3.5.2 Avaliação das coberturas e camadas drenantes

Quando estudamos o uso de coberturas, o parâmetro mais importante a avaliar é a capacidade do material usado para capturar oxigénio evitando que este penetre no resíduo e reaja formando compostos ácidos. Assim, o importante é que as coberturas reduzam a concentração de O₂ no interior do resíduo.

Em consequência da evolução natural das reacções referidas ocorre a formação de CO₂. Assim, é também importante que ocorra a sua monitorização para poder realizar o controlo da taxa de formação e criar medidas de combate ao seu efeito no ambiente.

3.6 Equipamentos utilizados

3.6.1 Avaliação dos lixiviados

Para avaliar os lixiviados foram necessários dois equipamentos distintos: o condutivímetro e o leitor de pH.

O condutivímetro utilizado permite realizar a leitura simultânea da condutividade, da salinidade, da temperatura e dos sólidos dissolvidos totais (SDT)¹. A utilização do equipamento foi realizada mediante o procedimento apresentado em anexo (Anexo 1 -

¹ Em inglês TDS - Total dissolved solids.

Protocolos II, III e IV). A figura 6 permite visualizar o equipamento utilizado e a sonda disponível para obtenção dos valores dos parâmetros analisados.



Figura 6 - Condutivímetro e sonda de análise com características de leitura (adaptado de: https://us.vwr.com/store/catalog/product.jsp?product_id=4789460).

O leitor de pH mede o pH e também a temperatura. O equipamento foi utilizado seguindo a metodologia referida em anexo (Anexo 1 - Procedimento I). A figura 7 apresenta o equipamento utilizado bem como as características fundamentais para avaliação dos valores lidos.



Figura 7 - Leitor de pH com sonda de leitura e valores de referência para as leituras (adaptado de: <http://www.inolab.de/en/technical-data.html>).

3.6.2 Avaliação dos resíduos

A análise dos valores de O₂ e CO₂ nos resíduos envolve um equipamento muito sensível e exige elevados cuidados.

O equipamento usado foi o analisador Rapidox 3100A que mede de forma expedita concentração em O₂ e CO₂ na fase gasosa dos poros dos resíduos. A sua utilização foi realizada com muito cuidado seguindo o procedimento estabelecido em anexo (Anexo 1 - Procedimento VI). A figura 8 apresenta o equipamento Rapidox 3100A e algumas das suas características de leitura².

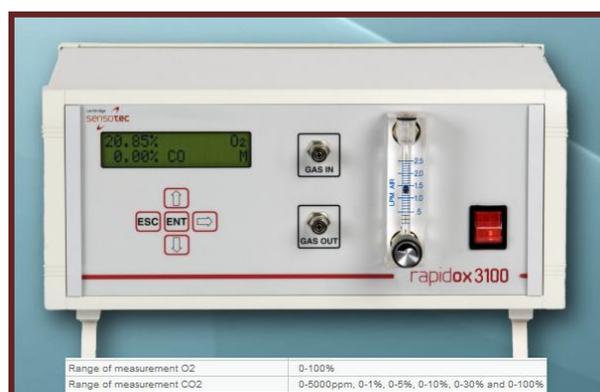


Figura 8 - Rapidox 3100A e características das leituras (adaptado de: http://www.cambridge-sensotec.co.uk/p-Rapidox_3100EA_Dual_Gas/Specification#tabs).

Na utilização do analisador é importante que não ocorra a introdução de humidade no sensor. Como a maioria das análises é realizada com o resíduo húmido foi necessário colocar na captação do ar uma coluna de drierite que tem a capacidade de extrair a humidade da corrente de ar.



Figura 9 - Coluna de drierite e filtro membrana para evitar o arrastamento de partículas.

² Durante o ensaio a gama escolhida para leitura dos valores de CO₂ foi de 0 a 5%. Contudo em alguns casos este valor pode ter sido ultrapassado, mas não se alteraram as especificações iniciais para não tornar inválidas leituras já realizadas.

No manual de instruções do equipamento é referida a necessidade de colocar um filtro de partículas para que o leitor de CO₂ não sofra alteração de leituras com a contaminação. Por esse motivo foi colocada antes da coluna de drierite uma membrana esterilizada para captar as partículas mais finas que pudessem circular no ar captado (ver figura 9).

Para realizar a captura do ar optou-se pelo uso de uma seringa (figura 10) que se inseria num septo no topo da tubagem que se encontrava no interior dos resíduos.

Era importante que a recolha de ar dos resíduos se realizasse no interior deste (poros). Para que se mantivesse a tubagem fixa e sem alterações bruscas no interior recorreu-se ao uso de uma caneta BIC³ que apresentava duas entradas de ar (devidamente protegidas com rede metálica para evitar a entrada de resíduos e entupimento).



Figura 10 - Seringa utilizada na recolha de ar.



Figura 11 - “Tubagem” utilizada para captação de ar no interior dos resíduos.

Regularmente era necessário verificar a colmatção da membrana filtradora, o entupimento da seringa e realizar a regeneração da drierite por secagem.

³ A carga e tampas foram removidas e usada apenas a parte rija da caneta.

3.7 Montagem das colunas para os testes cinéticos

Na montagem das colunas para ensaio foi importante ter em conta dois sistemas de recolha de amostra. Um que recolhia a fase gasosa e outro que recolhia a fase líquida.

O sistema de recolha da fase gasosa utilizou os equipamentos apresentados nas figuras 8 a 11. Inicialmente era colocado na coluna cerca de 5 cm de altura do resíduo mineiro, posteriormente colocava-se a tubagem rígida (figura 11), de forma central, que se encontrava ligada na ponta superior a um tubo de plástico flexível. Seguidamente o restante volume de resíduo mineiro era colocado no interior da coluna até finalizar a amostra. No topo da tubagem flexível encontrava-se um septo que permitia a entrada da seringa (figura 10) para recolha da fase gasosa nos interstícios dos poros. A coluna era tapada com a respectiva tampa, mas com saída da tubagem flexível. No caso das colunas com camada drenante, este material era colocado totalmente antes da colocação do volume de resíduo mineiro. No caso das coberturas, eram adicionadas às colunas após total colocação do resíduo mineiro. Em todas as colunas, a tomada de ar intersticial da amostra era realizada a cerca de 5 cm de altura dos resíduos mineiros, mas a altura total variava com a existência ou não de camada drenante.

O sistema de recolha da fase líquida foi montado com recurso ao uso de um gobelé de vidro colocado na base da coluna. A introdução da água destilada realizava-se pelo topo da coluna (com retirada momentânea da tampa da coluna) e era recolhida na sua base. Durante a colocação dos materiais de cada coluna foi tido em conta o cuidado de não criar espaços entre os materiais e as paredes da coluna para não ocorrer efeitos de parede (caminhos preferenciais para o movimento da água).

A figura 12 representa esquematicamente os sistemas criados na coluna para a recolha de amostras na fase gasosa e fase líquida.

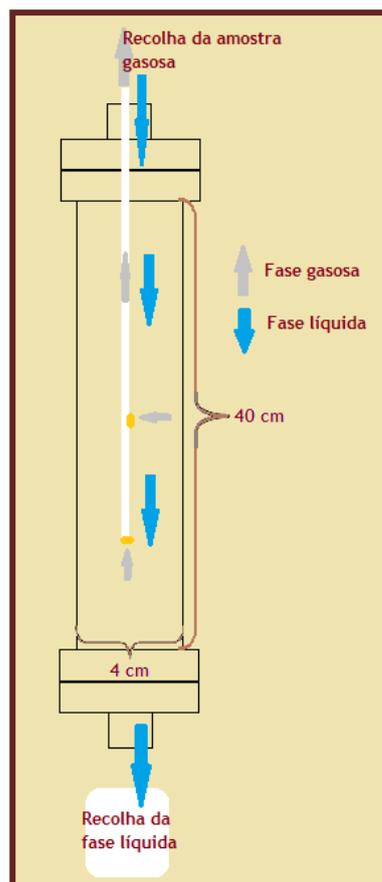


Figura 12 - Esquema representativo da coluna com os respectivos sistemas de recolha de amostras gasosa e líquida.

3.8 Preparação das colunas

A preparação das colunas teve como objectivos fundamentais a diminuição da DMA e na ocorrência desta a sua remediação. Assim, era importante obter uma camada capaz de impedir a penetração do O_2 para o interior do resíduo evitando ou atrasando o início de reacções geradoras de ácido. Contudo, de ante-mão sabia-se que seria impossível evitar a total penetração. Era então fundamental recorrer a soluções que permitissem a neutralização da DMA e a remediação da eventual poluição.

À disposição para o ensaio existiam duas colunas de acrílico com 4 cm de diâmetro e cerca de 40 cm de altura.

Para obter comparação com os materiais de cobertura e camada drenante escolhidos realizou-se a montagem de uma coluna padrão (coluna 1), onde foi usado exclusivamente o resíduo mineiro na quantidade necessária para permitir que fosse reprodutível em todas as colunas, tendo sempre em conta que a coluna pudesse suportar mais materiais e ainda

manter volume livre para reter a água de molha sem perda. Assim, o volume usado de resíduo mineiro em todas as colunas foi de 300 ml, ocupando cerca de 20 cm da coluna.

Nesta coluna não existia qualquer elemento captador de O_2 nem alterador de pH dos lixiviados formados.



Figura 13 - Coluna 1 (padrão apenas com resíduos mineiros).

Uma segunda coluna montada, em simultâneo com a coluna 1, usou o calcário como camada drenante e o volume referido do resíduo. O volume de calcário preencheu cerca de 8 cm da coluna usando um volume aproximado de 100 ml. O objectivo era diminuir o valor de pH do lixiviado formado, neutralizando a DMA.

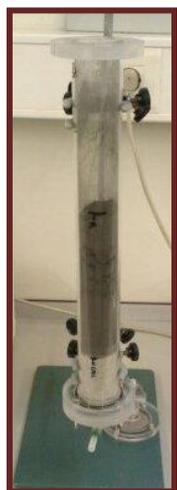


Figura 14 - Coluna 2 (resíduo mineiro e camada drenante de calcário).

Numa segunda fase montou-se nova série de duas colunas. Desta vez com recurso ao uso do composto. A coluna 3 foi montada com o mesmo volume de resíduos, mas com maior quantidade de composto pois este é muito leve e bastante poroso. Quando em contacto com a água de molha ocorreria diminuição do seu volume e não teríamos a medida de referência anterior. Assim, a relação do uso de composto foi de 2:1. Ou seja, 300 ml de resíduo e 150 ml de composto a cobrir. Quando colocados na coluna e ainda sem molha a altura do composto foi de 11 cm.



Figura 15 - Coluna 3 (cobertura de composto sobre resíduo mineiro).

A coluna 4 foi montada com a mesma quantidade de resíduo e composto usado na coluna 3. Contudo a sua disposição foi diferente. Realizou-se a mistura do resíduo e do composto no exterior tendo a mistura sido colocada posteriormente na coluna. A altura obtida por esta mistura na coluna foi de 31 cm.



Figura 16 - Coluna 4 (mistura de composto e resíduo mineiro).

As colunas 3 e 4 foram idealizadas com o objectivo de reduzir a penetração do oxigénio no resíduo mineiro. Os ensaios com estas colunas decorreram em simultâneo e por se ter obtido estabilidade dos parâmetros analisados bastante cedo, o período de molha/seca decorreu apenas em dois ciclos.

As colunas 5 e 6 foram analisadas em simultâneo numa terceira fase. Em ambas foram colocadas as cascas de marisco, mas em posições diferentes. Na coluna 5 as cascas foram colocadas como cobertura para avaliar a capacidade de retenção de O_2 e água e conseqüente redução da sua penetração no resíduo.



Figura 17 - Coluna 5 (cobertura de cascas de marisco sobre os resíduos mineiros).

Na coluna 6 as cascas ocuparam a posição oposta à da coluna 5. As cascas de marisco foram colocadas como camada drenante na base da coluna de modo a verificar a capacidade das cascas para reduzir o efeito da DMA.



Figura 18 - Coluna 6 (resíduos mineiros sobre cascas de marisco como camada drenante).

Nas duas colunas usaram-se 100 ml de cascas que no interior das colunas ocuparam cerca de 8 cm.

A figura 19 pretende representar a montagem de todas as colunas analisadas e a estrutura de análise que foi realizada.

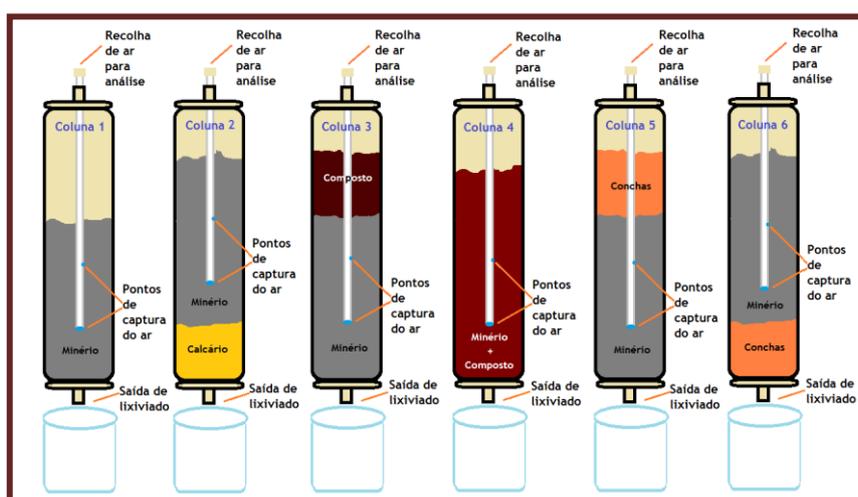


Figura 19. - Esquema de montagem e estrutura de cada coluna de ensaio.

A tabela 13 permite resumir a disposição das colunas quanto ao material e período de desenvolvimento:

Tabela 13 - Resumo da disposição das colunas em termos de período de desenvolvimento e material utilizado.

| | | <i>Cobertura</i> | <i>Camada drenante</i> | <i>Interior</i> | <i>Volume total ocupado</i> |
|----------------|----------|-------------------|------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|
| Grupo 1 | Coluna 1 | -- | -- | Resíduo mineiro | 250 cm ³ |
| | Coluna 2 | -- | Calcário | Resíduo mineiro | 350 cm ³ |
| Grupo 2 | Coluna 3 | Composto | -- | Resíduo mineiro | 390 cm ³ |
| | Coluna 4 | -- | -- | Mistura de composto e resíduo mineiro | 390 cm ³ |
| Grupo 3 | Coluna 5 | Cascas de marisco | -- | Resíduo mineiro | 350 cm ³ |
| | Coluna 6 | -- | Cascas de marisco | Resíduo mineiro | 350 cm ³ |

3.9 Lixiviados

Cada coluna possuía um gobelé para recolha do lixiviado formado ao longo da escorrência da “chuva” do período de molha. No fim de cada ciclo de molha/seca este lixiviado foi recolhido para um frasco de vidro devidamente identificado e fechado. No início de um novo ciclo, o gobelé estava devidamente limpo e vazio para recolher novo lixiviado.

As análises dos parâmetros referentes aos lixiviados foram realizadas diariamente no lixiviado recolhido no gobelé. No fim de cada ciclo molha/seca o lixiviado era também avaliado no frasco antes e depois da mistura do novo lixiviado formado.

4 Resultados

4.1 Determinação da capacidade geradora de ácido (NAG)

A determinação da capacidade líquida de gerar ácido foi o parâmetro decisivo para confirmar a utilização do resíduo para as experiências/ensaios. Assim, com base no protocolo realizou-se o cálculo de NAG (Anexo I - Protocolo V).

Utilizando a equação presente no protocolo obteve-se:

$$NAG = 49 * V * \frac{M}{W} = 49 * 2,5 * \frac{0,10}{2,53} = 4,84 \text{ kg } H_2SO_4/\text{ton de resíduo}$$

Pelo valor encontrado verifica-se que os resíduos escolhidos são classificados como material moderadamente gerador de ácido.

4.2 Porosidade dos materiais

4.2.1 Resíduo mineiro

Recorrendo à equação (2) do Anexo 1 - Protocolo VIII e à tabela 5, a porosidade do resíduo mineiro é:

$$Porosidade = \frac{V_p}{V_t} * 100 \leftrightarrow Porosidade = \frac{80}{300} * 100 \leftrightarrow Porosidade = 26,67\%$$

4.2.2 Cascas de marisco

Recorrendo à equação (2) do Anexo 1 - Protocolo VIII e à tabela 8, a porosidade das cascas de marisco é:

$$Porosidade = \frac{V_p}{V_t} * 100 \leftrightarrow Porosidade = \frac{35}{320} * 100 \leftrightarrow Porosidade = 10,94\%$$

4.2.3 Composto

Recorrendo à equação (2) do Anexo 1 - Protocolo VIII e à tabela 11, a porosidade do composto de ETAR é:

$$Porosidade = \frac{V_p}{V_t} * 100 \leftrightarrow Porosidade = \frac{75}{150} * 100 \leftrightarrow Porosidade = 50\%$$

4.2.4 Mistura de composto com resíduo

A tabela 14 apresenta os valores obtidos para o cálculo da porosidade da mistura de resíduo mineiro e composto:

Tabela 14 - Valores obtidos para os volumes necessários ao cálculo da porosidade da mistura de resíduo mineiro e composto.

| | Valores obtidos |
|--|-----------------|
| Volume total da amostra seca (ml) | 400 |
| Volume da amostra seca compactada (ml) | 300 |
| Volume de poros (ml) | 100 |

Recorrendo à equação (2) do Anexo 1 - Protocolo VIII, a porosidade da mistura de resíduo mineiro e composto é:

$$Porosidade = \frac{V_p}{V_t} * 100 \leftrightarrow Porosidade = \frac{100}{400} * 100 \leftrightarrow Porosidade = 25\%$$

4.3 Humidade do composto

Recorrendo à equação (4) do Anexo 1 - Protocolo IX e tabela 10 realiza-se o cálculo da humidade do composto.

$$h = \frac{P_{am} - P_{seco}}{P_{seco}} * 100 \leftrightarrow h = \frac{40,25 - 17,65}{40,25} * 100 \leftrightarrow h = 56,15\%$$

4.4 Concentração de O₂ e CO₂ - fase gasosa

4.4.1 Conjunto de colunas

O conjunto de colunas apresenta uma distribuição de oxigénio que se representa no gráfico 1:

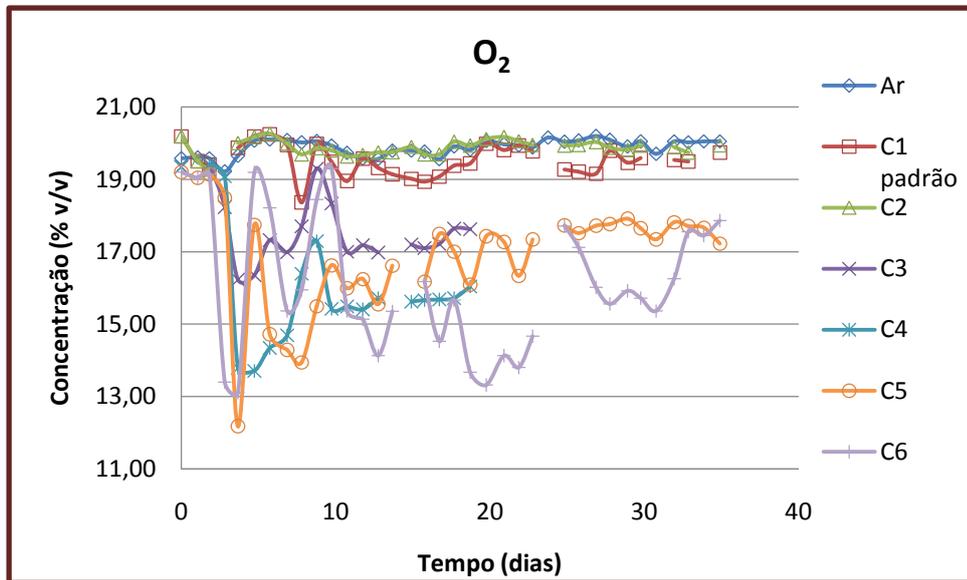


Gráfico 1 - Evolução temporal do O_2 no conjunto de colunas de ensaio.

Pelo gráfico verifica-se que, no primeiro ciclo de molha/seca, os valores registados para o oxigénio no interior dos resíduos mineiros sofrem grandes flutuações em todas as colunas analisadas.

No fim do primeiro ciclo, essas flutuações tendem a diminuir e em algumas colunas o valor registado tende para a estabilidade. Salienta-se desta referência a coluna 6 (camada drenante de cascas de marisco) que ao longo de todo o ensaio se mantém com valores flutuantes. Contudo é a coluna que regista menor valor de oxigénio no interior da coluna praticamente durante todo o ensaio.

Na tabela 15 estão apresentados alguns valores obtidos na diferença entre o valor de oxigénio de cada coluna e o ar ambiente registado, salientando-se apenas os valores máximos, os valores mínimos e as médias registadas dessa diferença.

Tabela 15 - Valores obtidos na diferença entre o oxigénio do ar ambiente e as colunas de ensaio: valores mínimos, máximos e média das diferenças registadas.

| | C1 padrão | C2 | C3 | C4 | C5 | C6 |
|---|--------------------|-------|------|------|------|------|
| Diferença máxima registada (%) | 1,66 | 0,33 | 3,72 | 6,36 | 7,47 | 6,74 |
| Diferença mínima registada (%) | -0,61 ¹ | -0,61 | 0,17 | 0,13 | 0,38 | 0,38 |
| Média das diferenças dos valores registados (%) | 0,37 | 0,01 | 2,15 | 3,73 | 2,97 | 3,73 |

A formação de dióxido de carbono ao longo do ensaio nas seis colunas está presente no gráfico 2²:

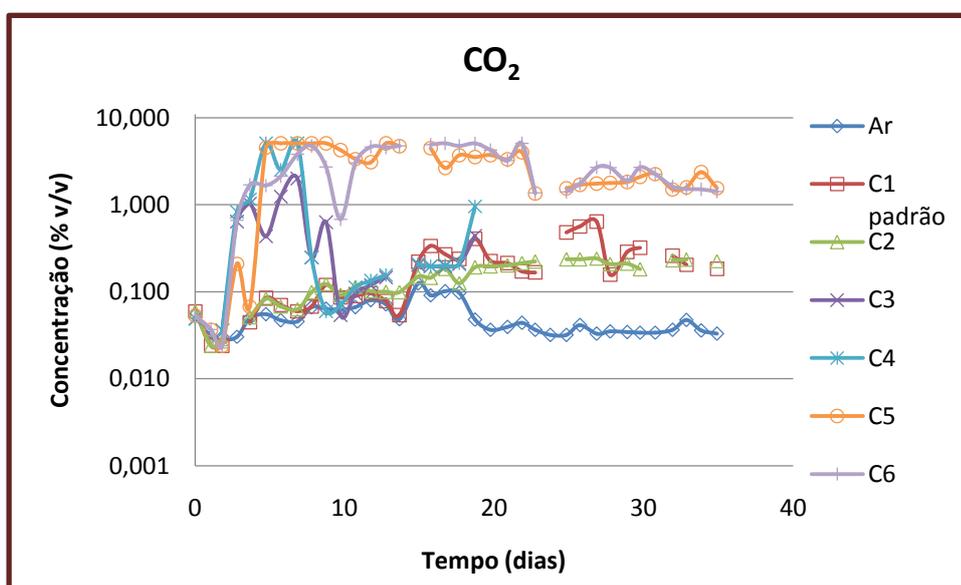


Gráfico 2 - Evolução temporal do CO₂ no conjunto de colunas de ensaio.

Assim como no oxigénio, verifica-se que os valores de dióxido de carbono nas seis colunas sofrem de grande flutuação durante o primeiro ciclo de molha/seca. Posteriormente, os valores têm tendência para a estabilidade nos restantes ciclos.

Salientam-se as colunas 5 e 6 como as mais geradoras de dióxido de carbono.

Na tabela 16 está presente a diferença entre os valores de CO₂ registados nas colunas e no ar ambiente, novamente, são salientados os valores máximos, mínimos e a média registados para cada coluna.

¹ O valor apresenta-se negativo porque se verificou valor no interior das colunas superior ao ar ambiente.

² Apresentam-se os valores em escala logarítmica para melhor visualização dos valores registados.

Tabela 16 - Valores obtidos na diferença entre o dióxido de carbono do ar ambiente e as colunas de ensaio: valores mínimos, máximos e média das diferenças registadas.

| | C1 padrão | C2 | C3 | C4 | C5 | C6 |
|---|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Diferença máxima registada (%) | 0,610 | 1,964 | 3,720 | 5,054 | 5,054 | 5,056 |
| Diferença mínima registada (%) | 0,001 | 0,005 | 0,170 | 0,004 | 0,001 | 0,001 |
| Média das diferenças dos valores registados (%) | 0,145 | 0,345 | 2,150 | 0,854 | 2,701 | 2,650 |

4.4.2 Colunas do grupo 1

O grupo 1 é constituído pelas colunas 1 padrão com resíduos mineiros que funcionará como ensaio padrão para as restantes colunas e coluna 2 com camada drenante de calcário, ensaiadas no primeiro intervalo de tempo da experiência. Decorreu entre o dia 21 de Fevereiro e 28 de Março de 2013 e foi submetido a quatro ciclos de molha/seca com duração de 3 e 6 dias, respectivamente.

O gráfico 3 apresenta a distribuição de valores obtidos pelas colunas 1 e 2 em termos de oxigénio no interior do resíduo mineiro comparado com os valores de ar ambiente.

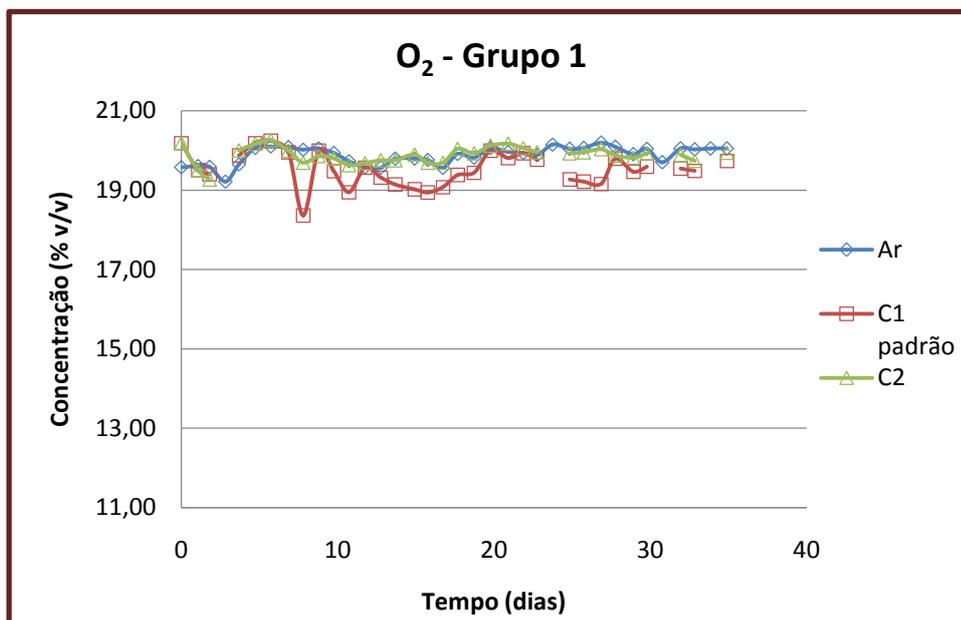


Gráfico 3 - Evolução temporal do O₂ no interior do resíduo mineiro das colunas pertencentes ao grupo 1 comparados com o ar ambiente.

Verifica-se que a distribuição da coluna 1 padrão regista valores próximos do ar ambiente durante o primeiro ciclo de molha/seca, mas após esse ciclo ocorrem alterações nos valores sendo inferiores aos do ar ambiente.

A coluna 2 assume valores de oxigénio bastante próximos dos registados no ar ambiente.

No que respeita ao dióxido de carbono vemos no gráfico 4 os valores obtidos para o mesmo conjunto de colunas do grupo 1.

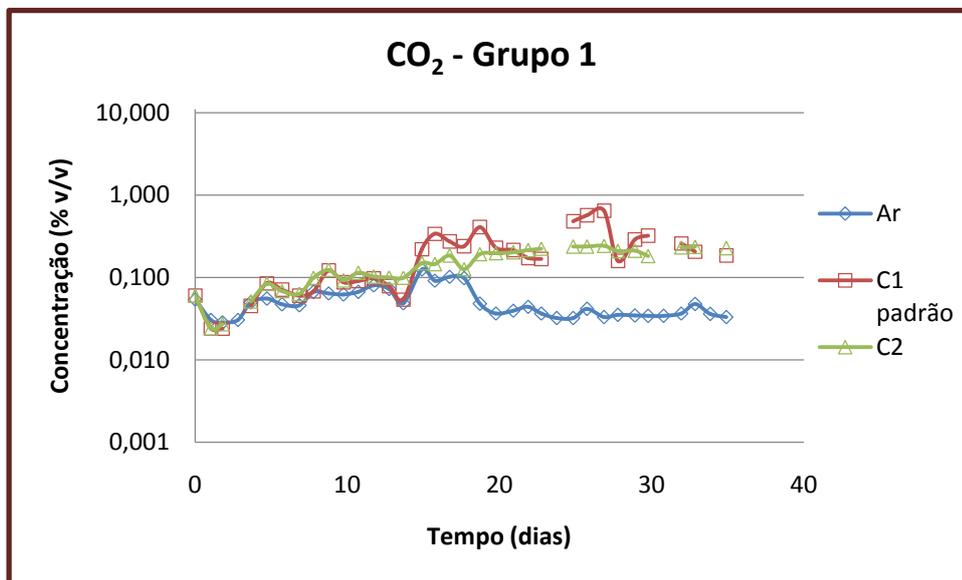


Gráfico 4 - Evolução temporal do CO₂ no interior do resíduo mineiro das colunas pertencentes ao grupo 1 comparados com o ar ambiente.

Analisando o gráfico de dióxido de carbono no interior dos resíduos mineiros do grupo 1, verifica-se que os valores de produção de CO₂ mantêm-se muito perto dos registados no ar ambiente durante o primeiro ciclo de molha/seca. Contudo, a meio do segundo ciclo esta realidade é alterada e passam a ser registados valores superiores de CO₂ nas duas colunas analisadas. A coluna 1 atinge valores superiores aos registados na coluna 2, sendo esta mais estável no seu comportamento.

4.4.3 Colunas do grupo 2

O grupo 2 é constituído pelas colunas 3 com cobertura de composto e coluna 4 com mistura de composto e resíduo mineiro, ensaiadas no segundo intervalo de tempo da experiência. Decorreu entre o dia 5 de Abril e 23 de Abril de 2013 e foi submetido a dois ciclos³ de molha/seca com duração de 3 e 6 dias, respectivamente.

³ Apenas se realizaram dois ciclos de molha/seca porque na altura os valores sugeriam estabilidade de parâmetros e existia o receio de poder existir microrganismos nocivos para continuar a lidar em laboratório por um período mais extenso.

O gráfico seguinte apresenta a evolução temporal do oxigénio no interior do resíduo mineiro nas colunas 3 e 4 comparando os valores com os registados no ar ambiente.

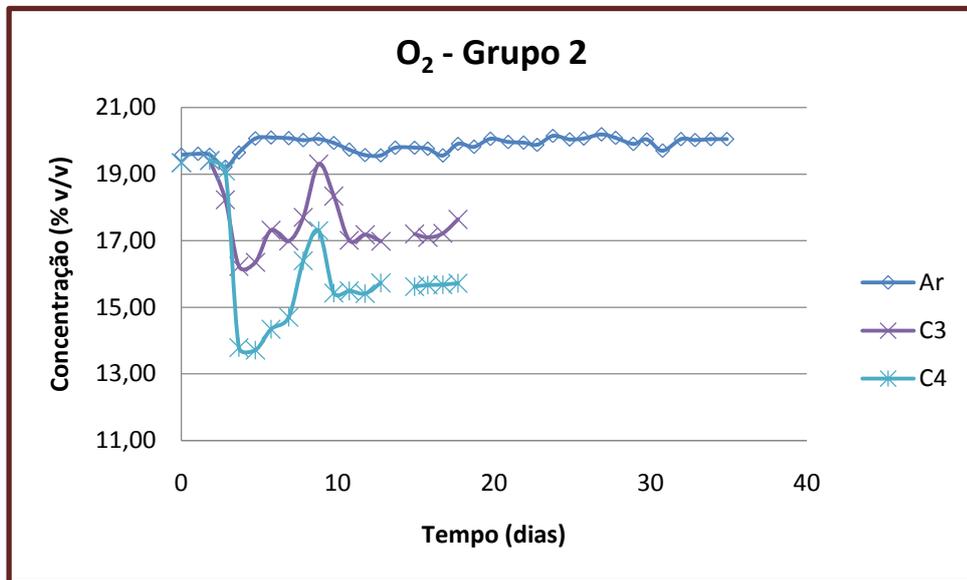


Gráfico 5 - Evolução temporal do O₂ no interior do resíduo mineiro das colunas pertencentes ao grupo 2 comparados com o ar ambiente.

Verifica-se um total descolamento dos valores de oxigénio das colunas em relação ao ar ambiente. Quase em simultâneo, as duas colunas apresentam uma diminuição de oxigénio no interior de forma acentuada.

A coluna 3 sofre uma redução acentuada, mas volta a subir a concentração de oxigénio no interior no final do primeiro ciclo até um valor próximo do registado no ar ambiente. O valor posteriormente volta a reduzir e permanece mais estável perto dos 17% até ao final do segundo ciclo.

A coluna 4 apresenta um comportamento muito semelhante ao verificado na coluna 3, mas o valor de redução é superior, a estabilidade que apresenta no segundo ciclo de molha/seca ronda os 15,5%.

A avaliação dos valores de CO₂ das colunas do grupo 2 está presente no gráfico 6:

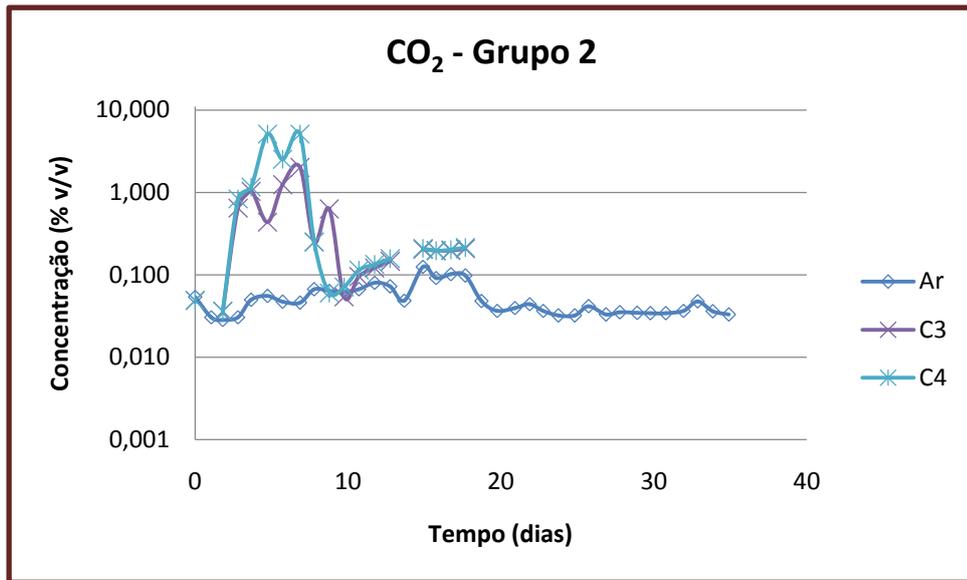


Gráfico 6 - Evolução temporal do CO_2 no interior do resíduo mineiro das colunas pertencentes ao grupo 2 comparados com o ar ambiente.

O CO_2 das colunas, assim como o O_2 , sofre um descolamento após o início do ensaio. Os valores sobem muito durante o primeiro ciclo de molha/seca, mas reduzem na mesma proporção para um valor próximo do registado no ar ambiente. No segundo ciclo de molha/seca os valores sobem ligeiramente, mas ficam estáveis perto dos valores registados no ar ambiente. Nas duas colunas os valores obtidos são muito próximos.

4.4.4 Colunas do grupo 3

O grupo 3 é constituído pelas colunas 5 com cobertura de cascas de marisco e coluna 6 com camada drenante de cascas de marisco, ensaiadas no terceiro intervalo de tempo da experiência. Decorreu entre o dia 2 de Maio e 6 de Junho de 2013 e foi submetido a quatro ciclos de molha/seca com duração de 3 e 6 dias, respectivamente.

Os valores de oxigénio no interior registados ao longo do período de avaliação estão apresentados no gráfico 7:

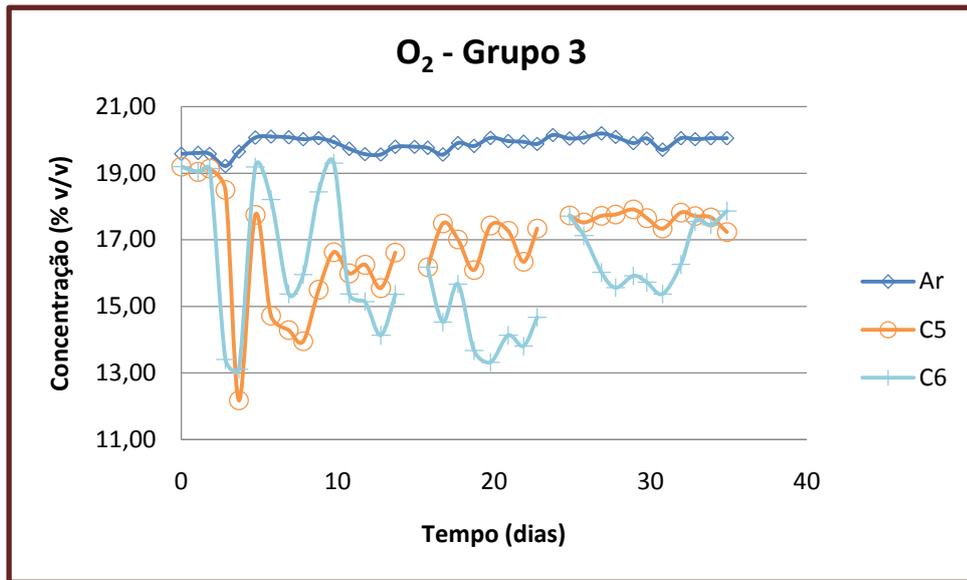


Gráfico 7 - Evolução temporal do O_2 no interior do residuo mineiro das colunas pertencentes ao grupo 3 comparados com o ar ambiente.

Neste grupo percebe-se que os valores de oxigénio nas colunas são bastante oscilantes ao longo de todos os ciclos de molha/rega. Durante o primeiro ciclo a oscilação é mais significativa, com diferenças elevadas entre as tomadas de leitura. Após este ciclo as variações são mais pequenas, mas continuam a ser registadas oscilações nas duas colunas.

Neste grupo de colunas é ainda notada a alteração de posição entre as colunas. Ou seja, até ao fim do primeiro ciclo era a coluna 5 que apresentava maior redução de oxigénio no seu interior. Após este ciclo, passa a ser a coluna 6 a ocupar esta posição, apresentando valores bastante mais baixos para o oxigénio no interior da coluna.

A avaliação do comportamento do CO_2 durante o período de ensaio das colunas é apresentada no gráfico 8.

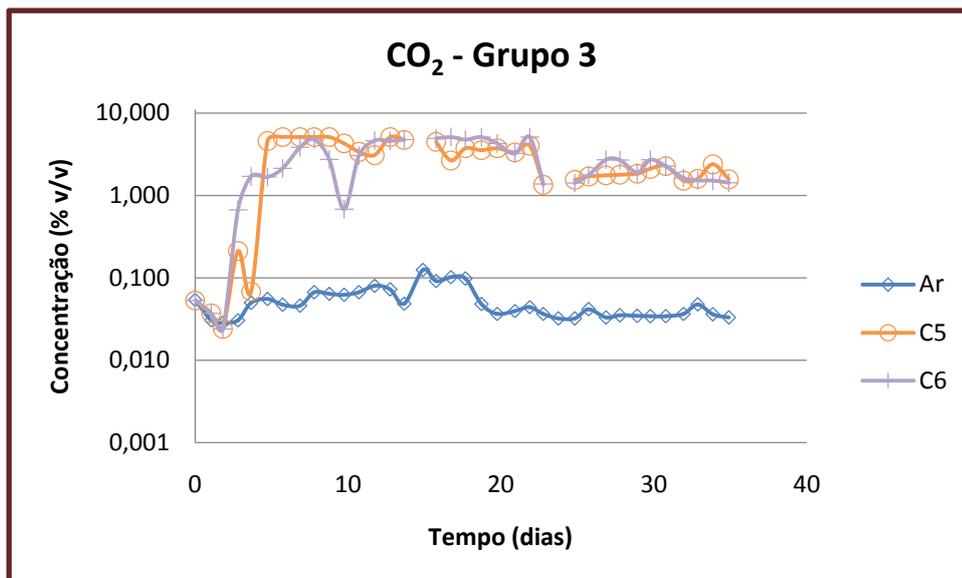


Gráfico 8 - Evolução temporal do CO₂ no interior do resíduo mineiro das colunas pertencentes ao grupo 3 comparados com o ar ambiente.

Inicialmente o valor de CO₂ mantém-se perto do valor do ar ambiente, mas cedo se descola e assume um valor bastante superior.

As duas colunas apresentam um comportamento muito semelhante entre si em torno de valores muito semelhantes, variando apenas em alguns pontos de recolha pontuais.

4.4.5 Colunas com cobertura

As colunas 3 e 5 foram as colunas que permitiram testar a eficácia de coberturas como consumidoras de O₂. Assim, o gráfico 9 mostra a relação do O₂ nas colunas 3 e 5, respectivamente, com cobertura de composto e cascas de marisco, em comparação com os valores de ar ambiente e com os obtidos na coluna 1 padrão.

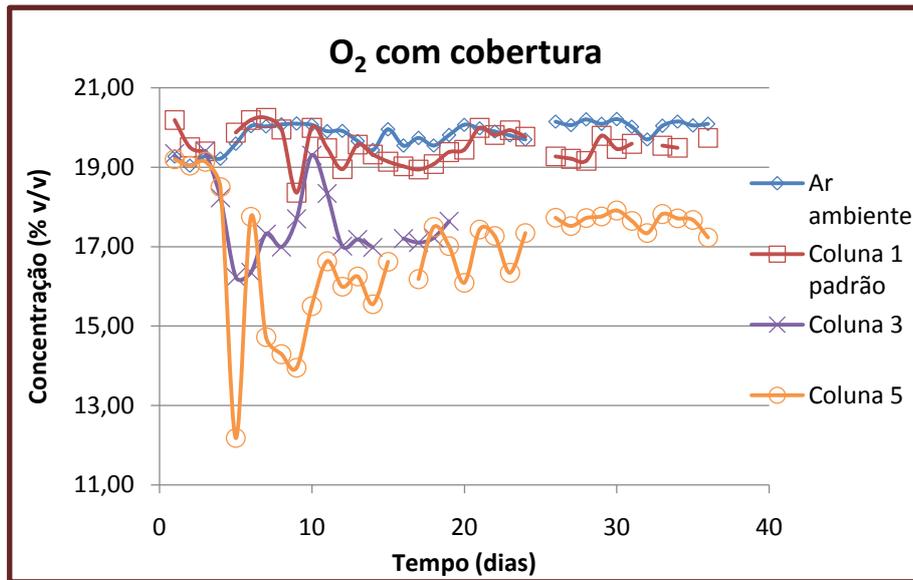


Gráfico 9 - Evolução temporal do O_2 das colunas 1, 3 e 5 e ar ambiente.

Verifica-se que a coluna 5 apresenta uma redução brusca do O_2 no interior dos resíduos mineiros, mas ao longo do ensaio o seu valor vai sendo oscilante e tendendo assintoticamente para um valor de cerca de 17%. Por sua vez, a coluna 3 que possui a cobertura de composto apresenta também uma variação na redução de O_2 , mas rapidamente encontra estabilidade no valor de 17% de O_2 . Quando comparados com a coluna 1 padrão e ar ambiente verifica-se que ocorreu uma descida de O_2 no interior dos resíduos de cerca de 3 a 4%.

Quando analisamos a variação da concentração em CO_2 para as mesmas colunas, verificam-se diferenças elevadas entre os valores lidos. O gráfico 10 apresenta os valores obtidos durante os ensaios.

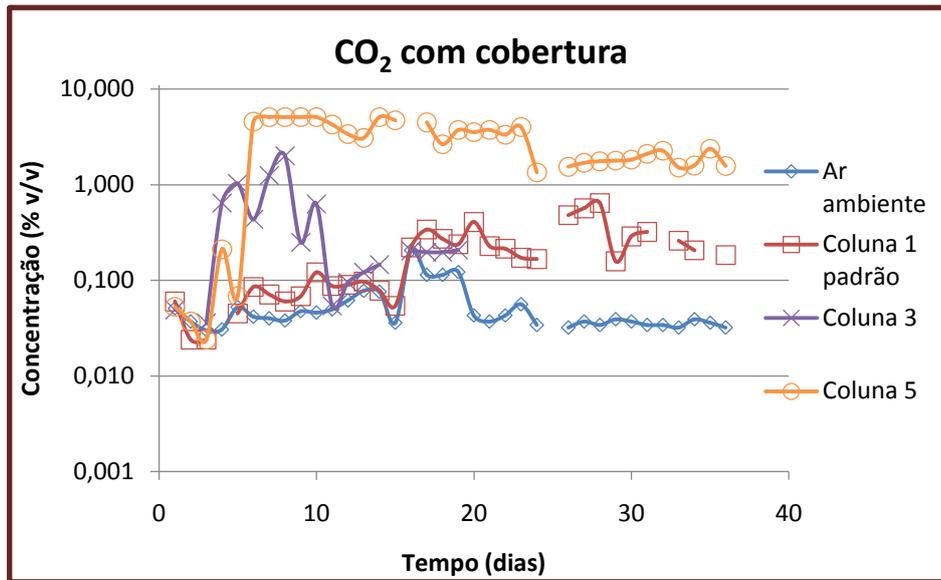


Gráfico 10 - Evolução temporal do CO₂ das colunas 1, 3 e 5 e ar ambiente.

Neste gráfico verifica-se que a coluna 5 foi francamente a coluna coberta mais geradora de CO₂. Neste caso, o valor máximo de leitura do equipamento foi atingido diversas vezes, podendo mesmo ter sido ultrapassado. Só no final do ensaio é que o valor de CO₂ da coluna 5 reduz para cerca dos 2%. Contudo é a coluna com maior valor registado para a produção de CO₂ no caso das colunas com cobertura.

A coluna 3 regista alguma produção de CO₂ durante o 1º ciclo de molha/seca, descendo o valor para próximo da concentração do ar ambiente no restante decorrer do ensaio.

4.4.6 Colunas com camada drenante

As colunas que possuem camada drenante são a coluna 2 com calcário e a coluna 6 com cascas de marisco. O gráfico 11 apresenta os valores obtidos durante os ensaios nas colunas 2 e 6 e também na coluna 1 padrão e ar ambiente.

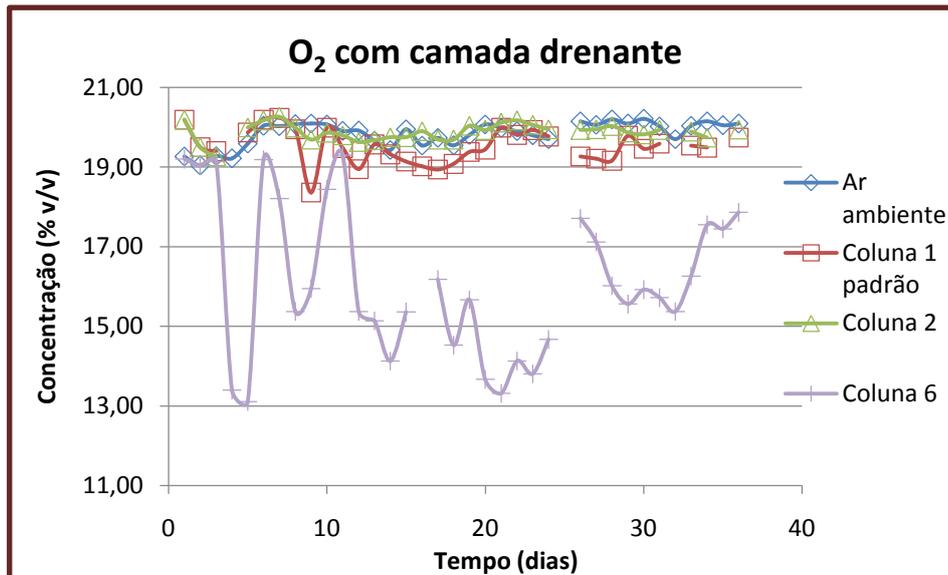


Gráfico 11 - Evolução temporal do O_2 das colunas 1, 2 e 6 e ar ambiente.

Da análise do gráfico verifica-se que a coluna 2 apresenta valores de O_2 muito próximos dos registados pelo ar ambiente, donde podemos concluir que o calcário da base não provoca perturbação na concentração de O_2 nos resíduos. Quando avaliamos o mesmo parâmetro na coluna 6 a conclusão anterior não se aplica. Efectivamente, verifica-se uma variação oscilante dos valores de O_2 no interior da coluna. Os valores variam entre os 19% e os 13%. Ao longo de todos os ciclos não se encontrou nenhum momento de estabilidade nos valores de O_2 .

O gráfico 12 apresenta a relação de valores obtidos para o CO_2 formado no interior do resíduo mineiro nas colunas 1, 2, 6 e ar ambiente.

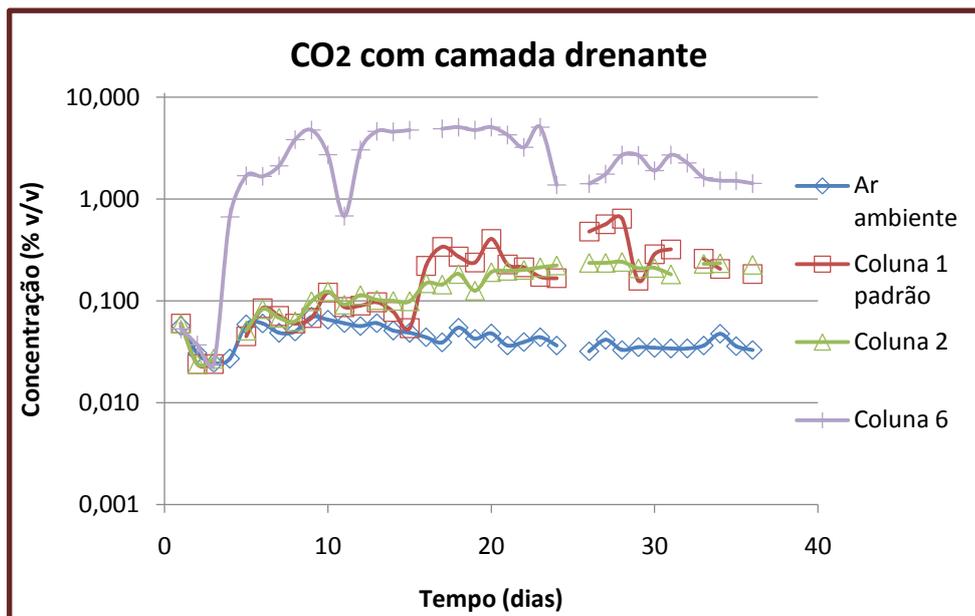


Gráfico 12 - Evolução temporal do CO₂ das colunas 1, 2 e 6 e ar ambiente.

Verifica-se que a coluna 2 tem os valores de CO₂ muito próximos dos registados na coluna 1 padrão. São valores muito próximos do valor normal de concentração no ar. O mesmo não se verifica na coluna 6. Assim, à semelhança do que ocorre na concentração de O₂, também aqui a coluna apresenta uma grande instabilidade nos valores de CO₂ atingindo várias vezes o valor máximo de leitura do equipamento (5%). Em todo o ensaio não se registou qualquer estabilidade do valor de CO₂ na coluna 6.

4.4.7 Coluna de mistura

Neste caso existe apenas uma coluna. A coluna 4 que possui a mistura do composto com o resíduo mineiro. Para avaliar a sua eficácia o gráfico 13 apresenta a relação entre a coluna 4, a coluna 1 padrão e o ar ambiente.

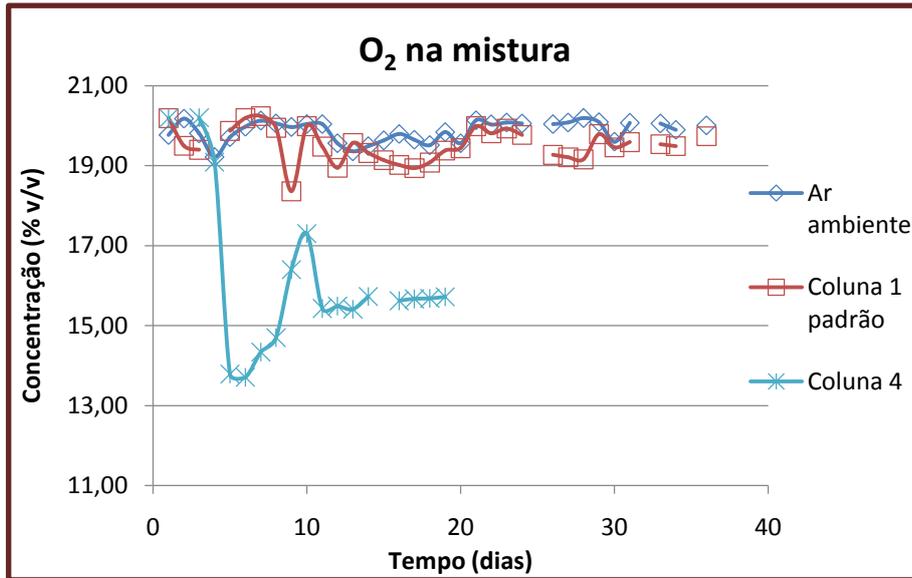


Gráfico 13- Evolução temporal do O₂ das colunas 1 e 4 e ar ambiente.

Verifica-se que os valores de O₂ no interior da coluna 4 chegam a atingir valores inferiores a 14%. Ou seja, sofre uma redução de 6% em relação aos registados no ar ambiente e na Coluna 1 padrão. Contudo estes valores sobem ligeiramente até estabilizar em torno dos 16%, menos 4% do que os aproximados 20% do ar ambiente.

O gráfico 14 apresenta os valores de CO₂ para a coluna 4 comparados com a coluna padrão e o ar ambiente.

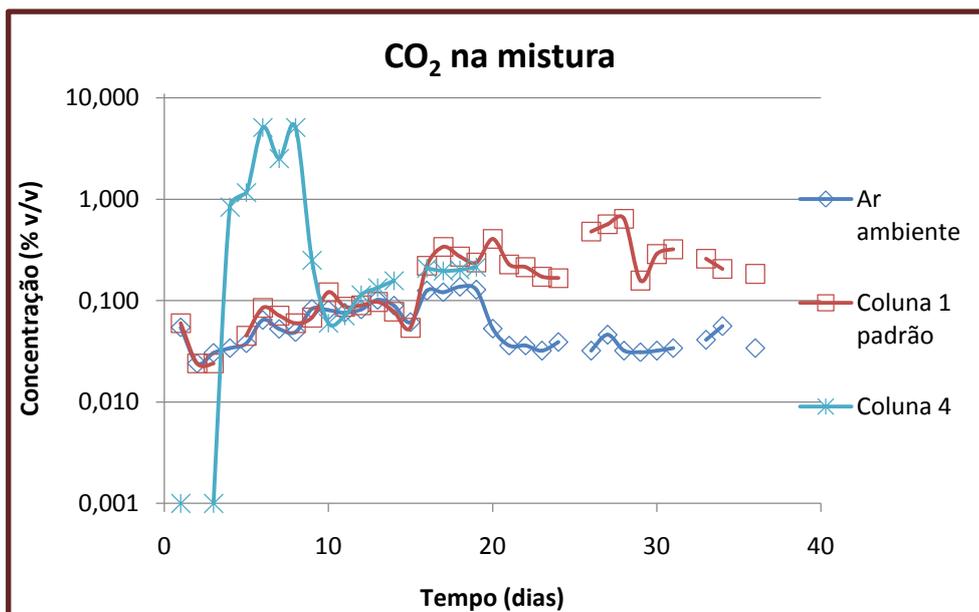


Gráfico 14- Evolução temporal do CO₂ das colunas 1 e 4 e ar ambiente.

Da análise do gráfico verifica-se que a coluna 4 apresenta uma elevada produção de CO₂ no 1º ciclo de molha/seca, atingindo valores próximos do máximo registado pelo equipamento. Contudo, após esse ciclo a sua estabilidade é atingida em valores próximos dos valores registados na coluna 1 padrão e ar ambiente.

4.5 Parâmetros de lixiviados - fase líquida

4.5.1 Conjunto de colunas

4.5.1.1 pH

Os valores de pH obtidos ao longo do período de ensaio para as seis colunas estão representados no gráfico 15:

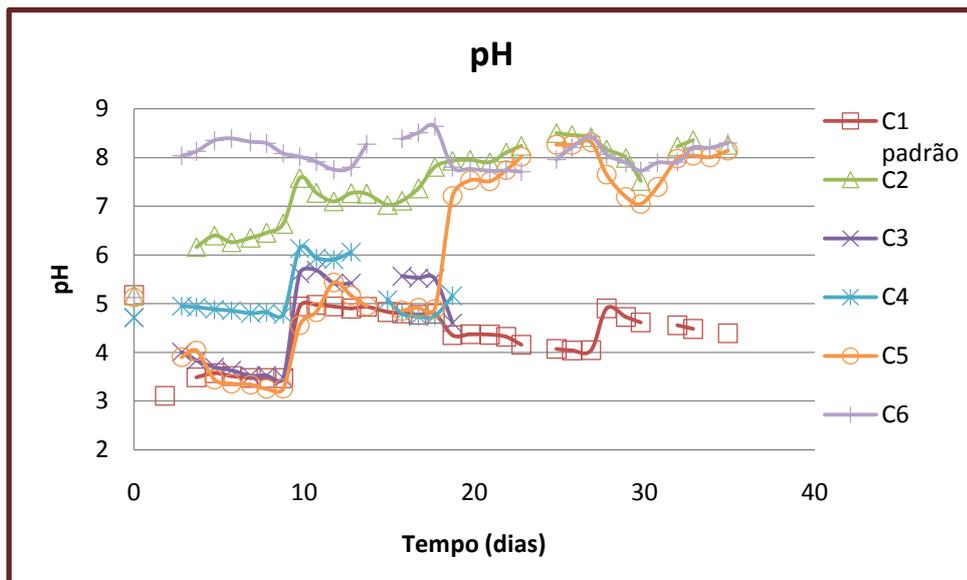


Gráfico 15 - Evolução temporal do pH no conjunto de colunas ensaiadas.

A distribuição de valores de pH nas colunas é muito diversa. De um modo geral, todas as colunas aumentaram o valor de pH no início do segundo ciclo de molha/seca à exceção da coluna 6.

Registam-se variações dos valores em todas as colunas, não ocorrendo estabilidade em torno de nenhum valor em nenhuma coluna. As colunas 2, 5 e 6 foram as que mais se distanciaram dos valores registados na coluna 1 padrão.

4.5.1.2 Sólidos dissolvidos totais (SDT)

De seguida são analisados os valores obtidos para os SDT das colunas ensaiadas durante o período de avaliação. O gráfico 16 apresenta o comportamento dos sólidos dissolvidos totais nas colunas.

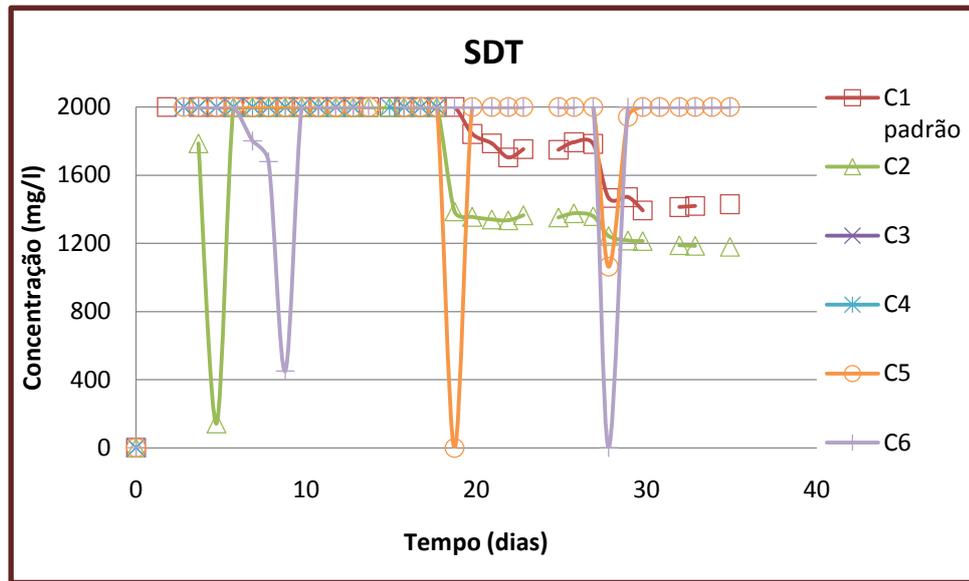


Gráfico 16 - Evolução temporal dos SDT no conjunto de colunas ensaiadas.

Ao longo dos ensaios não foi possível realizar a leitura de SDT nos lixiviados das colunas 3 e 4.

A coluna 1 padrão começa a registar valores após o final do segundo ciclo de molha/seca. Diminui ainda após o terceiro ciclo e permanece estável a rondar os 1400 mg/l até ao final do ensaio. A coluna 2 também regista valores de SDT após o final do segundo ciclo de molha/seca e mantém-se quase estável até ao final do período de ensaio.

As colunas 5 e 6 apresentam valores pontuais para os SDT relativamente baixos.

4.5.1.3 Condutividade

A análise da condutividade nos lixiviados nas colunas avaliadas está presente no gráfico 17.

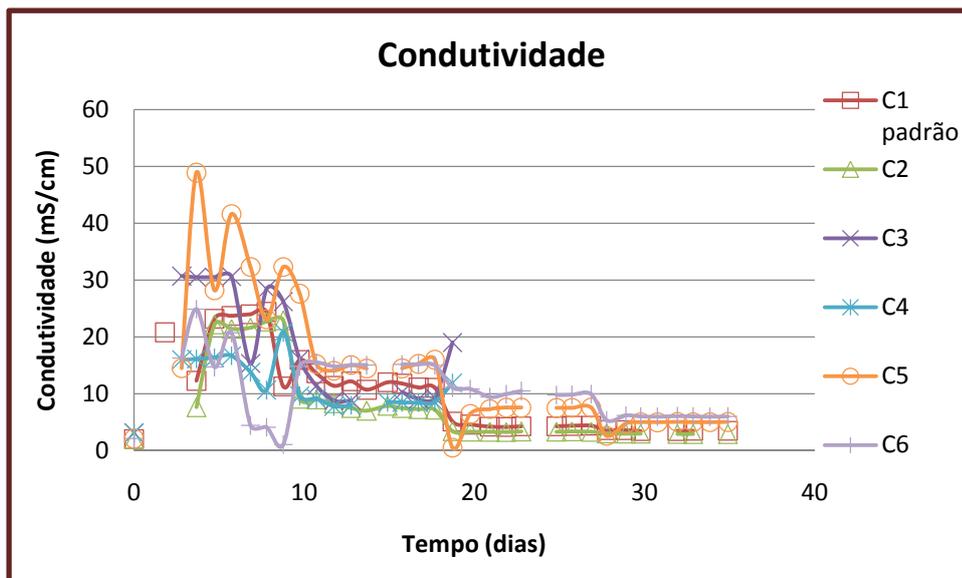


Gráfico 17 - Evolução temporal da condutividade no conjunto de colunas ensaiadas.

Durante o primeiro ciclo de molha/seca verifica-se uma grande instabilidade de valores em todas as colunas de ensaio. De salientar a coluna 5 que é a coluna que regista maiores valores para a condutividade e maiores diferenças de valor entre análises consecutivas efectuadas.

Após o primeiro ciclo todas as colunas tendem para estabilizar num valor de condutividade. Esse valor reduz ligeiramente após o segundo ciclo e mantém-se estável até ao final do ensaio.

4.5.1.4 Salinidade

A avaliação dos valores de salinidade para o conjunto de colunas apresenta-se no gráfico 18.

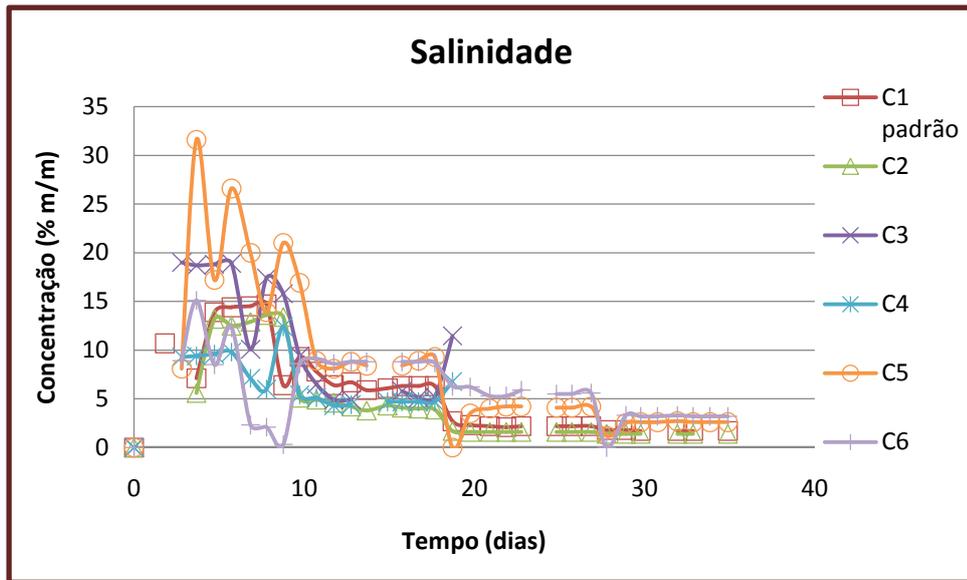


Gráfico 18 - Evolução temporal da salinidade no conjunto de colunas ensaiadas.

À semelhança da condutividade, a salinidade apresenta valores muito flutuantes durante o primeiro ciclo em todas as colunas ensaiadas. No segundo ciclo ocorre uma estabilidade em todas as colunas. O valor de salinidade diminui no início de cada novo lixiviado, mas mantém-se estável durante a sua geração.

4.5.2 Colunas grupo 1

Os gráficos seguintes apresentam a série de valores que foram sendo obtidos ao longo dos ensaios das colunas do grupo 1 (colunas 1 e 2).

4.5.2.1 pH

O gráfico 19 apresentado evidencia o comportamento do pH que foi ocorrendo ao longo do período de ensaio.

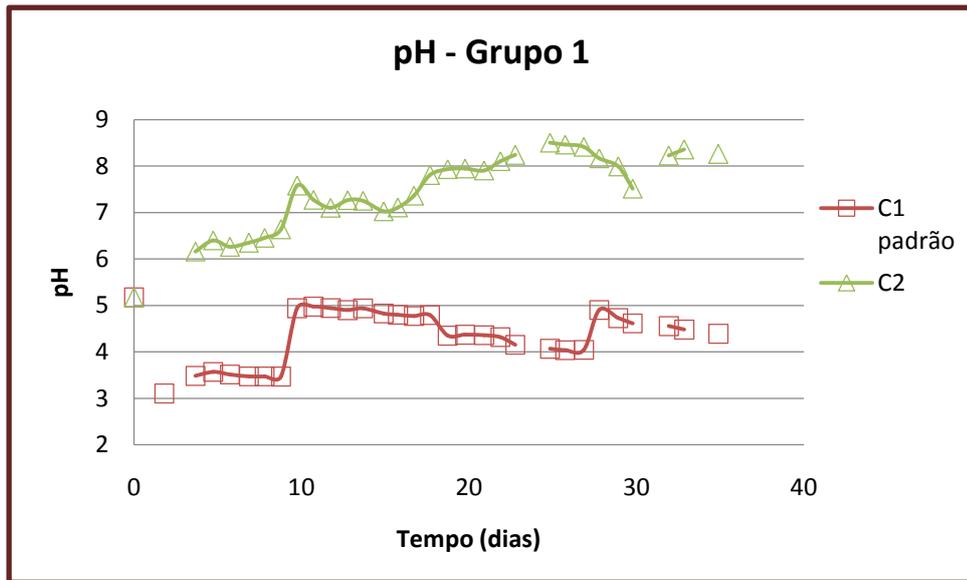


Gráfico 19 - Evolução temporal do pH no ensaio do grupo 1.

Pela avaliação do gráfico verifica-se que a coluna 2 apresenta valores de pH francamente superiores aos registados pela coluna 1 padrão. Isto evidencia a eficácia do calcário como redutor de acidez. Os valores de pH da coluna 2 mantêm-se ao longo de todo o ensaio perto do valor de pH favorável (pH de 7).

4.5.2.2 Sólidos dissolvidos totais (SDT)

O gráfico 20 avalia o comportamento dos SDT no grupo 1 de colunas.

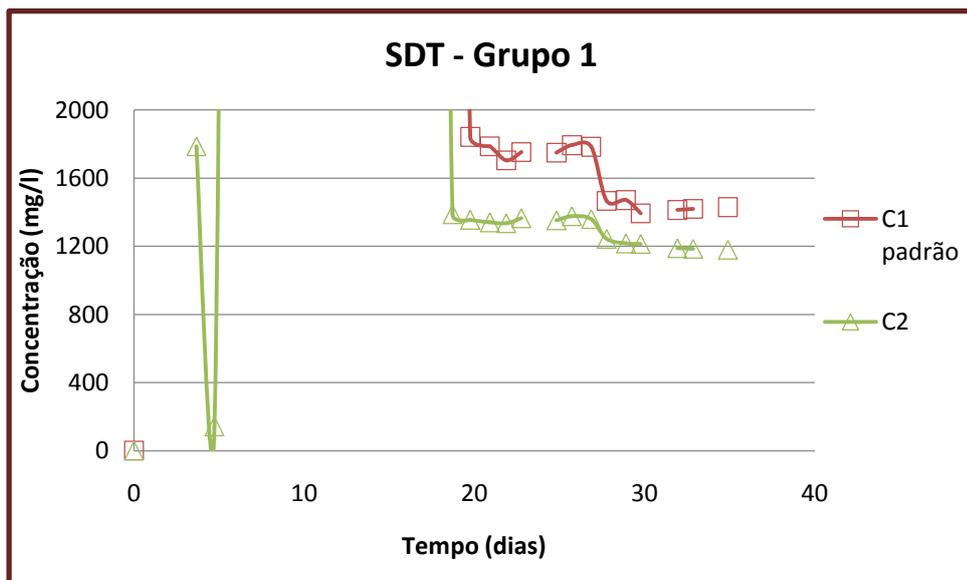


Gráfico 20 - Evolução temporal dos SDT no ensaio do grupo 1.

A coluna 2 apresenta dois valores de SDT iniciais, mas com o continuar da lixiviação deixa de ser possível a leitura de valores pelo equipamento.

Só no final do segundo ciclo de molha/seca é que se voltam a registar leituras para os SDT nas colunas. A coluna 2 surge com valores legíveis pelo equipamento de SDT antes da coluna 1.

Ao longo do terceiro ciclo de molha/seca os valores de SDT são estáveis e sofrem um pequeno decréscimo quando ocorre o início do quarto ciclo de molha/seca. Durante o último ciclo os valores de SDT continuam estáveis.

De salientar que os valores de SDT da coluna 2 são inferiores aos registados pela coluna 1 padrão.

4.5.2.3 Condutividade

A análise que se segue é relativa à condutividade. O gráfico 21 pretende expor o comportamento deste parâmetro ao longo do período de ensaio.

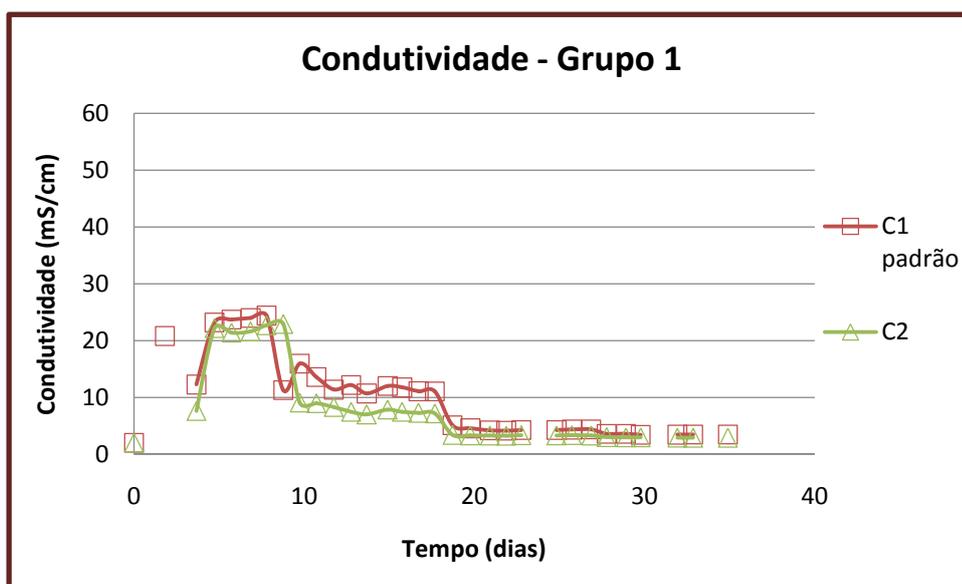


Gráfico 21 - Evolução temporal da condutividade no ensaio do grupo 1.

A condutividade nas colunas 1 e 2 tem um comportamento muito semelhante. Registam uma proximidade de valores ao longo dos quatro ciclos de molha/seca.

A condutividade aumenta ligeiramente no início do primeiro ciclo e mantém-se estável até ao início do segundo ciclo. Quando ocorre uma nova lixiviação o valor de condutividade desce consideravelmente até perto do valor inicial do lixiviado do primeiro ciclo.

Nas duas colunas do grupo 1 a condutividade mantém-se estável em torno do mesmo valor ao longo do segundo ciclo.

Quando ocorre um novo lixiviado (o terceiro) o valor da condutividade desce ligeiramente e mantém-se em torno dele até ao final do ensaio.

4.5.2.4 Salinidade

O gráfico 22 apresenta os valores obtidos para as colunas 1 padrão e 2 ao longo dos quatro ciclos de molha/seca.

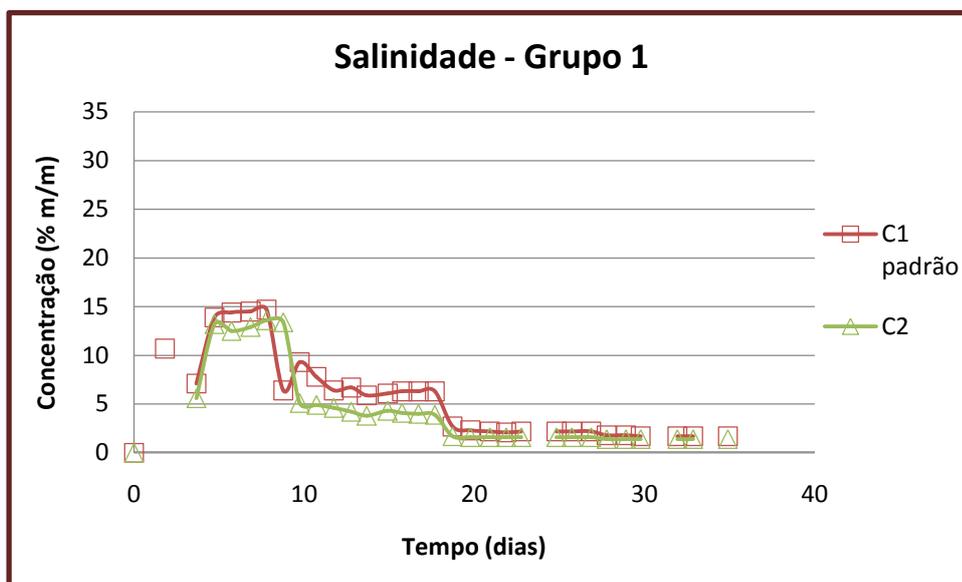


Gráfico 22 - Evolução temporal da salinidade no ensaio do grupo 1.

Pelo gráfico verifica-se que a salinidade se comporta de forma muito semelhante à condutividade. Apenas diferem na grandeza de valores.

4.5.3 Colunas grupo 2

Os gráficos seguintes apresentam a série de valores que foram sendo obtidos ao longo dos ensaios das colunas do grupo 2 (colunas 3 e 4).

4.5.3.1 pH

O primeiro parâmetro a avaliar é o pH e a sua evolução está presente no gráfico 23.

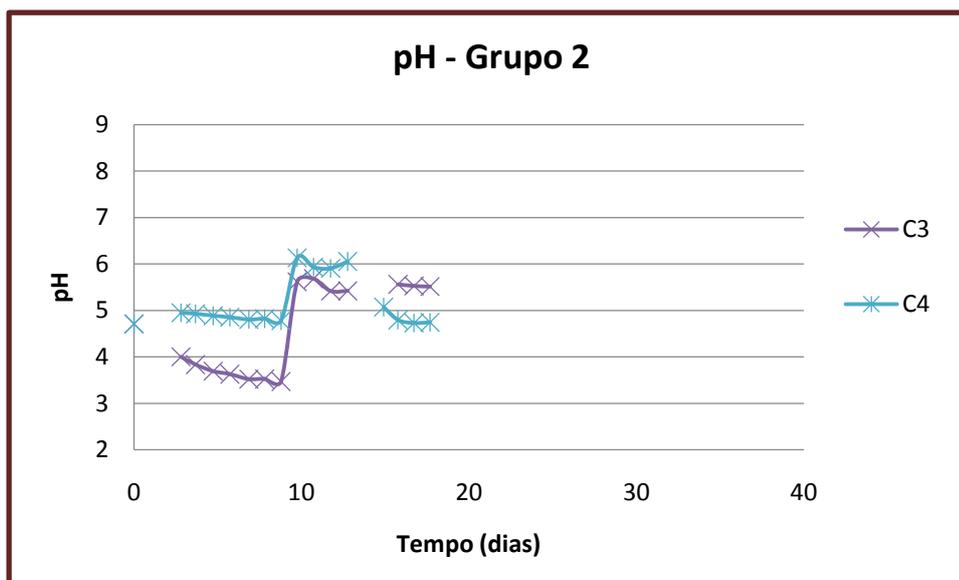


Gráfico 23 - Evolução temporal do pH no ensaio do grupo 2.

O grupo 2 foi submetido a dois ciclos de molha/seca e no primeiro ciclo verifica-se uma estabilidade de valores do pH em ambas as colunas. No fim deste ciclo o valor aumenta cerca de 2 valores na coluna 3 e um valor na coluna 4.

Ao longo do segundo ciclo verifica-se uma inversão na posição dos valores de pH das colunas. No primeiro ciclo a coluna 4 apresentava valores de pH superiores à coluna 3. Após o início do segundo lixiviado esta posição altera-se, sendo a coluna 3 a apresentar maior valor de pH. No final do ensaio os valores de pH são estáveis nas duas colunas analisadas no grupo 2.

4.5.3.2 Sólidos dissolvidos totais (SDT)

O parâmetro relativo aos SDT do grupo 2 não pode ser avaliado com recurso a gráfico. Durante todo o ensaio não foi possível realizar a leitura de nenhum valor validado pelo equipamento. Em todas as leituras realizadas o equipamento reflectia o valor como overflow (OFL).

4.5.3.3 Condutividade

O parâmetro a avaliar no gráfico 24 é relativo à condutividade das colunas 3 e 4.

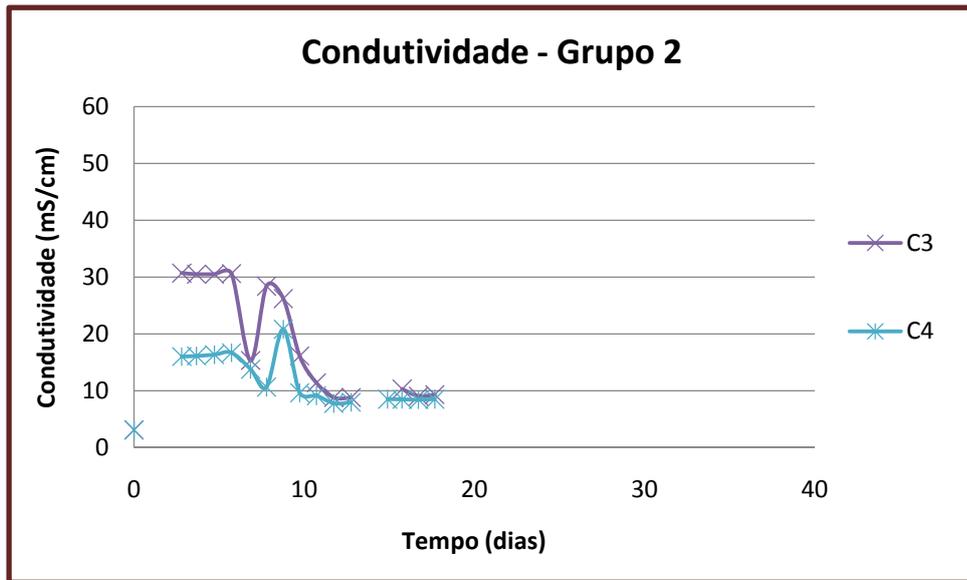


Gráfico 24 - Evolução temporal da condutividade no ensaio do grupo 2.

A condutividade da coluna 3 é superior à registada na coluna 4 durante o primeiro ciclo de molha/seca e mantém-se superior no início do segundo. Contudo, ao longo do segundo ciclo esta superioridade vai-se esbatendo e acabando por quase igualar os valores registados pela coluna 4.

Inicialmente os valores nas colunas mantêm-se estáveis, mas sofrem um decréscimo brusco ao qual se segue uma subida também brusca em três leituras consecutivas. Na coluna 4 esta subida faz-se para um valor de condutividade superior ao registado antes da descida. Na coluna 3 tal não ocorre.

A formação de novo lixiviado também demonstra uma franca descida do valor da condutividade para valores próximos dos 10 mS/cm nas duas colunas.

4.5.3.4 Salinidade

A salinidade é o parâmetro que se analisa no gráfico 25.

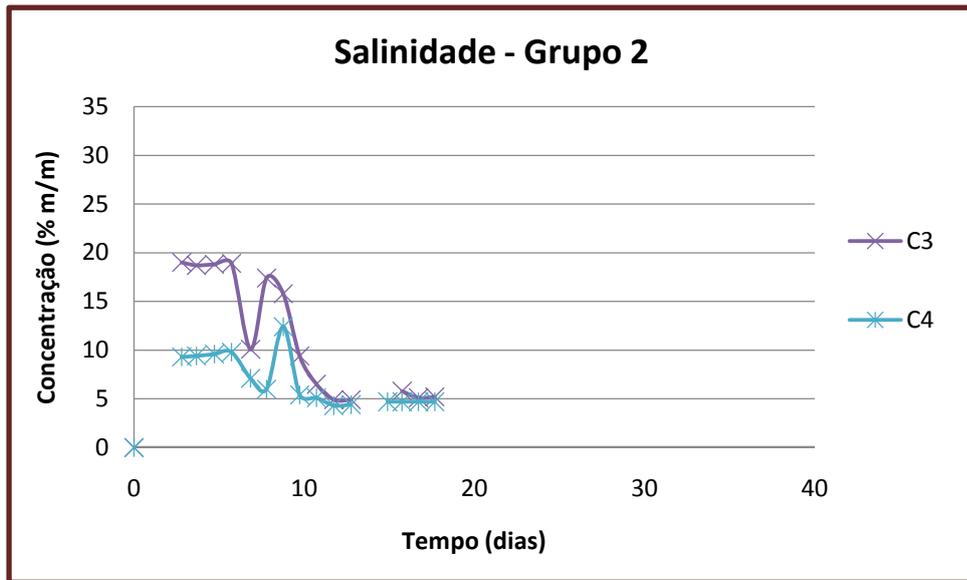


Gráfico 25 - Evolução temporal da salinidade no ensaio do grupo 2.

Mais uma vez a salinidade mimetiza o comportamento da condutividade.

A coluna 4 apresenta valores inferiores aos da coluna 3 ao longo dos dois ciclos. Ocorre a mesma variação brusca de valores no mesmo momento em que ocorre na condutividade.

4.5.4 Colunas grupo 3

A próxima série de gráficos apresenta os parâmetros avaliados dos lixiviados das colunas pertencentes ao grupo 3 (coluna 5 e 6).

4.5.4.1 pH

O primeiro parâmetro a ser avaliado é o pH. Assim, o gráfico 26 apresenta o comportamento ao longo do tempo do pH nas colunas 5 e 6.

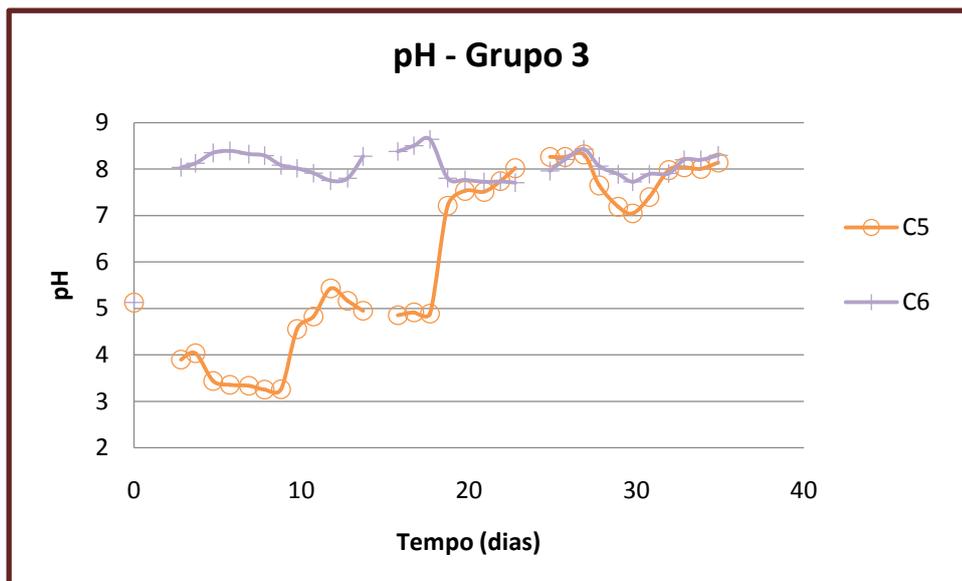


Gráfico 26 - Evolução temporal do pH no ensaio do grupo 3.

Como se vê pelo gráfico o pH da coluna 6 conserva-se bastante estável durante todo o ensaio estabilizando perto do pH 8 e não ultrapassa o valor 9.

A coluna 5 não tem o mesmo comportamento. Inicia com pH ácido durante o primeiro ciclo. Com a nova lixiviação do segundo ciclo o valor sobe para valores menos ácidos (a rondar o valor de pH 5). Nos dois últimos ciclos o comportamento quase iguala os valores de pH da coluna 6.

4.5.4.2 Sólidos dissolvidos totais (SDT)

A análise seguinte prende-se com o parâmetro de sólidos dissolvidos totais. Assim, o gráfico 27 demonstra esse comportamento.

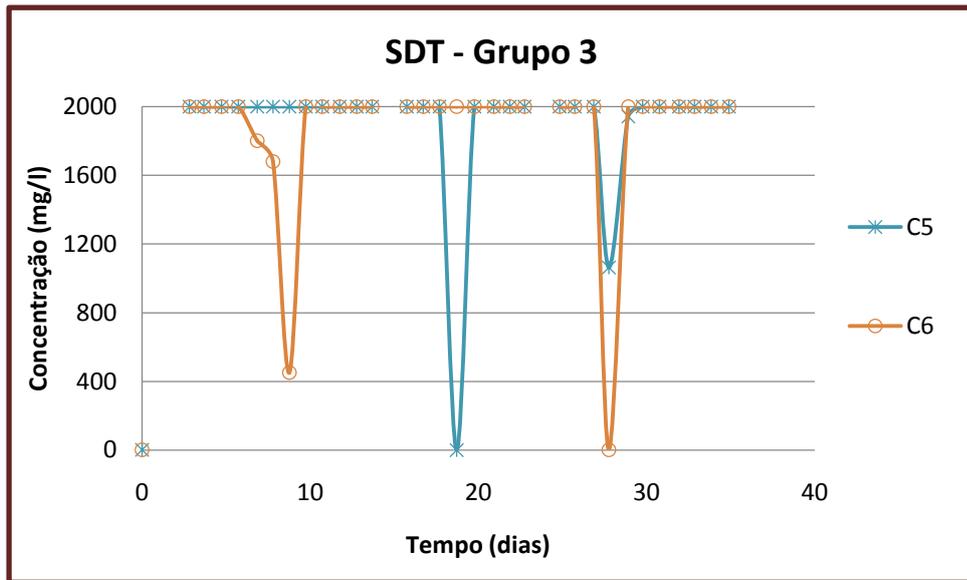


Gráfico 27 - Evolução temporal dos SDT no ensaio do grupo 3.

Na maior parte do tempo o parâmetro SDT apresenta valores acima da capacidade de leitura do equipamento.

A coluna 6 apresenta ao longo dos quatro ciclos apenas quatro valores medidos pelo equipamento. Os três primeiros ocorrem no final do primeiro ciclo e o quarto valor surge no início do terceiro lixiviado.

Na coluna 5 ao longo do período de análise, apenas são lidos pelo equipamento três valores: no final do segundo ciclo e do terceiro ciclo.

4.5.4.3 Condutividade

A evolução da condutividade é o parâmetro que se apresenta no gráfico 28.

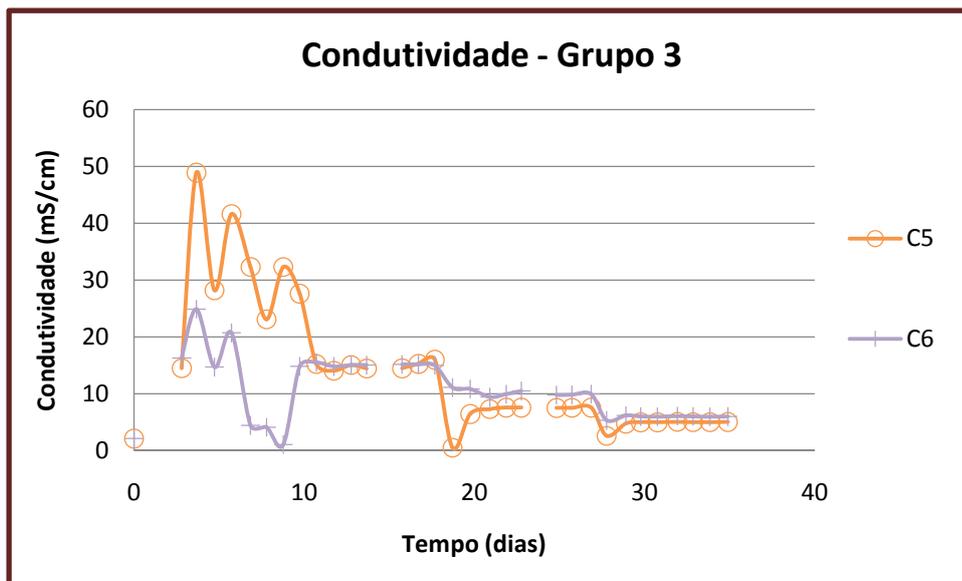


Gráfico 28 - Evolução temporal da condutividade no ensaio do grupo 3.

Os lixiviados de ambas as colunas apresentam flutuação de valores durante o primeiro ciclo. A diferença entre valores consecutivos de registo é elevada.

A coluna 6 após a flutuação inicial do 1º ciclo acaba por tender para a estabilidade ao longo da formação de lixiviados nos ciclos seguintes, só se verificando uma pequena redução de valores pontualmente na altura de criação de novos lixiviados.

A coluna 5 já não apresenta uma estabilidade tão segura como a coluna 6. No início do lixiviado do terceiro ciclo verifica-se uma diminuição acentuada do valor da condutividade. Posteriormente esse valor sobe e estabiliza ao longo do ciclo. No início do quarto lixiviado este fenómeno volta a ocorrer, mas a diferença entre os valores de condutividade é menor.

Ainda se verifica que o valor da condutividade é superior na coluna 5 durante o primeiro ciclo, mas após o fim do segundo ciclo passa a ser a coluna 6 a apresentar valores mais altos da condutividade.

4.5.4.4 Salinidade

O gráfico 29 apresenta a distribuição da salinidade ao longo do período de ensaio.

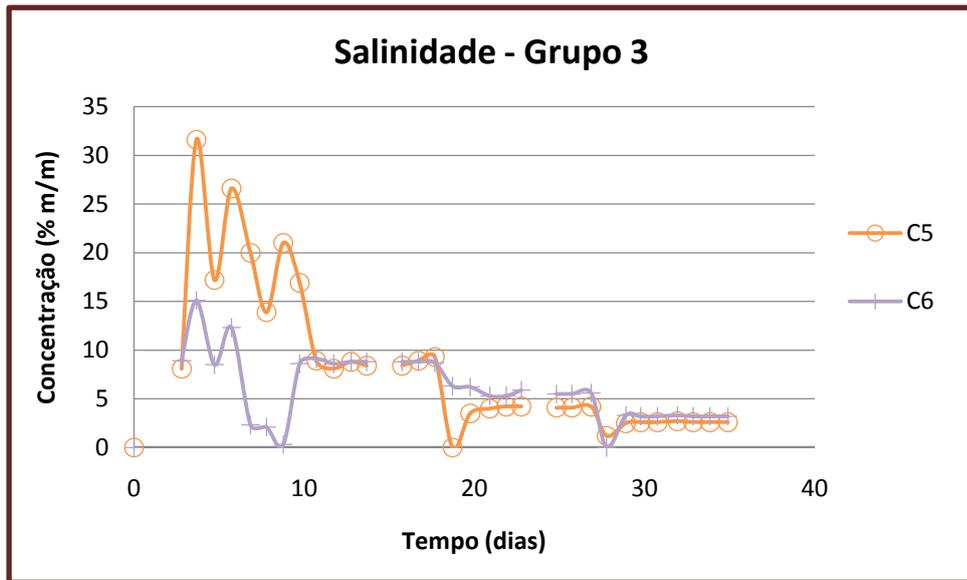


Gráfico 29 - Evolução temporal da salinidade no ensaio do grupo 3.

Novamente a salinidade apresenta um comportamento semelhante ao da condutividade.

As duas colunas apresentam flutuação de valores durante o primeiro ciclo de molha/seca e estabilizam nos restantes ciclos.

A coluna 5 volta a apresentar valores superiores da salinidade durante o primeiro ciclo e após o segundo ciclo passa a ser a coluna 6 a liderar nos valores de condutividade.

4.5.5 Colunas com coberturas

Os gráficos seguintes têm por base a comparação entre as colunas com coberturas consumidoras de O₂. Assim, são comparadas as colunas 3 e 5 com a coluna 1 padrão.

4.5.5.1 pH

O gráfico 30 demonstra a relação das colunas referidas para o parâmetro pH.

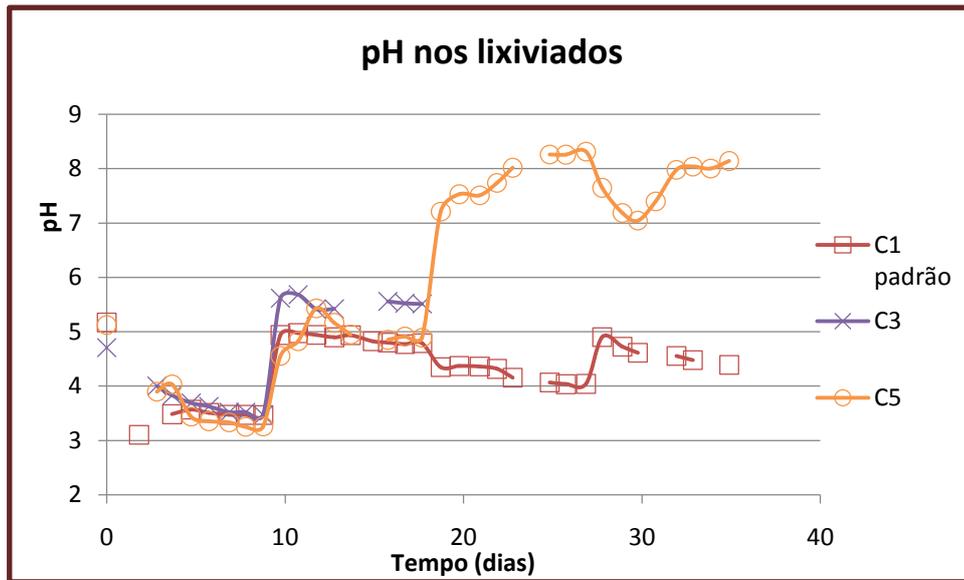


Gráfico 30 - Evolução temporal do pH das colunas 1,3 e 5.

Verifica-se que a coluna 1 padrão apresenta um pH inicial de cerca de 3 e que passa após o 1º ciclo de molha/seca para valores entre 4 e 5. Demonstra clara acidez do lixiviado, evidenciando o fenómeno de DMA.

Os valores registados para a coluna 3 são próximos dos registados na coluna 1 padrão durante o 1º ciclo de molha/seca. Mas após este ciclo os valores sobem para valores próximos de 6 mantendo-se estáveis até ao fim do ensaio.

4.5.5.2 Sólidos dissolvidos totais (SDT)

Seguidamente é apresentado o gráfico 31 que traduz os valores obtidos para os SDT das colunas 1, 3 e 5.

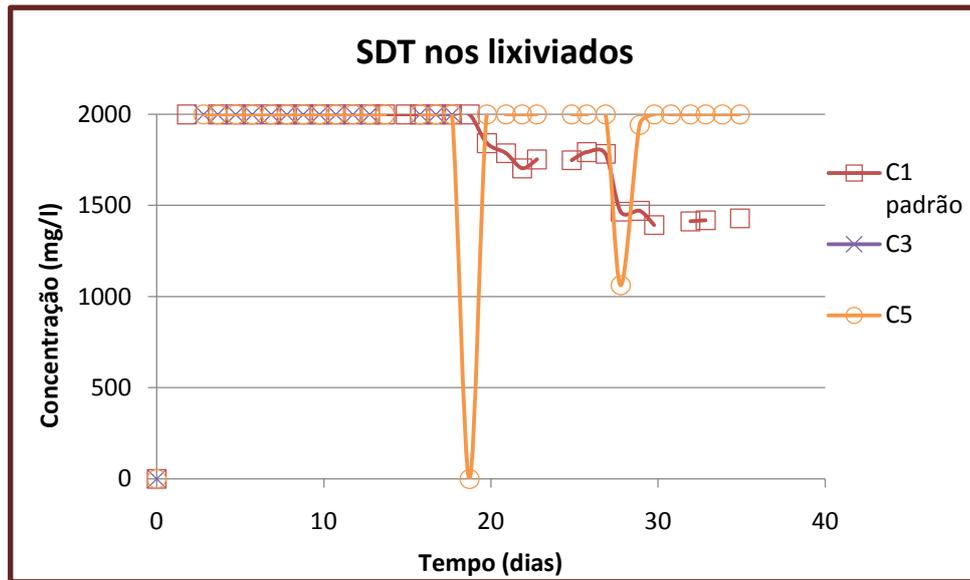


Gráfico 31 - Evolução temporal dos SDT das colunas 1, 3 e 5.

Verifica-se que a coluna 3 não apresenta qualquer valor capaz de ser lido pelo equipamento. Ou seja, todas as leituras eram superiores a 1999 mg/l⁴. A coluna 1 (padrão) permitiu registar valores após o 2º ciclo de molha/seca. Assim, verifica-se que o resíduo mineiro diminui a quantidade de sólidos dissolvidos totais no lixiviado após o 2º ciclo. A coluna 5 regista valores inferiores ao máximo apenas no início de cada ciclo de molha/seca. Nos restantes dias não foi obtido qualquer valor válido (erro de overflow (OFL)).

4.5.5.3 Condutividade

O comportamento da condutividade ao longo do tempo pode ser visualizado no gráfico 32:

⁴ O valor máximo lido pelo equipamento era de 1999 mg/l.

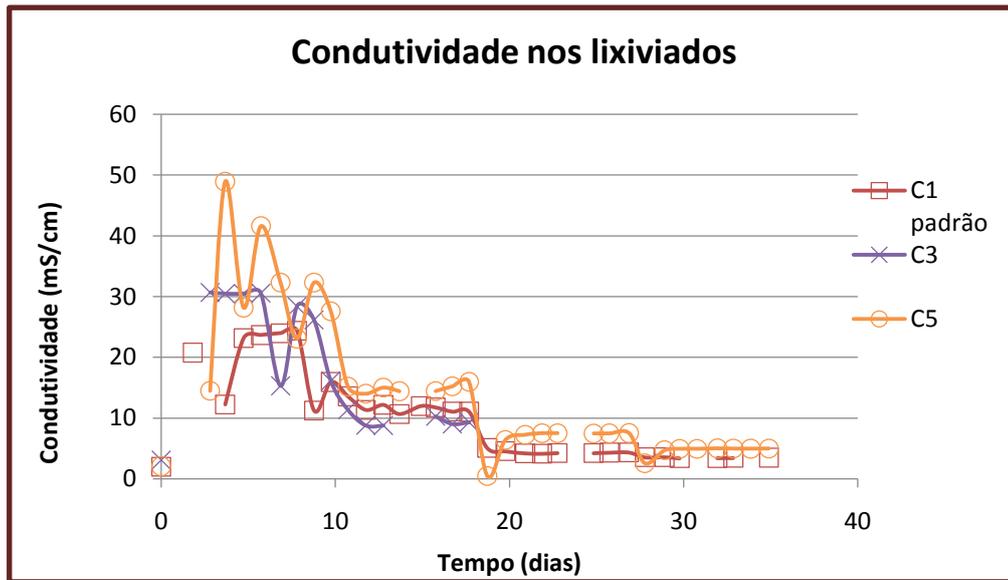


Gráfico 32- Evolução temporal da condutividade das colunas 1,3 e 5.

A coluna 1 padrão apresenta uma condutividade inicial próxima dos 25 mS/cm que diminui para 10 mS/cm após o 1º ciclo de molha/seca. Quando termina o 2º ciclo o valor desce para cerca de 5 mS/cm onde permanece mais ou menos estável até ao final do ensaio.

A coluna 3 segue um comportamento idêntico ao da coluna 1 padrão, mas inicia a condutividade com um valor ligeiramente superior, cerca de 30 mS/cm. Sofre uma descida mais acentuada no fim do 1º ciclo diminuindo para cerca de 10 mS/cm onde se mantém até ao final do ensaio.

A coluna 5 tem uma gama de valores inicial muito diversificada e variável nos primeiros dez dias. Os valores variam entre 15 e 50 mS/cm. Após o 1º ciclo de molha/seca o valor estabiliza perto dos 15 mS/cm e reduz para valores entre 5 e 10 mS/cm até ao final do ensaio.

4.5.5.4 Salinidade

A salinidade é um parâmetro que se assemelha à condutividade variando em termos de ordem de grandeza. O gráfico 33 apresenta a comparação das colunas em termos de salinidade.

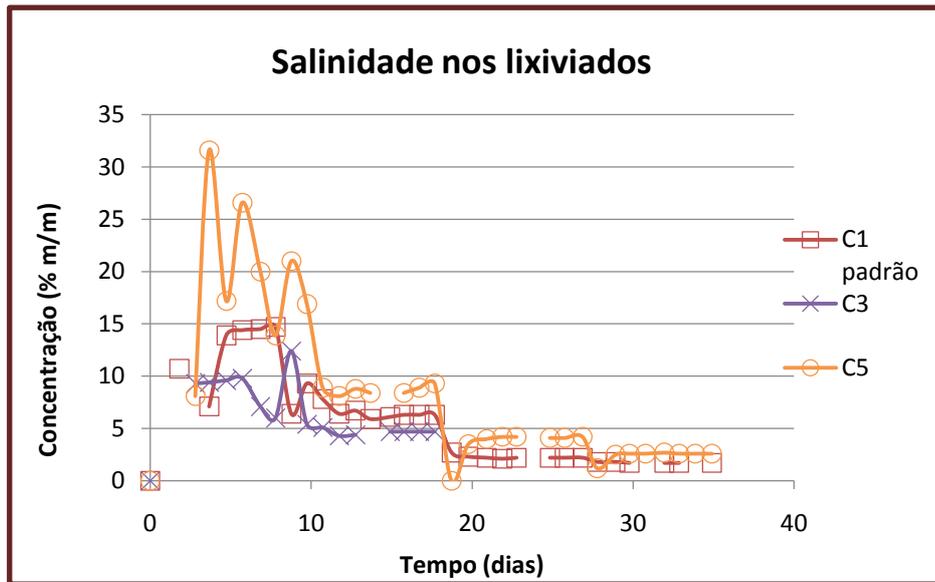


Gráfico 33- Evolução temporal da salinidade das colunas 1,3 e 5.

Verifica-se que a coluna 1 padrão inicia com uma salinidade de 15% diminuindo após o 1º ciclo de molha/seca cerca de 10% para valores próximos de 5%. Nos últimos 2 ciclos os valores situaram-se perto dos 5% de forma estável.

A coluna 3 com cobertura de composto apresenta valores iniciais de cerca de 10% diminuindo gradualmente ao longo do ensaio para valores perto dos 5% ficando estável neste valor durante a maior parte do ensaio.

4.5.6 Colunas com camada drenante

Os gráficos analisados de seguida apresentam os valores obtidos para os parâmetros dos lixiviados das colunas que continham camada drenante.

4.5.6.1 pH

O gráfico 34 apresenta os valores de pH para a coluna 2 com camada drenante de calcário e a coluna 6 com camada drenante de cascas de marisco e são comparados com os valores da coluna padrão.

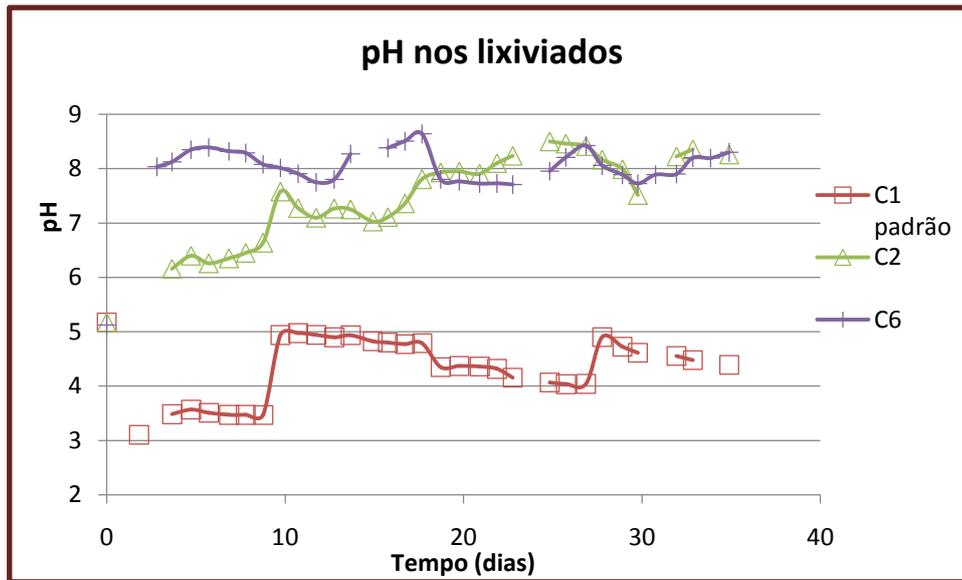


Gráfico 34- Evolução temporal do pH das colunas 1, 2 e 6.

Verifica-se que as duas colunas com camada drenante apresentam pH bastante superior ao registado pelo resíduo mineiro. As duas colunas decorrem todo o ensaio com pH alcalino nos lixiviados. A coluna 2 inicia o pH dos lixiviados perto de 6 evoluindo gradualmente para valores estáveis que rondam 8. A coluna 6 decorre todo o ensaio a rondar o pH 8. Em média as colunas 2 e 6 possuem um pH superior cerca de 2 a 3 valores em relação ao pH do lixiviado do resíduo mineiro, respectivamente.

4.5.6.2 Sólidos dissolvidos totais (SDT)

No gráfico 35 representa-se a evolução temporal da concentração em sólidos dissolvidos totais (SDT):

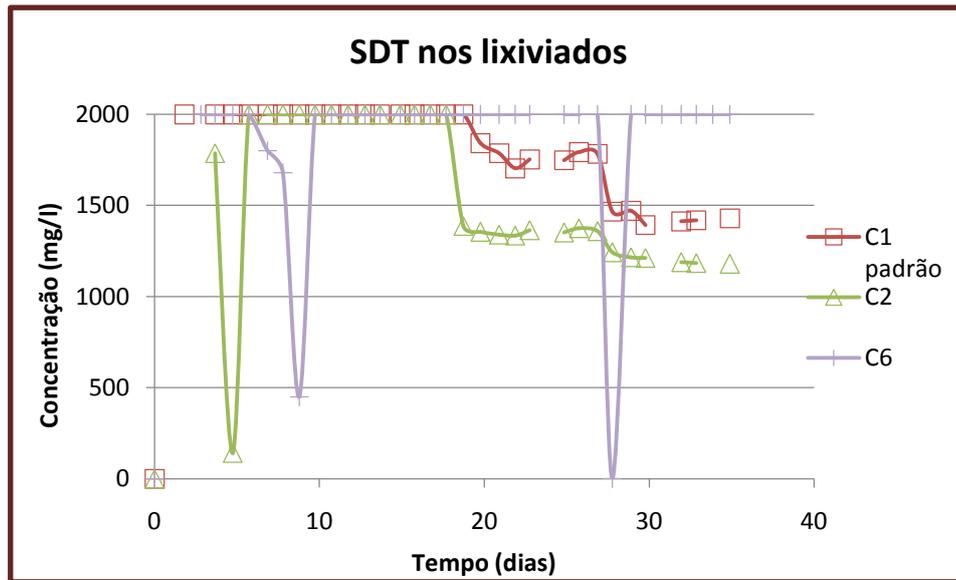


Gráfico 35 - Evolução temporal dos SDT das colunas 1,2 e 6.

Inicialmente são registados alguns SDT nas duas colunas ensaiadas. Contudo após o 1º ciclo de molha/seca os SDT deixam de ser registados pelo equipamento (OFL) reaparecendo apenas na coluna 2 valores de SDT após o fim do 2º ciclo de molha/seca. Este valor mantém-se relativamente estável à volta dos 1300 mg/l.

4.5.6.3 Condutividade

O comportamento da condutividade é analisado no gráfico 36 que compara valores na coluna 1 padrão, 2 e 6.

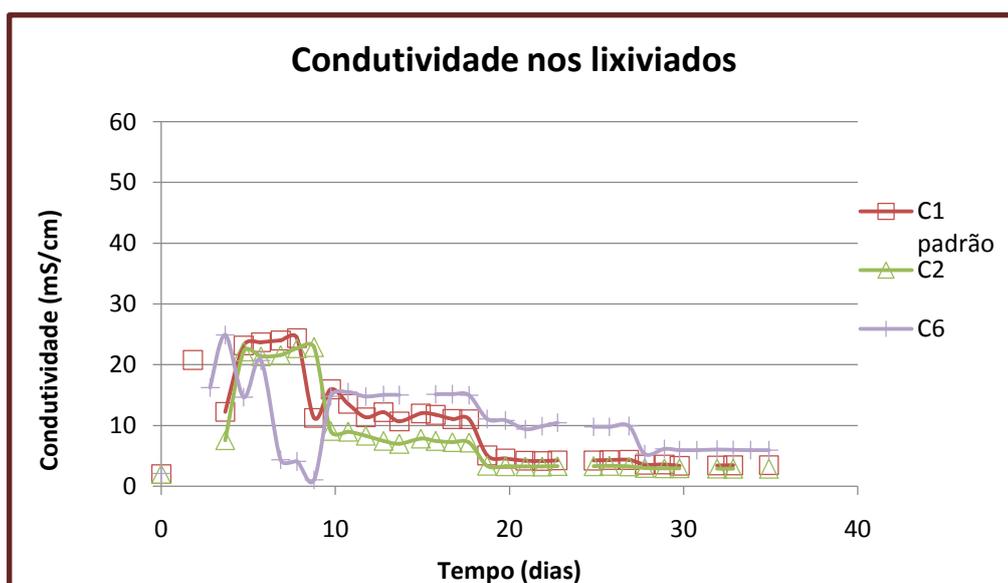


Gráfico 36- Evolução temporal da condutividade das colunas 1,2 e 6.

A coluna 2 apresenta um comportamento muito semelhante ao verificado pelo resíduo mineiro (coluna 1). Contudo, no 2º ciclo de molha/seca os valores da coluna 2 são de cerca de 5 mS/cm inferiores aos registados na coluna padrão. Após o 2º ciclo os valores ficam equiparados aos da Coluna 1 padrão, permanecendo estáveis num valor perto dos 3 mS/cm.

A coluna 6 apresenta uma grande instabilidade nos valores de condutividade durante o 1º ciclo. Após este ciclo permanece estável nos 15 mS/cm reduzindo cerca de 5 mS/cm no fim do 2º ciclo e outros 5 mS/cm no fim do 3º ciclo permanecendo nos 5 mS/cm até ao fim do ensaio.

4.5.6.4 Salinidade

Para a salinidade apresentam-se os valores obtidos no gráfico 37:

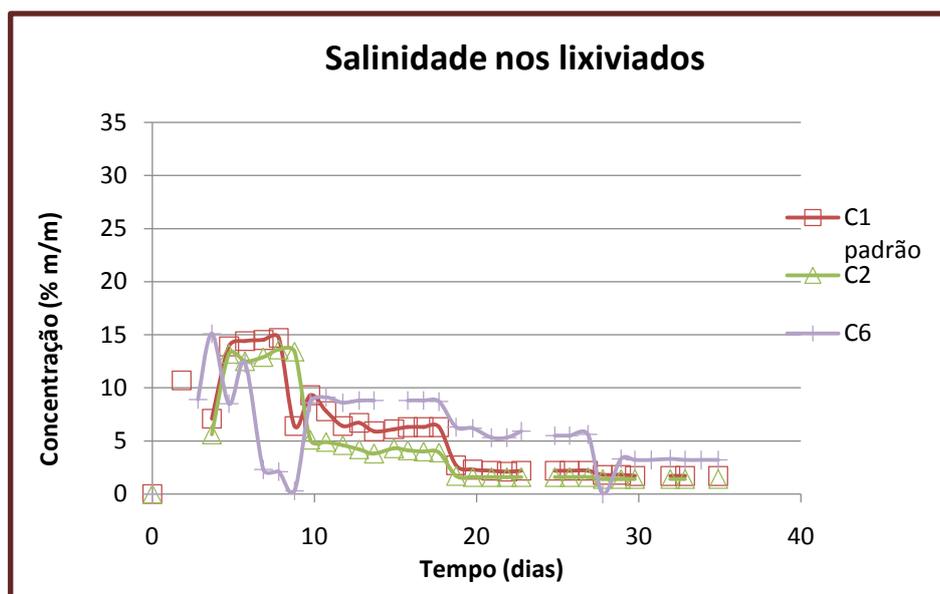


Gráfico 37- Evolução temporal da salinidade das colunas 1,2 e 6.

A salinidade da coluna 2 inicia com estabilidade perto de 13%. Após o fim do 1º ciclo de molha/seca esta estabilidade passa para um valor mais baixo que ronda 4%, onde permanece até ao fim do 2º ciclo. Posteriormente, desce para 2% onde se mantém até ao final do ensaio.

A coluna 6 já não apresenta este tipo de estabilidade. Os valores da salinidade durante o 1º ciclo de molha/seca são muito dispersos e bastante variáveis entre os 0 e 15%. Após o 1º ciclo adquire alguma estabilidade perto dos 8%. No fim do 2º ciclo os valores diminuem para cerca dos 6% terminando o ensaio estável perto dos 3%.

4.5.7 Coluna de mistura

4.5.7.1 pH

O gráfico 38 apresenta os valores obtidos para o pH da coluna 4 em comparação com os da coluna padrão (coluna 1).

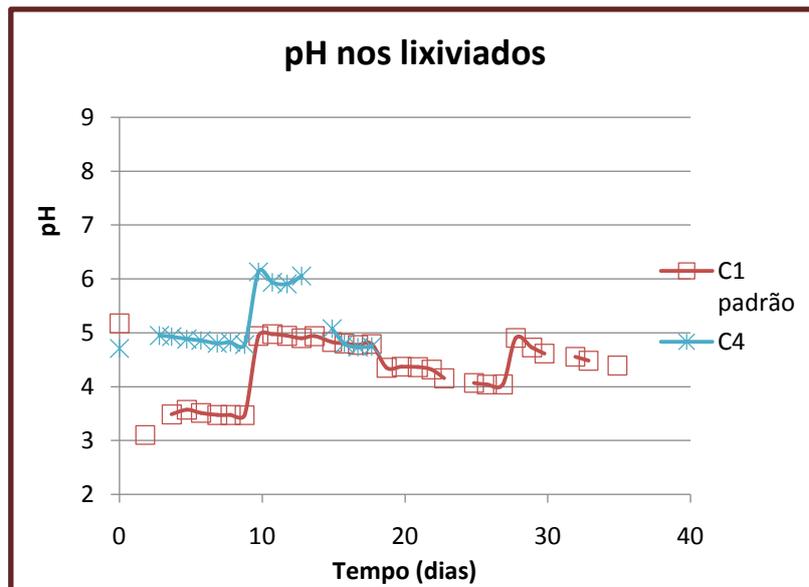


Gráfico 38 - Evolução temporal do pH das colunas 1 e 4.

Observa-se que os valores de pH dos lixiviados da coluna 4 são sempre superiores aos obtidos no resíduo mineiro. Durante o 1º ciclo o pH ronda o valor de 5, cerca de 2 valores acima do registado na Coluna 1 padrão. No 2º ciclo o valor de pH da coluna 4 sobe para 6 diminuindo gradualmente para 5 mantendo-se estável até ao final do ciclo.

4.5.7.2 Sólidos dissolvidos totais (SDT)

O gráfico dos SDT da coluna 4 em comparação com a coluna 1 padrão apresenta-se de seguida no gráfico 39.

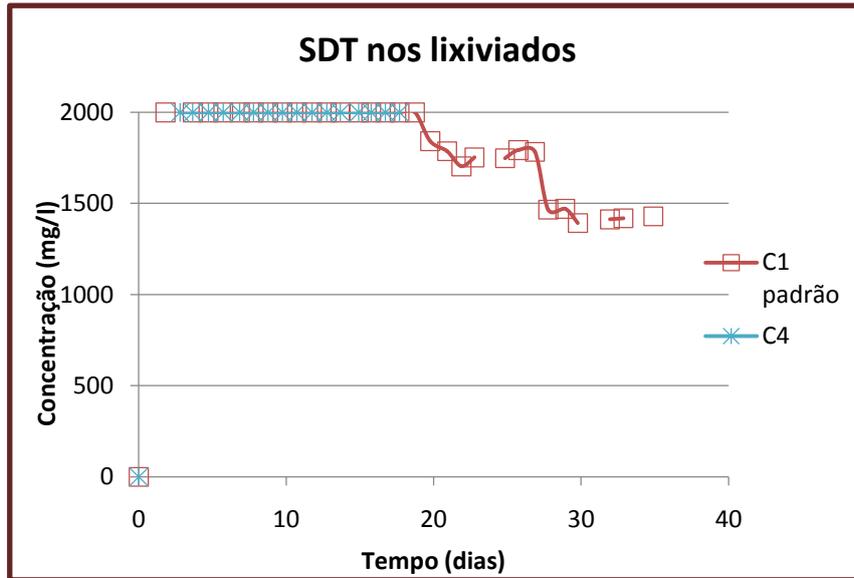


Gráfico 39 - Evolução temporal dos SDT das colunas 1 e 4.

Pode verificar-se que todos os valores registados para a coluna 4 são superiores ao máximo lido pelo equipamento.

4.5.7.3 Condutividade

A condutividade apresenta-se no gráfico 40:

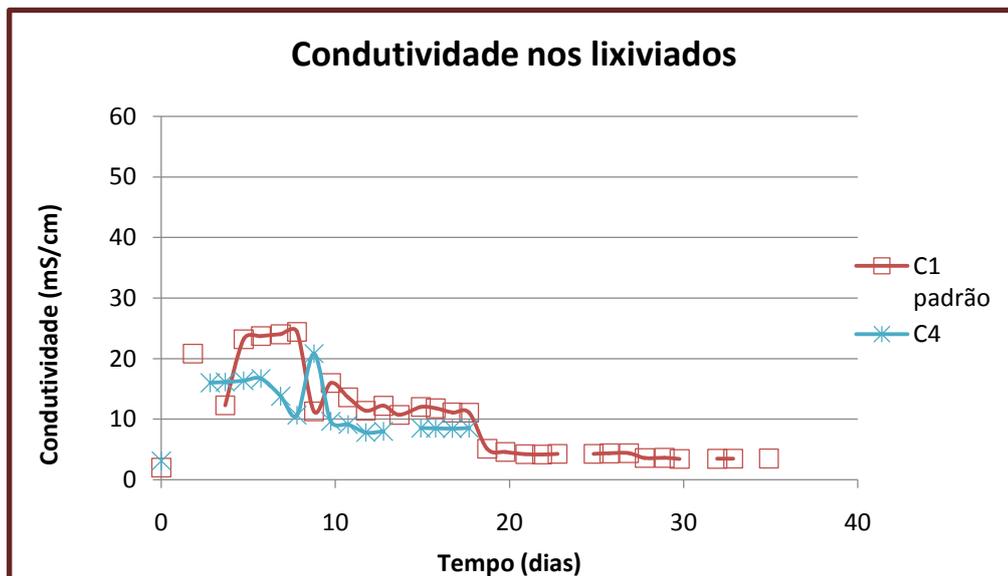


Gráfico 40 - Evolução temporal da condutividade das colunas 1 e 4.

Verifica-se que os valores da condutividade dos lixiviados na coluna 4 são inferiores aos registados na coluna 1. Inicialmente o valor situa-se perto de 15 mS/cm e vai diminuindo gradualmente até atingir estabilidade perto de 8 mS/cm.

4.5.7.4 Salinidade

A salinidade da coluna 4 está representada no gráfico 41 e é comparada com a coluna 1 (padrão).

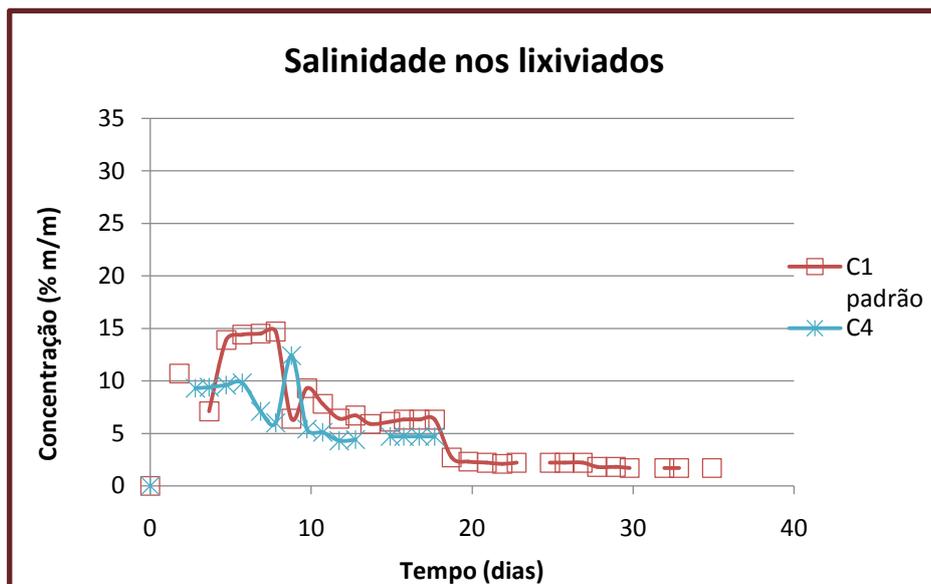


Gráfico 41 - Evolução temporal da salinidade das colunas 1 e 4.

Assim como a condutividade, também a salinidade se comporta com valores sempre inferiores aos do resíduo mineiro. Os valores iniciam-se perto dos 10% e diminuem gradualmente até estabilizar perto dos 5%.

4.6 Lixiviados acumulados

Como referido, os lixiviados foram sendo acumulados e guardados em frasco consoante iam terminando os ciclos de molha/seca. A avaliação referente aos lixiviados era também realizada nestes lixiviados para verificar a evolução dos parâmetros nos acumulados ao longo do tempo.

A série de gráficos que se segue pretende demonstrar a evolução dos lixiviados acumulados ao longo de todo o ensaio. A análise é realizada individualmente para cada coluna de ensaio.

4.6.1 Coluna 1 padrão

O gráfico 42 que se apresenta de seguida refere os valores obtidos nas diferentes análises do lixiviado que foi sendo acumulado durante o período de ensaio na Coluna 1 padrão. Esta coluna corresponde à avaliação dos resíduos em regime de molha/seca servindo como padrão para as restantes colunas.

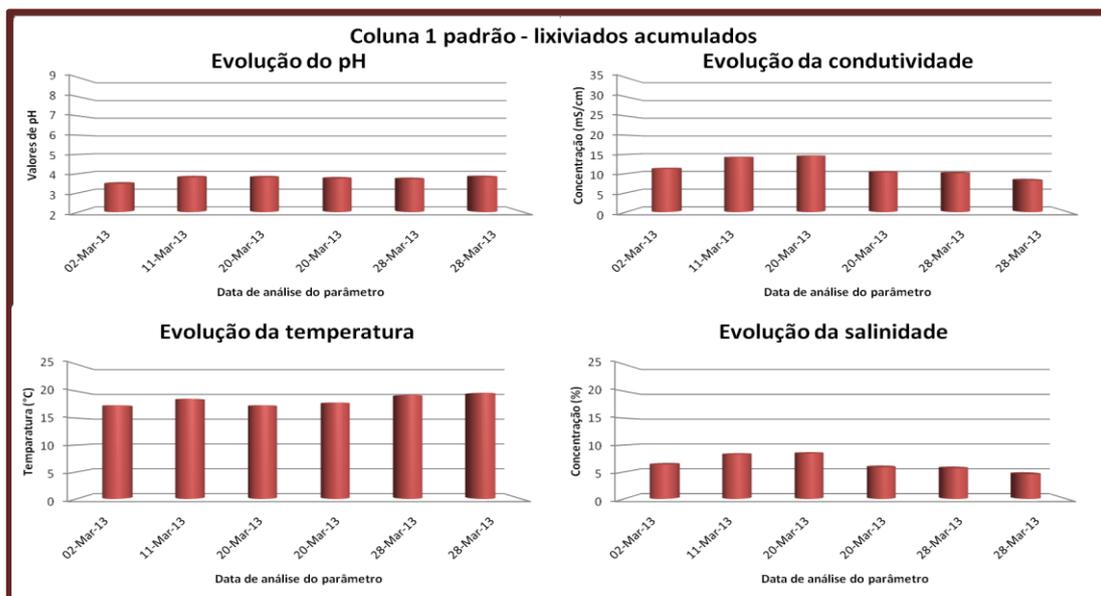


Gráfico 42 - Evolução dos parâmetros dos lixiviados acumulados ao longo do ensaio na Coluna 1 padrão.

Da avaliação do gráfico, verifica-se que o pH do lixiviado da coluna 1 padrão se apresenta ácido durante todo o período de ensaio. O seu valor mantém-se estável perto do pH 4.

A condutividade é um parâmetro que varia ligeiramente ao longo do percurso de ensaio. Inicia com um valor de cerca de 11 mS/cm que aumenta para perto dos 14 mS/cm nas duas análises seguintes. Quando se mistura o lixiviado proveniente do 3º ciclo de molha/seca este valor diminui cerca de 4 mS/cm para os 10 mS/cm. O valor diminui ainda mais quando se adiciona o 4º lixiviado proveniente do 4º ciclo de molha/seca. O valor diminui para cerca de 8 mS/cm.

Os lixiviados permaneceram a temperaturas entre os 18 e os 20 °C.

A salinidade da Coluna 1 padrão iniciou com um valor de cerca de 6%, mas aumentou cerca de 2% com a mistura do 2º lixiviado proveniente do 2º ciclo de molha/seca. A mistura do 3º lixiviado fez diminuir este valor para perto dos 6% novamente e termina com a mistura do 4º lixiviado num valor próximo dos 4%.

4.6.2 Coluna 2

O gráfico 43 apresenta os valores recolhidos nos lixiviados acumulados durante o ensaio da coluna 2. Esta permitia avaliar o uso de calcário como camada drenante e redutora do efeito de DMA.

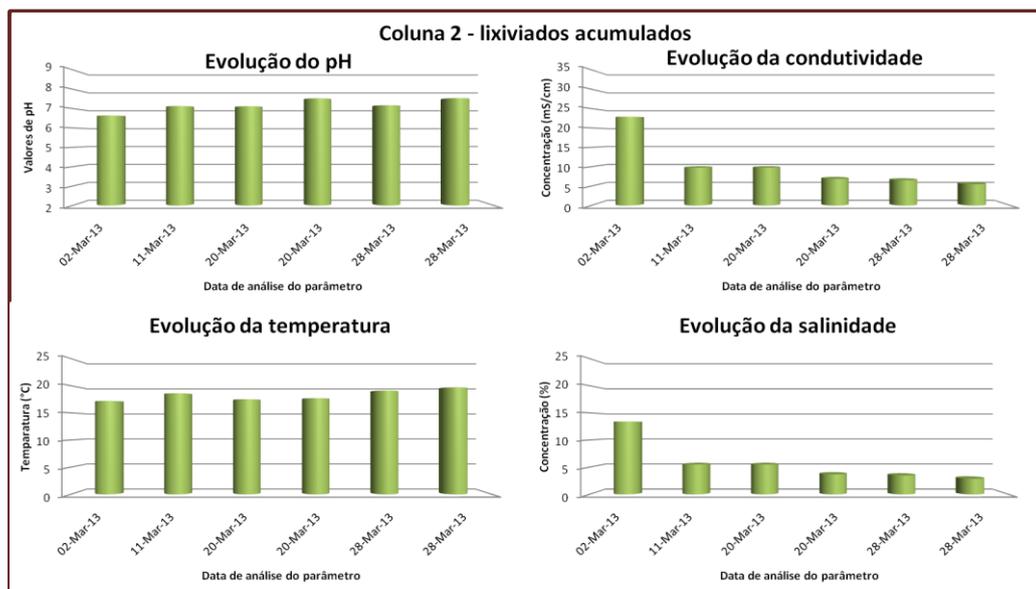


Gráfico 43 - Evolução dos parâmetros dos lixiviados acumulados ao longo do ensaio na coluna 2.

A coluna 2 que se apresentava com a camada drenante de calcário apresentou nos seus lixiviados valores consideravelmente estáveis a rondar pH 7. Verifica-se desta forma que o calcário se mostra eficaz na redução de acidez dos lixiviados.

A condutividade desta coluna sofre uma enorme diminuição após o 1º ciclo de molha/seca. O valor de cerca de 23 mS/cm inicial reduz para menos de metade, cerca dos 10 mS/cm. A redução continua ao longo da adição dos restantes lixiviados. Não de forma tão elevada, mas com redução de cerca de 3 mS/cm para cerca de 7 mS/cm. Com a adição do último lixiviado o valor desce para perto dos 5 mS/cm.

Os lixiviados permaneceram a temperaturas entre os 17 e os 20 °C.

A salinidade, assim como a condutividade, sofre uma diminuição significativa com a adição do lixiviado proveniente do 2º ciclo de molha/seca. O valor inicial de cerca de 13% passa para perto de 5%. Uma redução de 8% na salinidade do lixiviado. A adição do lixiviado proveniente do 3º ciclo de molha/seca faz reduzir o valor para perto de 4%, terminando em 3% após a adição do lixiviado resultante do 4º ciclo de molha/seca.

4.6.3 Coluna 3

O gráfico 44 apresenta os resultados obtidos na análise dos parâmetros dos lixiviados acumulados da coluna 3 com cobertura de composto.

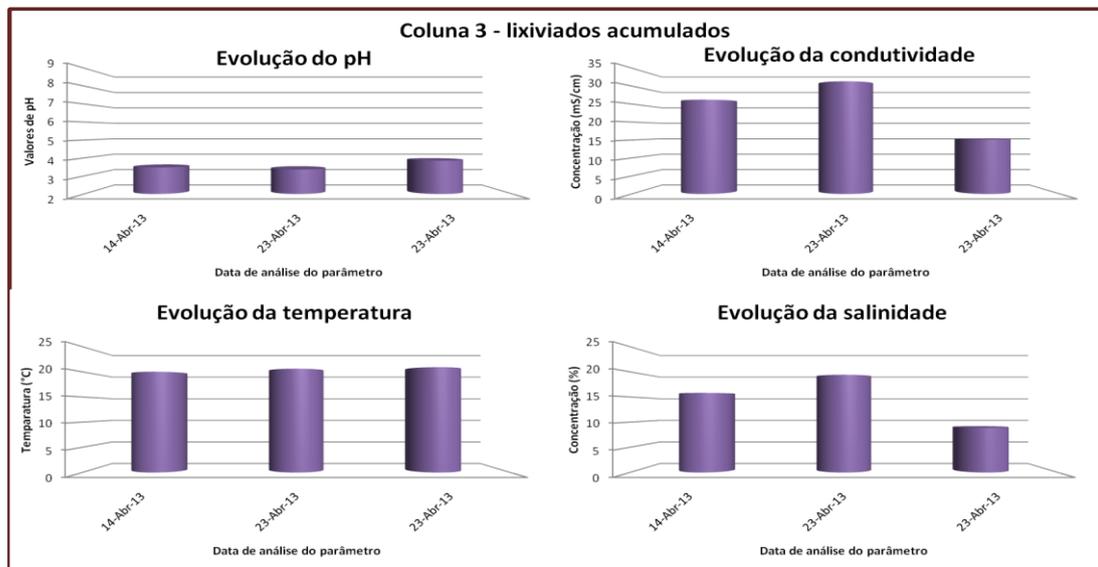


Gráfico 44 - Evolução dos parâmetros dos lixiviados acumulados ao longo do ensaio na coluna 3.

O valor de pH obtido nos lixiviados acumulados foi estável desde o início do ensaio da coluna 3. O valor esteve sempre perto do pH 4 ao longo dos 2 ciclos de molha/seca.

A condutividade sofreu uma subida de cerca de 5 mS/cm no repouso do primeiro lixiviado, revelando a continuação das reacções de dissociação na fase líquida. De cerca de 26 mS/cm passou para cerca de 31 mS/cm. Após a mistura do 2º lixiviado o valor desceu para perto dos 15 mS/cm, uma redução de cerca de 10 mS/cm.

Os lixiviados permaneceram a temperaturas perto dos 20 °C.

A salinidade sobe perto de 5 mS/cm no repouso do 1º lixiviado, passa de 15 mS/cm para 20 mS/cm. Com a mistura do lixiviados proveniente do 2º ciclo de molha/seca o valor reduz cerca de 12 mS/cm, passando de 20 mS/cm para 8 mS/cm.

4.6.4 Coluna 4

O gráfico 45 que se segue apresenta os valores recolhidos na análise dos lixiviados acumulados na coluna 4 que ensaiou a mistura de composto com o resíduo mineiro.

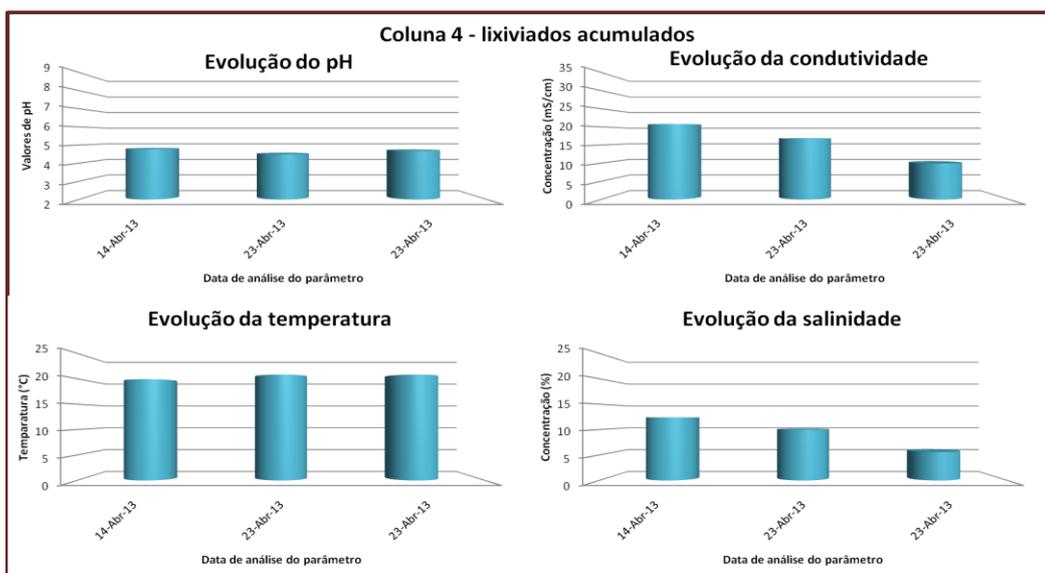


Gráfico 45 - Evolução dos parâmetros dos lixiviados acumulados ao longo do ensaio na coluna 4.

O valor de pH da coluna 4 permaneceu estável ao longo dos 2 ciclos de molha/seca, perto do valor de pH 5.

A condutividade apresentou uma evolução decrescente ao longo do ensaio. O primeiro lixiviado diminuiu cerca de 4 mS/cm no período de repouso de um ciclo. No início do 2º ciclo registava um valor de 21 mS/cm diminuindo para perto dos 17 mS/cm no fim do 2º ciclo e antes da mistura do segundo lixiviado. Após a mistura do lixiviado proveniente do 2º ciclo de molha/seca o valor volta a reduzir para perto dos 10 mS/cm, uma redução de cerca de 7 mS/cm.

Os lixiviados permaneceram a temperaturas perto dos 20 °C.

A salinidade voltou a sofrer a mesma evolução que a condutividade. Ou seja, uma evolução decrescente diminuindo ao longo dos dois ciclos cerca de 7%. A maior diminuição regista-se após a mistura do segundo lixiviado, cerca de 4% de redução da salinidade, atingindo um valor de 6%.

4.6.5 Coluna 5

A coluna 5, que ensaiou a utilização de cascas de marisco como cobertura consumidora de oxigénio, apresenta os valores de lixiviados acumulados que se encontram no gráfico 46.

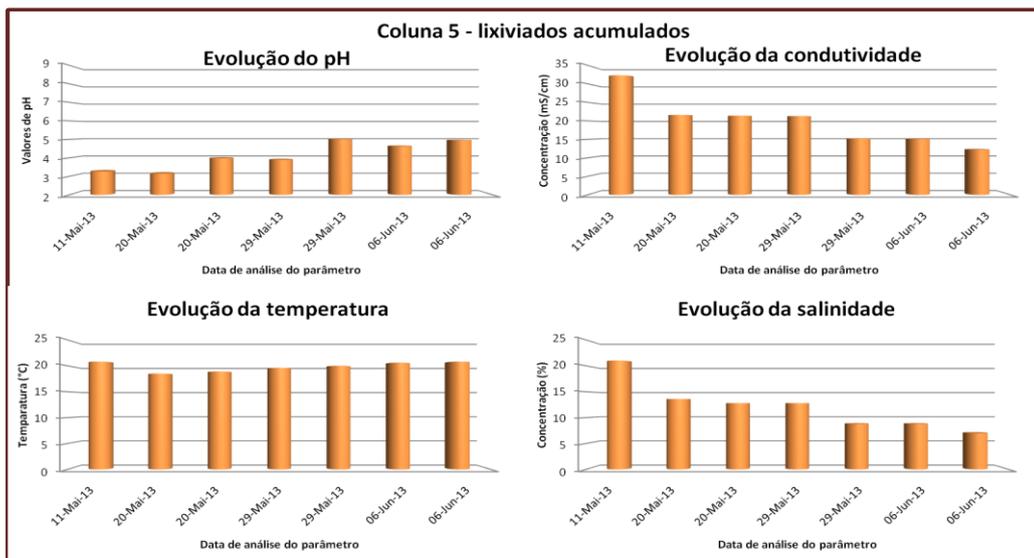


Gráfico 46 - Evolução dos parâmetros dos lixiviados acumulados ao longo do ensaio na coluna 5.

Ao analisar o gráfico verifica-se que a coluna 5 apresenta uma ligeira subida do valor de pH. Inicia o ensaio com um pH de 3 e termina a registar uma subida até ao valor de 5.

A condutividade segue uma evolução diferente. Reduz o seu valor ao longo do ensaio de forma bastante visível. O valor inicial desce cerca de 11 mS/cm ao descer de 33 mS/cm para perto dos 22 mS/cm. Esta descida é registada durante o repouso entre o fim do 1º ciclo e antes da mistura do segundo lixiviado. Após mistura o valor mantém-se estável até ao início do 4º ciclo perto dos 22 mS/cm. Após mistura do terceiro lixiviado o valor sofre uma redução de cerca de 7 mS/cm para 15 mS/cm e permanece estável ao longo do repouso. Com a mistura do quarto lixiviado o valor diminui ligeiramente até um valor perto de 13 mS/cm.

Os lixiviados variaram a temperaturas entre os 19 e 21°C.

A salinidade, mais uma vez, acompanha o comportamento da condutividade. Inicia o registo com valor superior a 20% e após o repouso de um ciclo baixa para um valor inferior a 15%. Com a mistura do segundo lixiviado este valor desce cerca de 1% e mantém-se durante o período de repouso. Com a mistura do terceiro lixiviado o valor volta a descer para cerca de 9% e mantém-se estável durante o repouso. O valor volta a reduzir com a mistura do quarto lixiviado para perto dos 7%.

4.6.6 Coluna 6

O último gráfico 47 apresenta o desenvolvimento dos valores obtidos na coluna 6, onde se ensaiou a camada drenante com cascas de marisco.

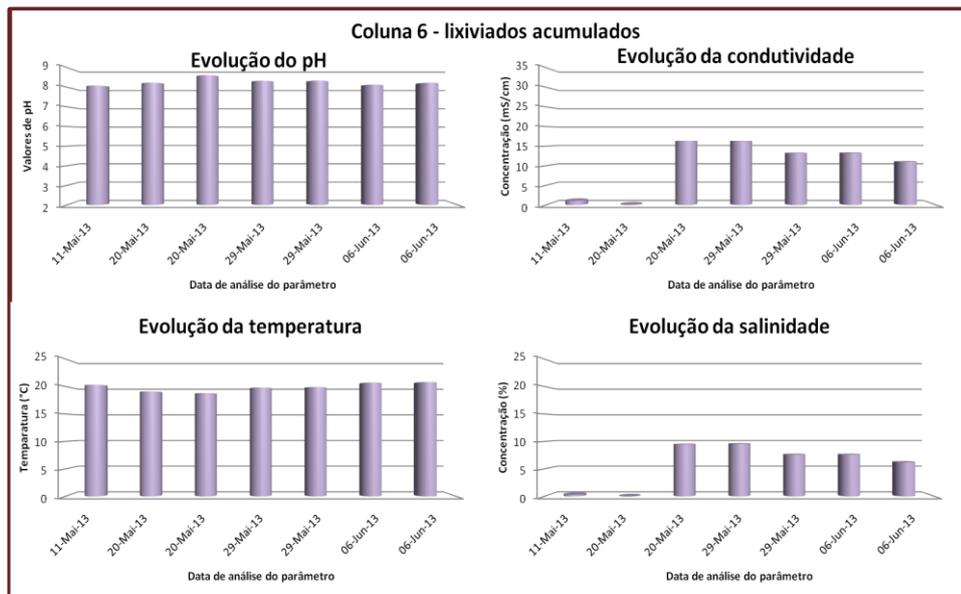


Gráfico 47 - Evolução dos parâmetros dos lixiviados acumulados ao longo do ensaio na coluna 6.

Verifica-se que na coluna 6 obtemos um valor de pH a rondar o valor 8. Durante todo o período de avaliação este valor foi constante.

A condutividade inicia o primeiro lixiviado com valor de 1 mS/cm descendo durante o repouso para perto de 0 mS/cm. Contudo com a adição do segundo lixiviado este valor sobe bastante, para perto de 16 mS/cm. Este valor mantém-se estável ao longo do período de repouso. Com a adição do terceiro lixiviado este valor sofre um decréscimo de cerca de 3 mS/cm, passando para um valor próximo de 13 mS/cm. A redução volta a verificar-se após a adição do quarto lixiviado rondando os 11 mS/cm.

Os lixiviados variaram a temperaturas entre os 19 e 21°C.

A salinidade inicial registada no primeiro lixiviado é próxima de 0% para a leitura inicial e para a realizada após o primeiro período de repouso. Com a adição do segundo lixiviado este valor cresce para perto dos 10% e mantém-se estável durante o ciclo de repouso. A mistura do terceiro lixiviado permite que este valor desça para perto de 8%, uma descida de 2%.

Em termos de resumo, os valores da média ponderada obtidos nos lixiviados estão presentes na tabela 17:

Tabela 17 - Valores de média ponderada dos lixiviados acumulados.

| | C1 padrão | C2 | C3 | C4 | C5 | C6 |
|-----------------------------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Média pH | 3,762 | 7,272 | 3,579 | 4,631 | 4,342 | 8,271 |
| Média Condutividade (mS/cm) | 11,09 | 8,28 | 23,86 | 14,94 | 17,77 | 11,54 |
| Média Temperatura (°C) | 18,6 | 18,5 | 20,6 | 20,6 | 19,9 | 20,0 |
| Média Salinidade (%) | 6,3 | 4,6 | 14,5 | 8,8 | 10,6 | 6,6 |

4.7 Análise de metais - fase sólida

Foi realizada a avaliação de metais a todos os materiais na fase sólida que se submeteram a ensaio. Essa avaliação foi realizada antes e após os ensaios para permitir verificar a alteração (perda ou ganho) dos metais detectados. A análise foi realizada com recurso a um analisador expedito de fluorescência por raios-X utilizando o protocolo estabelecido em anexo (Anexo 1 - Protocolo VII).

A série de gráficos seguinte permite avaliar estas alterações e divide-se consoante a estrutura realizada anteriormente: colunas com cobertura, colunas com camada drenante e coluna de mistura.

4.7.1 Colunas com cobertura

Para as colunas com cobertura realizou-se uma análise do resíduo mineral, do composto e das cascas de marisco utilizadas para cobrir na fase inicial e após ensaio de ciclos de molha/seca.

O gráfico 48 que se segue apresenta os valores de metais presentes nos resíduos mineiros com valores mais significativos (maiores de 2000 ppm).

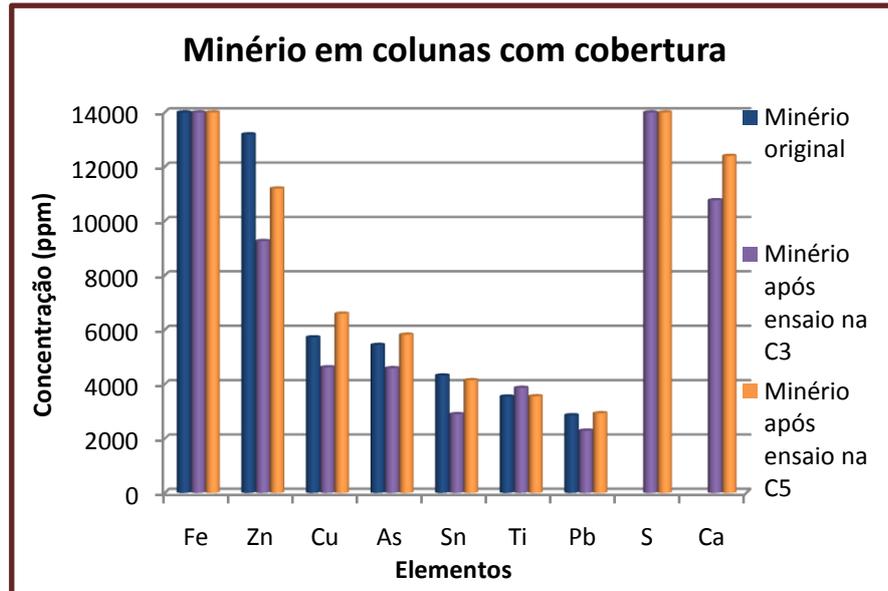


Gráfico 48 - Valores obtidos para metais (> 2000 ppm) na leitura por raios-X nos resíduos mineiros e tratados na coluna 3 e 5.

A presença de Fe nos resíduos mineiros é de tal forma elevada que o equipamento assume uma leitura com valor superior a 10% nos três resíduos analisados.

O Zn sofre a redução do seu valor inicial nos dois ensaios em coluna. Na coluna 3 com cobertura de composto ocorre uma redução de cerca de 30% do valor inicial, mas na coluna 5, com uso de cascas de marisco, esta redução é menor. Cerca de 15%.

O Cu na coluna 3 sofre uma redução de cerca de 19% do valor registado no resíduo mineiro original. Contudo, não se regista a mesma redução na coluna 5. Pelo contrário, este valor aumenta cerca de 15%.

O elemento As verifica o mesmo comportamento que o elemento Cu. Na coluna 3 a redução situa-se nos 16% do valor inicial. O aumento do As na coluna 5 é de perto de 7%.

Mais uma vez ocorre o mesmo comportamento com um elemento analisado. O Sn diminui na coluna 3 e na coluna 5, respectivamente 33% e 4%.

O elemento Ti é o que apresenta menor alteração na presença dos resíduos. Sofre uma subida de cerca de 9% na coluna 3 e na coluna 5 a sua presença é muito próxima da inicial.

O Pb na coluna 3 diminui a sua presença em cerca de 20% em comparação com o resíduo mineiro sem ensaio. Pelo contrário, a coluna 5 sofre um aumento de quantidade de perto de 3%.

Os elementos S e Ca não foram analisados na amostra inicial de resíduo mineiro não podendo ser comparado com o obtido nas colunas. Contudo o elemento S está presente nas

amostras das colunas com uma elevada percentagem, sendo referida pelo equipamento como superior a 10%. O Ca embora não podendo ser comparado com a amostra inicial pode ser verificado que na coluna 5 tem uma presença superior de cerca de 15% em relação à verificada na coluna 3.

Existem ainda alguns metais com uma presença menor (< 2000 ppm) que se apresentam no gráfico 49.

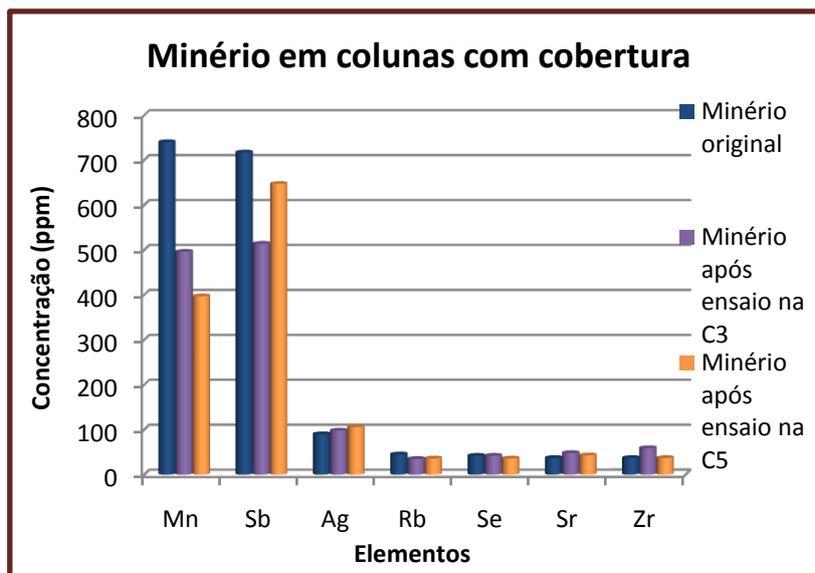


Gráfico 49 - Valores obtidos para metais (< 2000 ppm) na leitura por raios-X nos resíduos mineiro e tratados na coluna 3 e 5.

Pela análise do gráfico verifica-se que o elemento Mn tem uma franca diminuição após os ciclos de molha/seca a que se sujeitam as colunas. A coluna 3 apresenta uma diminuição de perto de 33% do elemento quando comparado com o resíduo original. O valor de redução do metal na coluna 5 é ainda superior, situando-se perto dos 46%.

No elemento Sb ocorre a redução da sua presença nas duas colunas de ensaio. Na coluna 3 a sua redução é superior à registada na coluna 5. A coluna 3 diminui o elemento Sb 28% e na coluna 5 a redução foi de apenas 10%.

O elemento Ag aumenta a sua presença na composição dos minérios analisados. Na coluna 3 o elemento aumenta 9% e 18% na coluna 5.

O Rb diminui a sua quantidade nos minérios avaliados por ensaio nas colunas. Na coluna 3 a redução é de 22% e na coluna 5 reduz cerca de 20%.

No metal Se não ocorre alteração da sua presença na coluna 3. Contudo, na coluna 5 a diminuição é de cerca de 14% quando comparada com a presença do minério inicial.

Apesar de apresentar um valor muito pequeno, o elemento Sr verifica o aumento da sua quantidade nas colunas avaliadas por ensaio. Na coluna 3 esse aumento é de 30%, mas na coluna 5 sofre um aumento menor, cerca de 16%.

O metal Zr aumenta a sua quantidade em 59% na coluna 3 mantendo o mesmo valor que o minério original na coluna 5.

Importa ainda analisar quais as alterações sofridas pelas respectivas coberturas das colunas de ensaio. Assim, os próximos gráficos apresentam a alteração do composto e das cascas de marisco perante metais presentes antes e após os ciclos de molha/seca.

Para melhor análise realiza-se a separação entre metais com quantidade superior a 1000 ppm e inferior. O gráfico 50 apresenta os valores obtidos na leitura de fluorescência de raios-X no composto original e obtido após ensaio na coluna 3.

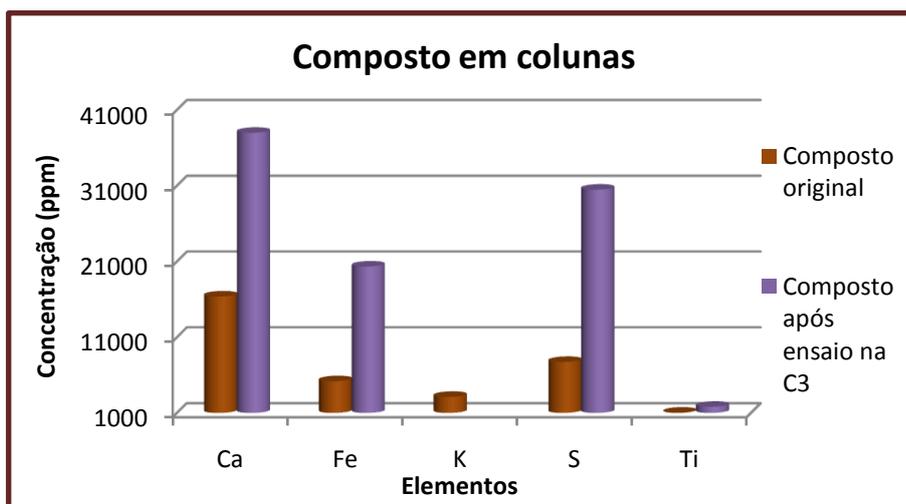


Gráfico 50 - Valores obtidos para metais (> 1000 ppm) na leitura por raios-X no composto e na coluna 3.

O elemento Ca sofre um aumento de 132% do valor inicial registado no composto original.

O metal Fe sofre um aumento ainda superior. Cerca de 290% mais que o valor registado no composto inicial.

O elemento K deixa de ser detectado no composto obtido da coluna 3.

Verifica-se que também o elemento S apresenta um aumento significativo da sua quantidade no composto removido da coluna 3. Este aumento é superior a 290%.

De todos os elementos presentes no composto da coluna 3, o elemento Ti é o que apresenta aumento menor. Fica-se por um valor de 74% quando comparado com a presença do composto original.

Ainda na avaliação de composto, resta-nos verificar o comportamento de metais com menor presença (< 1000 ppm) presente no gráfico 51.

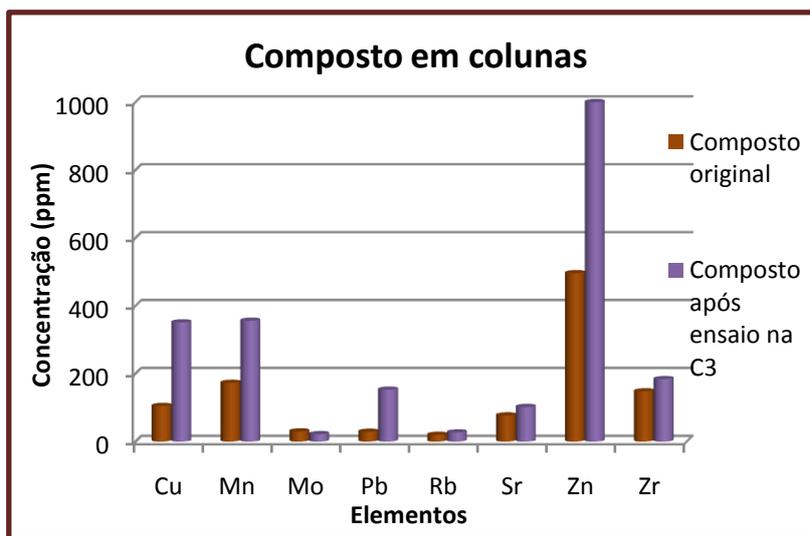


Gráfico 51 - Valores obtidos para metais (< 1000 ppm) na leitura por raios-X no composto e na coluna 3.

Da análise do gráfico verifica-se que todos os elementos, excepto o Mo, sofrem um aumento na quantidade após o ensaio. Assim, o Cu aumenta mais de 230%, o Mn cerca de 100%, o Pb mais de 400%, o Rb e o Sr aumentam no valor dos 30%, o Zn aumenta o seu valor em 135% e o Zr fica-se pelo aumento de 24%.

O Mo é o único elemento que verifica uma diminuição da sua quantidade em cerca de 24%.

A avaliação da alteração dos metais presentes nas cascas de marisco comparando com os originais e na coluna 5 é também presente nos gráficos seguintes.

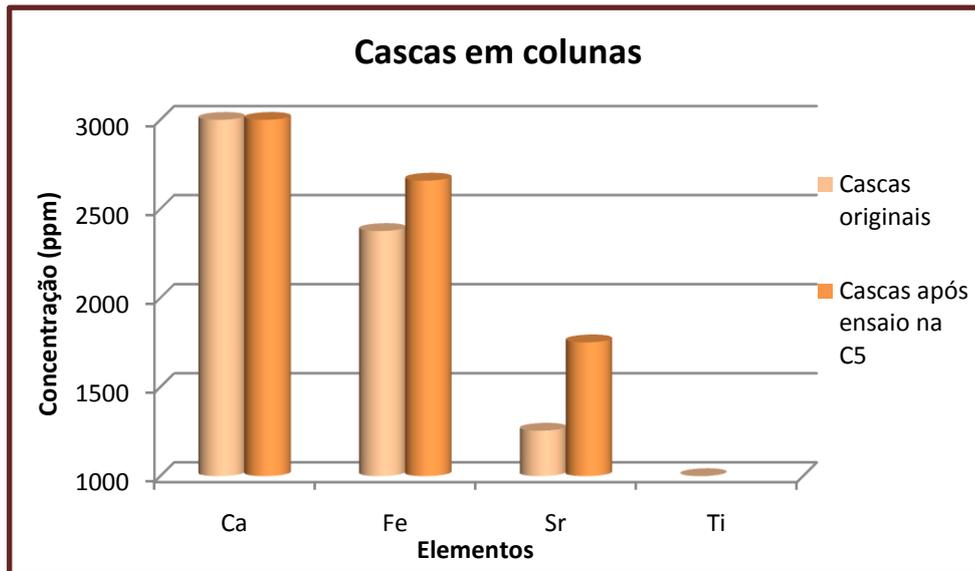


Gráfico 52 - Valores obtidos para metais (> 1000 ppm) na leitura por raios-X nas cascas e na coluna 5.

O valor de Ca presente nas cascas de marisco, quer originais quer após ciclos de molha/seca, é de tal modo grande que o leitor de raios-X apresenta um valor superior a 10%.

O Fe detectado nas cascas aumentou nas cascas removidas da coluna 5. Um valor superior ao original de cerca de 12%.

O metal Sr também viu a sua quantidade aumentar na coluna 5. O valor cresceu cerca de 40%.

Curiosamente, o elemento Ti diminuiu a sua presença na coluna 5. De tal forma, que o equipamento de raios-X o coloca nos elementos não detectados.

A análise dos elementos presentes nas cascas com quantidade inferior a 1000 ppm encontra-se no gráfico 53.

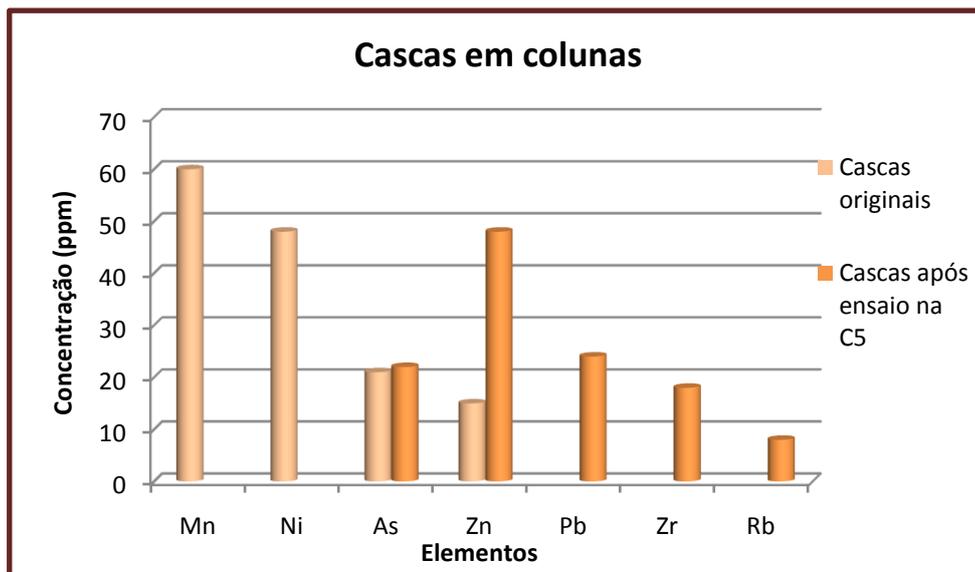


Gráfico 53 - Valores obtidos para metais (< 1000 ppm) na leitura por raios-X nas cascas e na coluna 5.

Verifica-se que os elementos Mn e Ni deixam de ser encontrados pelo equipamento nas cascas removidas da coluna 5.

O As e o Zn vêm a sua presença aumentar nos resíduos de cascas utilizados como cobertura na coluna 5. Assim, o aumento é de 12% e 40%, respectivamente.

Três outros elementos, Pb, Zr e Rb, vêm a sua presença a aumentar após os ciclos de molha/seca sofridos pela coluna 5. Inicialmente não eram detectados pelo equipamento nas cascas originais e aumentam para perto de 20 ppm no Pb e Zr e para 8 ppm no elemento Rb.

4.7.2 Colunas com camada drenante

Para analisar os ensaios com utilização de camada drenante devemos abordar as colunas 2 e 6 com, respectivamente, calcário e cascas de marisco como camada drenante. O gráfico 54 apresenta os elementos encontrados nas duas colunas (2 e 6) com presença superior a 2000 ppm.

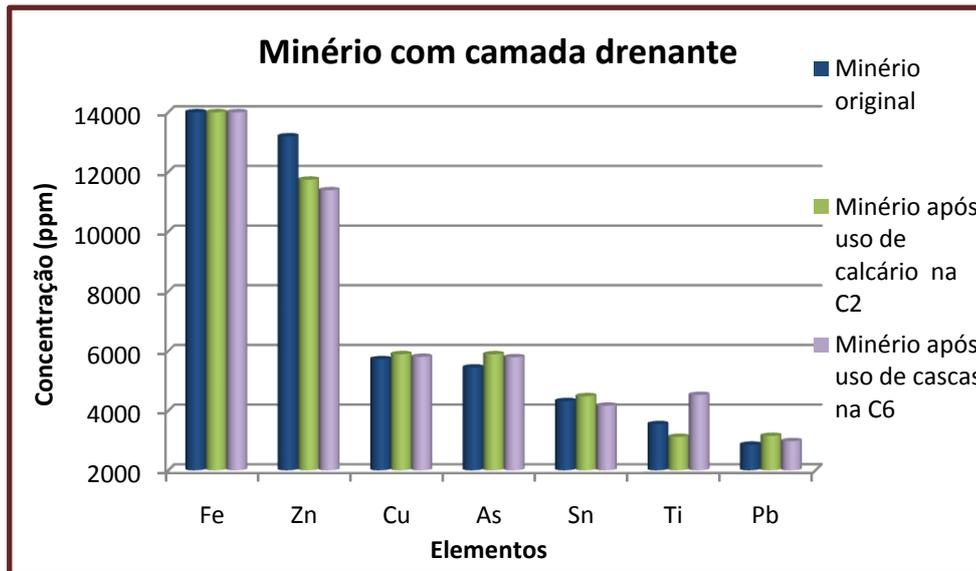


Gráfico 54 - Valores obtidos para metais (> 2000 ppm) na leitura por raios-X nos resíduos mineiro e tratados na coluna 2 e 6.

O Fe mais uma vez demonstra uma elevada presença no resíduo mineiro. O equipamento não permite a avaliação da sua quantidade nem antes nem após os ciclos de molha/seca. Nos dois casos o valor é superior a 10%.

O Zn apresenta uma diminuição nos dois ensaios de coluna. Na coluna 2 essa redução é de 11%, mas na coluna 6 reduz ainda mais, cerca de 14% comparando com o minério original.

O elemento Cu pelo contrário aumenta a sua presença. É uma pequena alteração, mas na coluna 2 aumenta 3% e na coluna 6 apenas 1%.

O As também sofre aumento da sua quantidade após ciclos de molha/seca. Na coluna 2 este aumento ronda os 8% e na coluna 6 esse valor é de 6%.

O elemento Sn por sua vez já apresenta um comportamento diferente. Na coluna 2 sofre um aumento de 4% e a mesma percentagem de perda se regista para a coluna 6.

O metal Ti também apresenta uma redução na coluna 2 e um aumento na coluna 6. Estes valores são de, respectivamente, 12% e 28%.

Analisando o elemento Pb, verificamos que nos dois ensaios ocorre o aumento do seu valor. Na coluna 2 falamos de um aumento de 10% do valor inicial, enquanto na coluna 6 esse valor é mais pequeno, ficando pelos 4%.

Após esta avaliação, resta realizar a avaliação dos restantes metais presentes nos minérios, mas em quantidade inferior a 2000 ppm. O próximo gráfico representa esses registos.

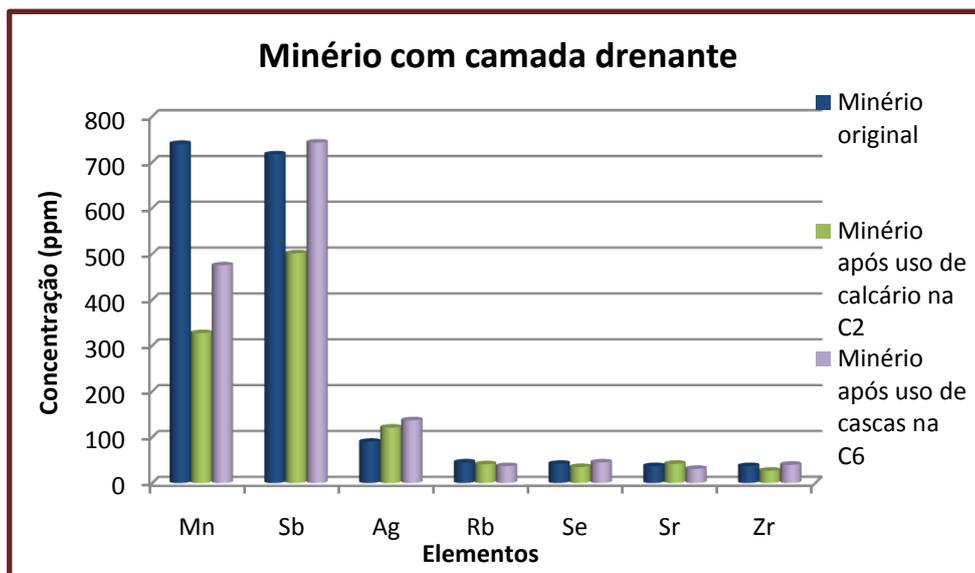


Gráfico 55 - Valores obtidos para metais (< 2000 ppm) na leitura por raios-X nos resíduos mineiro e tratados na coluna 2 e 6.

Verifica-se que o elemento Mn sofre uma clara redução da sua presença no minério resultante dos ensaios nas colunas 2 e 6. A redução é de 56% na coluna 2 e de 36% na coluna 6.

O metal Sb já não realiza o mesmo comportamento. Apresenta uma redução de cerca de 30% na coluna 2, mas na coluna 6 sofre um aumento de 4% em comparação com o minério original.

O metal Ag faz a sua presença aumentar após os ciclos de molha/seca realizados nas colunas. Na coluna 2 este aumento foi de 34% e na coluna 6 foi ainda superior atingindo os 52%.

O elemento Rb sofre redução nos dois ensaios em coluna. Na coluna 2 falamos de uma redução de 9% e na coluna 6 de 18% de redução.

O Se diminui a sua presença na coluna 2 cerca de 17%, mas já na coluna 6 o mesmo não acontece. Pelo contrario o seu valor aumenta 7% quando comparado com o original.

O metal Sr aumenta o valor na coluna 2 cerca de 14% do valor do minério original. Já na coluna 6 esse valor reduz cerca de 16%.

Por fim, o metal Zr reduz na coluna 2 cerca de 27% comparando com o seu valor inicial, mas aumenta cerca de 8% na coluna 6.

No que diz respeito a esta análise, falta ainda verificar o que se passa com os elementos metálicos na camada drenante utilizada (as cascas de marisco). Assim os gráficos seguintes apresentam os dados recolhidos.

O gráfico 56 apresenta os elementos metálicos presentes em quantidade superior a 1000 ppm.

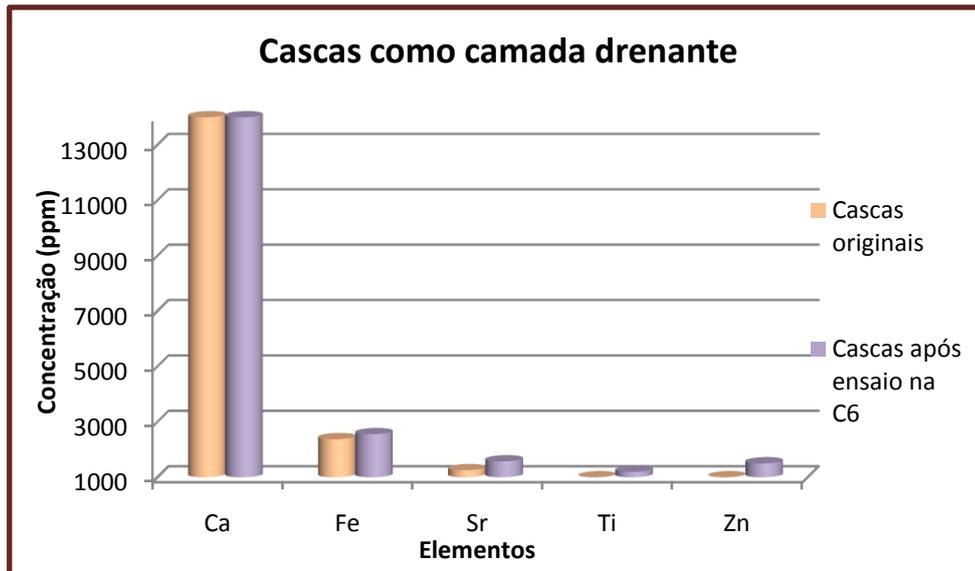


Gráfico 56 - Valores obtidos para metais (> 1000 ppm) na leitura por raios-X nas cascas e na coluna 6.

Nestes dois materiais a presença de Ca é demasiadamente elevada. O equipamento reflectiu o registo superior a 10%.

Os restantes elementos metálicos apresentaram subida da sua presença nas cascas removidas da coluna 6. Esses aumentos foram bastante diferentes. O Fe aumentou cerca de 8%, o metal Sr perto de 25% e o Ti cerca de 43%. O elemento Zn é o que mais se destaca pois o seu aumento é de perto de 10000%. O valor inicial registado é de 15 ppm e passa a ser de 1504 ppm.

O gráfico 57 apresenta os valores registados por raios-X para os elementos metálicos com presença inferior a 1000 ppm.

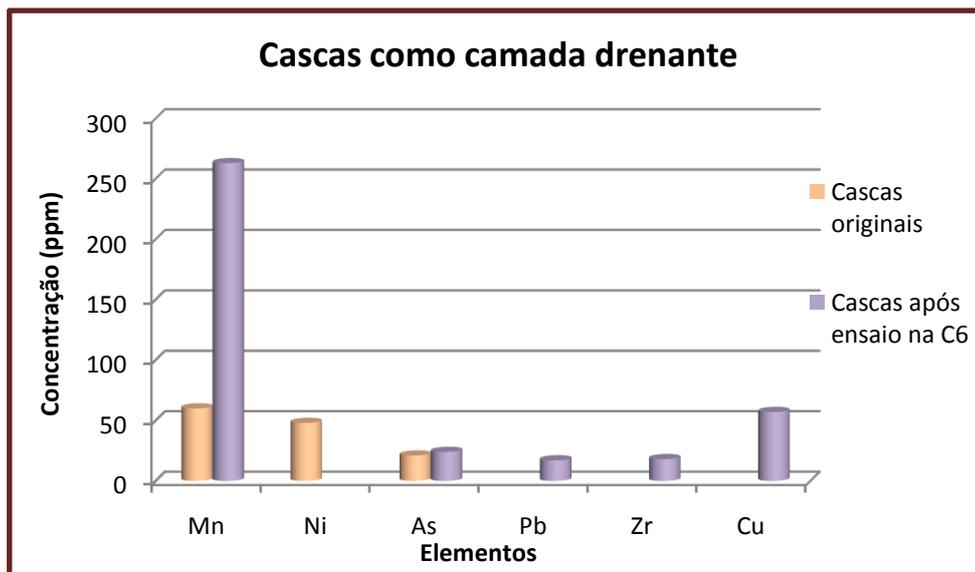


Gráfico 57 - Valores obtidos para metais (< 1000 ppm) na leitura por raios-X nas cascas e na coluna 6.

No elemento Mn verifica-se uma enorme subida do valor presente após os ciclos de molha/seca. Este aumento é de cerca de 340% do registado inicialmente nas cascas originais.

Em contrapartida, o elemento Ni deixa de ser detectado pelo equipamento após os ciclos a que se submeteu a coluna 6.

O As apresenta uma ligeira subida de valor na coluna 6, de cerca de 14%.

Os elementos Pb, Zr e Cu inicialmente não eram identificáveis nas cascas e passam a ter presença após os ciclos de molha/seca a que se submeteu a coluna 6.

4.7.3 Coluna de mistura

Na realização da avaliação dos elementos metálicos presentes apenas é tida em conta a comparação entre o resíduo original e a mistura resultante da coluna 4. Isto porque como a proporção utilizada é de 1:2 (composto: resíduo mineiro) prevalecem as características físicas do minério sobre o composto.

O gráfico 58 que se segue pretende comparar esta análise.

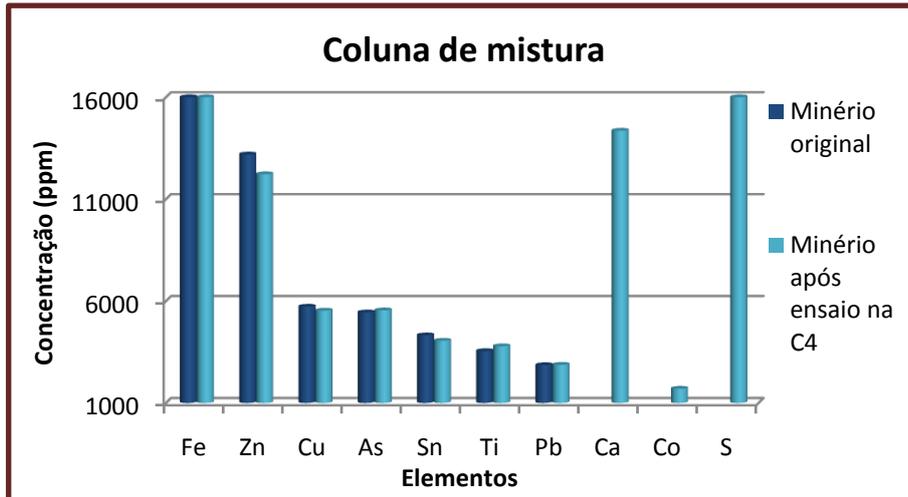


Gráfico 58 - Valores obtidos para metais (> 1000 ppm) na leitura por raios-X na mistura da coluna 4.

De referir que os elementos Ca, Co e S não fizeram parte da primeira análise realizada ao minério. Por esse motivo não é possível verificar se existe aumento ou redução destes metais após os ciclos realizados.

O Fe é mais uma vez um elemento com presença superior a 10% registada pelo equipamento.

O Zn, o Cu e o Sn apresentam uma redução de 7%, 3% e 6%, respectivamente, na coluna 4.

Os elementos As, Ti e Pb pelo contrário apresentam valores superiores aos registados pelo minério original. Os aumentos são, respectivamente, de 2%, 7% e 1%.

Falta ainda analisar o comportamento dos restantes metais com presença inferior a 1000 ppm. O gráfico 59 que se segue traduz essa informação.

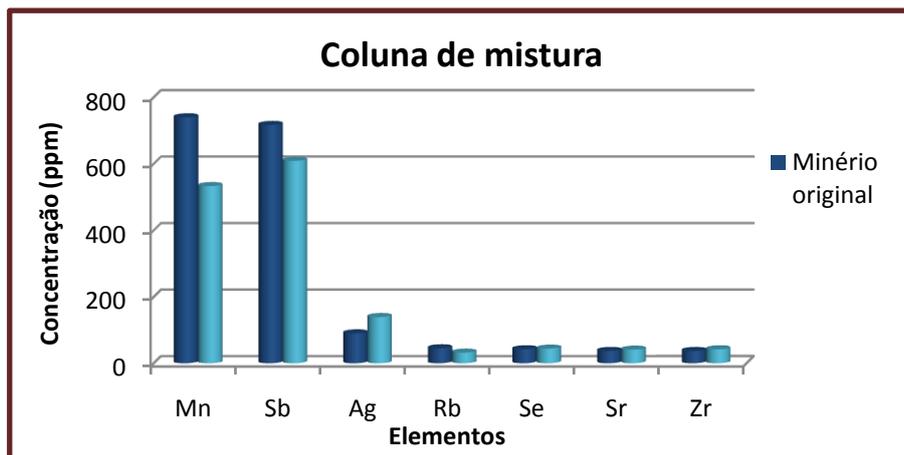


Gráfico 59 - Valores obtidos para metais (< 1000 ppm) na leitura por raios-X na mistura da coluna 4.

Na coluna 4 verifica-se que três dos elementos sofrem redução do seu valor após os ciclos de molha/seca. São eles o Mn, o Sb e Rb. Estes elementos reduzem a sua presença em 28%, 15% e 29%, respectivamente.

Os restantes elementos sofrem um aumento do seu valor quando comparados com o minério original. O elemento Ag aumenta cerca de 54% do valor. Os elementos Se, Sr e Zr aumentam mais ligeiramente com valores de 5%, 11% e 14%, respectivamente.

Seguidamente, apresentam-se três tabelas (18, 19 e 20) que apresentam as diferenças existentes entre o resíduo mineiro (minério original) e o resíduo retirado das colunas analisadas. Em cada tabela é ainda apresentada a média obtida de todas as diferenças que traduz a evolução global do processo de lixiviação no resíduo mineiro.

Tabela 18 - Comparação da leitura de fluorescência de raios-X nas colunas 1 e 2 com o minério original, diferenças por elemento e médias globais.

| Elemento | Minério original | | Coluna 1 | | | Coluna 2 | | |
|----------|-------------------------|------|--------------------|-----|------|--------------------|-----|------|
| | ppm | +/- | ppm | +/- | ≠ | ppm | +/- | ≠ |
| Fe | > 10% | 1% | >10% | 1% | | >10% | 1% | |
| Zn | 13192 | 262 | 11154 | 248 | 15% | 11740 | 241 | 11% |
| Cu | 5723 | 134 | 5371 | 140 | 6% | 5890 | 140 | -3% |
| As | 5443 | 112 | 5617 | 127 | -3% | 5888 | 123 | -8% |
| Sn | 4317 | 102 | 4148 | 110 | 4% | 4482 | 108 | -4% |
| Ti | 3544 | 1099 | 3845 | 471 | -8% | 3120 | 374 | 12% |
| Pb | 2857 | 67 | 2951 | 76 | -3% | 3153 | 74 | -10% |
| Mn | 740 | 149 | 356 | 72 | 52% | 327 | 59 | 56% |
| Sb | 717 | 52 | 637 | 58 | 11% | 501 | 54 | 30% |
| Ag | 90 | 23 | 129 | 26 | -43% | 121 | 24 | -34% |
| Rb | 45 | 4 | 37 | 4 | 18% | 41 | 4 | 9% |
| Se | 42 | 7 | 34 | 7 | 19% | 35 | 7 | 17% |
| Sr | 37 | 4 | 39 | 4 | -5% | 42 | 4 | -14% |
| Zr | 37 | 5 | 32 | 5 | 14% | 27 | 5 | 27% |
| S | NA | | >10% | 4% | | >10% | 3% | |
| Ca | NA | | 10850 | 807 | | 8749 | 609 | |
| Co | ND | | | | | | | |
| | | | Média | | 6% | Média | | 7% |
| | Redução da concentração | | NA – não analisado | | | ND – não detectado | | |

Tabela 1 - Comparação da leitura de fluorescência de raios-X nas colunas 3 e 4 com o minério original, diferenças por elemento e médias globais.

| Elemento | Minério original | | Coluna 3 | | | Coluna 4 | | |
|----------|-------------------------|------|--------------------|-----|------|--------------------|-----|------|
| | ppm | +/- | ppm | +/- | ≠ | ppm | +/- | ≠ |
| Fe | > 10% | 1% | >10% | 1% | | >10% | 1% | |
| Zn | 13192 | 262 | 9267 | 175 | 30% | 12224 | 248 | 7% |
| Cu | 5723 | 134 | 4621 | 104 | 19% | 5530 | 132 | 3% |
| As | 5443 | 112 | 4588 | 88 | 16% | 5544 | 115 | -2% |
| Sn | 4317 | 102 | 2897 | 73 | 33% | 4054 | 100 | 6% |
| Ti | 3544 | 1099 | 3866 | 396 | -9% | 3781 | 412 | -7% |
| Pb | 2857 | 67 | 2291 | 52 | 20% | 2873 | 68 | -1% |
| Mn | 740 | 149 | 496 | 63 | 33% | 533 | 67 | 28% |
| Sb | 717 | 52 | 514 | 46 | 28% | 609 | 54 | 15% |
| Ag | 90 | 23 | 98 | 21 | -9% | 139 | 24 | -54% |
| Rb | 45 | 4 | 35 | 3 | 22% | 32 | 4 | 29% |
| Se | 42 | 7 | 42 | 6 | 0% | 44 | 7 | -5% |
| Sr | 37 | 4 | 48 | 4 | -30% | 41 | 4 | -11% |
| Zr | 37 | 5 | 59 | 5 | -59% | 42 | 5 | -14% |
| S | NA | | >10% | 3% | | >10% | 3% | |
| Ca | NA | | 10766 | 684 | | 14358 | 824 | |
| Co | ND | | | | | 1699 | 422 | |
| | | | Média | | 7% | Média | | 0% |
| | Redução da concentração | | NA – não analisado | | | ND – não detectado | | |

Tabela 20 - Comparação da leitura de fluorescência de raios-X nas colunas 3 e 4 com o minério original, diferenças por elemento e médias globais.

| Elemento | Minério original | | Coluna 5 | | | Coluna 6 | | |
|----------|------------------|------|-------------------------|-----|------|--------------------|-----|------|
| | ppm | +/- | ppm | +/- | ≠ | ppm | +/- | ≠ |
| Fe | > 10% | 1% | >10% | 1% | | >10% | 1% | |
| Zn | 13192 | 262 | 11198 | 234 | 15% | 11387 | 247 | 14% |
| Cu | 5723 | 134 | 6594 | 155 | -15% | 5802 | 146 | -1% |
| As | 5443 | 112 | 5822 | 123 | -7% | 5789 | 127 | -6% |
| Sn | 4317 | 102 | 4147 | 103 | 4% | 4163 | 108 | 4% |
| Ti | 3544 | 1099 | 3555 | 381 | 0% | 4525 | 504 | -28% |
| Pb | 2857 | 67 | 2931 | 71 | -3% | 2975 | 75 | -4% |
| Mn | 740 | 149 | 397 | 60 | 46% | 475 | 78 | 36% |
| Sb | 717 | 52 | 647 | 55 | 10% | 743 | 27 | -4% |
| Ag | 90 | 23 | 106 | 24 | -18% | 137 | 25 | -52% |
| Rb | 45 | 4 | 36 | 4 | 20% | 37 | 4 | 18% |
| Se | 42 | 7 | 36 | 7 | 14% | 45 | 8 | -7% |
| Sr | 37 | 4 | 43 | 4 | -16% | 31 | 4 | 16% |
| Zr | 37 | 5 | 37 | 5 | 0% | 40 | 5 | -8% |
| S | NA | | >10% | 3% | | >10% | 4% | |
| Ca | NA | | 12399 | 724 | | 1445 | 971 | |
| Co | ND | | | | | | | |
| | | | Média | | 4% | Média | | -2% |
| | | | NA – não analisado | | | ND – não detectado | | |
| | | | Redução da concentração | | | | | |

4.8 Resultados globais

A tabela 21 apresenta um resumo dos valores obtidos ao longo da análise de resultados.

Tabela 21 - Tabela resumo dos valores médios de O₂, CO₂ e parâmetros físico-químicos das colunas de ensaio.

| | Médias | C1 padrão | C2 | C3 | C4 | C5 | C6 |
|-----------------------|-----------------------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Interior das colunas | O ₂ (%) | 19,52 | 19,88 | 17,62 | 16,05 | 16,90 | 16,14 |
| | CO ₂ (%) | 0,198 | 0,148 | 0,444 | 0,965 | 2,728 | 2,667 |
| Lixiviados | pH | 4,312 | 7,520 | 4,602 | 5,161 | 6,079 | 8,077 |
| | Condutividade (mS/cm) | 10,19 | 8,04 | 19,00 | 11,91 | 14,26 | 10,81 |
| | Salinidade (%) | 5,7 | 4,5 | 11,5 | 6,8 | 8,5 | 6,1 |
| Lixiviados acumulados | pH | 3,762 | 7,272 | 3,579 | 4,631 | 4,342 | 8,271 |
| | Condutividade (mS/cm) | 11,09 | 8,28 | 23,87 | 14,94 | 17,77 | 11,54 |
| | Salinidade (%) | 6,3 | 4,6 | 14,5 | 8,8 | 10,6 | 6,6 |

5 Conclusões

Foram muitas as análises realizadas ao longo do ensaio. Contudo, o fundamental para avaliar a importância do uso de coberturas, camadas drenantes neutralizadoras e mistura de materiais prende-se com a avaliação:

- Da entrada de oxigénio nos materiais, que se pretende ser baixa;
- Da formação do dióxido de carbono, que também se quer com valor baixo;
- Dos parâmetros físico-químicos dos lixiviados formados durante a lixiviação nos ciclos de molha/seca, que se desejam próximo dos valores existentes na água;
- Dos mesmos parâmetros físico-químicos dos lixiviados em repouso e acumulados, que se pretende sejam próximos dos valores de referência para a água.

Verificou-se que a coluna 4 constituída pela mistura do resíduo mineiro e composto orgânico foi a que apresentou melhor redução de oxigénio para o interior da coluna. Também as colunas 5 e 6 apresentam valores reduzidos de oxigénio no seu interior.

A coluna 2 que possuía a camada drenante de calcário é a que regista menor produção de dióxido de carbono ao longo do período de ensaio. As colunas 5, com cobertura de cascas de marisco, e 6, com camada drenante de cascas de marisco, foram as colunas com maior média de produção de CO₂.

Em termos de parâmetros físico-químicos dos lixiviados, o pH mais alto foi registado na coluna 6, quer nos resultantes dos ciclos de molha/seca quer para os lixiviados acumulados.

A coluna 2, com camada drenante neutralizadora de calcário, apresentou os valores mais baixos para os restantes parâmetros físico-químicos dos lixiviados, nomeadamente a condutividade e salinidade.

A avaliação dos parâmetros anteriores é importante atendendo a que no campo estes lixiviados vão estar em contacto com eventuais massas de água (subterrâneas ou superficiais).

Assim, comparando-se estes valores com os valores legais admissíveis para estes parâmetros, regulamentados no Decreto-lei 236/98, de 1 de Agosto, que “estabelece normas, critérios e objectivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos”.

Não é possível assegurar o uso que será dado à água que entrar em contacto com os lixiviados formados. Contudo, ela poderá, em último caso, ser utilizada para consumo humano. A comparação destes valores deverá ser realizada com os valores máximos

recomendados (VMR) e valores máximos admitidos (VMA) previstos na legislação. Esses valores estão presentes no anexo 3, que apresenta alguns extractos relevantes para a avaliação deste ensaio.

Tabela 22 - Valores médios dos parâmetros avaliados comparados com a legislação nacional (DL 236/98).

| | | DL 236/98 | | | | | | | |
|-----------------------|-----------------------|-----------|--------------|----|----|----|----------|-----------|------|
| Médias | | C1 padrão | C2 | C3 | C4 | C5 | C6 | VMR | VMA |
| Lixiviados | pH | ⊗ | ✓ | ⊗ | ✓ | ✓ | ✓ | 6,5 - 8,5 | 9,5 |
| | Condutividade (mS/cm) | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | 0,4 | - |
| | Salinidade (%) | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | SDT (mg/l) | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | - | 1500 |
| Lixiviados acumulados | pH | ⊗ | ✓ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ✓ | 6,5 - 8,5 | - |
| | Condutividade (mg/l) | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | 0,4 | - |
| | Salinidade (%) | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | SDT (mg/l) | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | ⊗ | - | 1500 |
| | | ⊗ | Não conforme | | | ✓ | Conforme | | |

Temos de ter em conta que a água de consumo humano é a que prevê melhor qualidade a nível de parâmetros físico-químicos. Por isso, esta comparação é um pouco exagerada, mas fundamental para conhecer qual o efeito da colocação de escombreciras junto a pontos de captura de água.

O composto orgânico proveniente da ETAR de Parada é eficaz na redução da entrada de oxigénio quando utilizado misturado com o resíduo mineiro (coluna 4). Produz uma redução média de 18% quando comparado com a coluna 1 padrão. O valor de oxigénio interno da coluna 1 ronda os 19,5% e na coluna 4 desce para perto dos 16%. O uso de composto como cobertura provoca uma redução menor da entrada de oxigénio. Cerca de 10% do oxigénio não penetra no resíduo mineiro.

O uso de cascas de marisco como redutor de acidez apresentou-se uma solução bastante eficaz. Permitiu a subida do pH cerca de 87%, passando dos 4,3 da coluna 1 padrão para os 8. O seu uso como cobertura também apresentou uma relativa eficiência na redução de entrada de oxigénio em cerca de 13%.

O calcário utilizado como camada drenante permitiu uma subida de pH de cerca de 74%

6 Outros trabalhos realizados

6.1 Avaliação de microrganismos

Durante os ensaios, verificou-se a formação de depósito (figura 20) nos lixiviados acumulados que sugeriam a existência de microrganismos nos materiais utilizados.



Figura 20 - Aspecto do aglomerado formado nos lixiviados acumulados resultantes da coluna 1.

Para certificar esta dúvida, realizou-se o espalhamento dos lixiviados em meios próprios para o desenvolvimento das colónias de microrganismos que se suspeitavam existir.

Seria necessário realizar a avaliação de duas possibilidades de microrganismos. No composto proveniente da ETAR seria previsível a existência de microrganismos anaeróbios frequentes da matéria orgânica. Contudo no resíduo mineiro a previsão era a existência de microrganismos de meio ácido. Por este motivo, o espalhamento deveria ser realizado em dois meios de cultura diferentes.

Para os lixiviados provenientes das colunas que utilizaram o composto como cobertura ou mistura (colunas 3 e 4) foi utilizado um meio de cultura favorável ao desenvolvimento de microrganismos de qualquer origem e rico nutricionalmente. O meio utilizado foi LB - Lysogeny broth (anexo 1, protocolo X) que se caracteriza como sendo um meio de cultura de larga utilização para o crescimento de bactérias.

Os lixiviados de todas as colunas foram ainda espalhados em meio propício ao desenvolvimento de microrganismos de meio ácido (M108 - *Thiobacillus acidophilus* medium) (anexo 1, protocolo XI).

O espalhamento foi realizado num meio ambiente estéril segundo o protocolo presente no anexo 1, protocolo XII.

Os resultados obtidos são apresentados nas imagens seguintes.



Figura 21. - Aspecto dos microrganismos desenvolvidos em meio M108 dos lixiviados provenientes da coluna 1.



Figura 22. - Aspecto dos microrganismos desenvolvidos no meio M108 provenientes dos lixiviados da coluna 3.

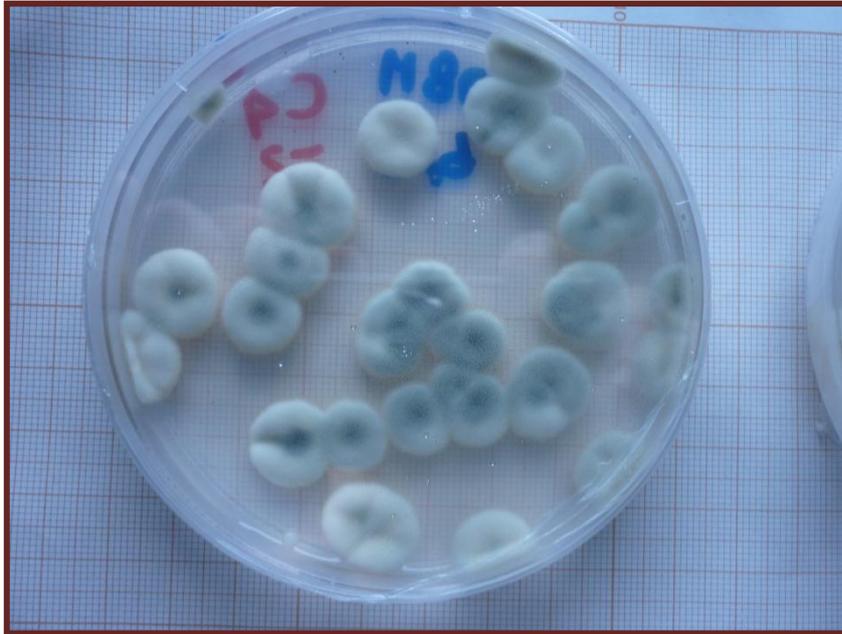


Figura 23. - Aspecto dos microrganismos desenvolvidos em meio M108 dos lixiviados provenientes da coluna 4.

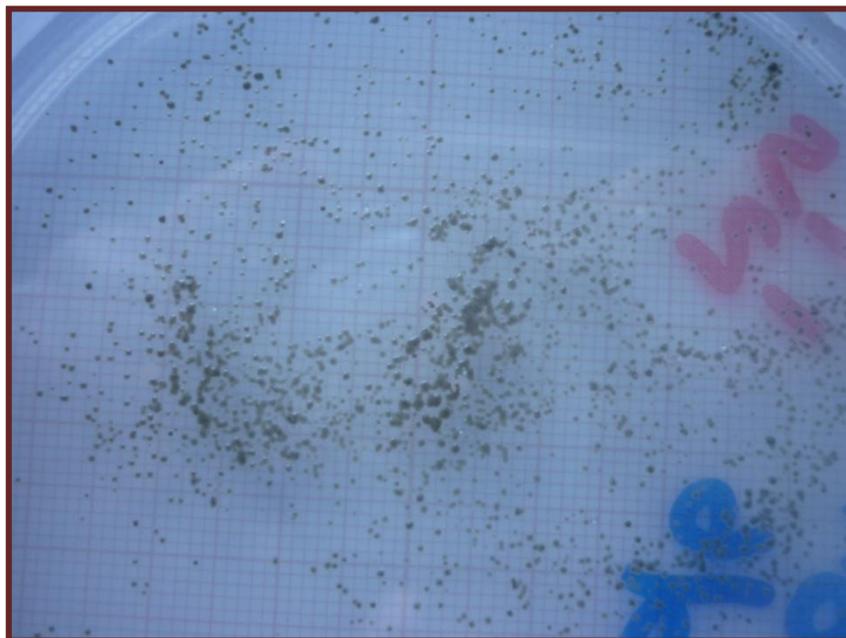


Figura 24. - Aspecto dos microrganismos desenvolvidos em meio M108 dos lixiviados provenientes da coluna 5.

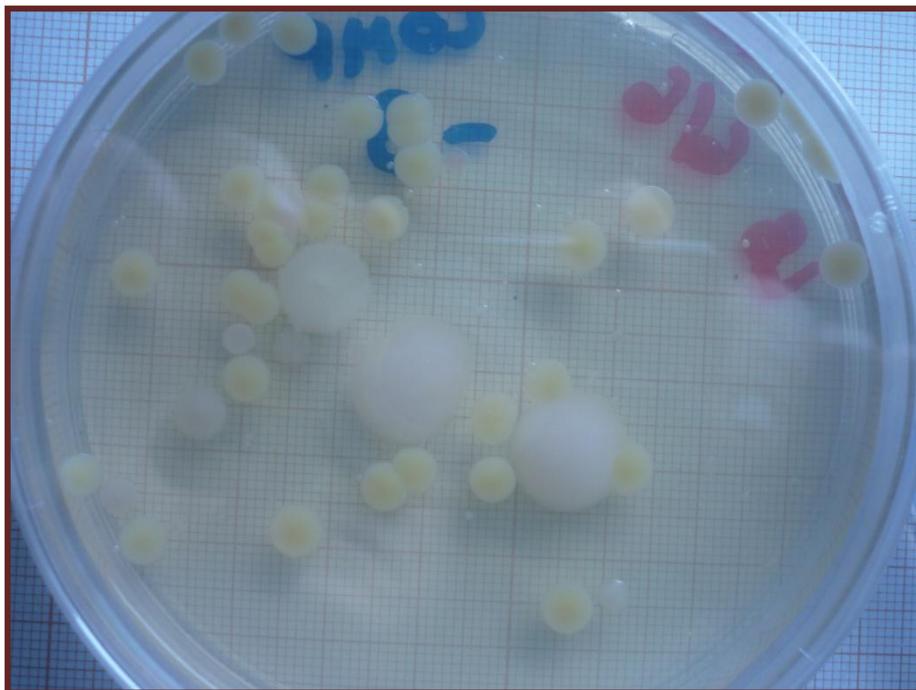


Figura 25. - Aspecto dos microrganismos desenvolvidos em meio M108 dos lixiviados provenientes do composto da ETAR.

Verificaram-se crescimentos bastante distintos em cada lixiviado formado. A avaliação do tipo de microrganismos detectados em cada espalhamento exigia mais tempo de análise.

6.2 Críticas e trabalho futuro

O trabalho desenvolveu-se durante cerca de quatro meses. O plano estabelecido mostrou-se limitado pelo período de ensaio. Seria necessário existir mais tempo para que se aumentasse o tempo de seca, pois a secagem do resíduo pode influenciar os parâmetros obtidos nos lixiviados.

Apenas se realizaram 6 ensaios em coluna, mas ao longo do decorrer da experiência verificou-se a necessidade de utilizar outras disposições nas colunas. Contudo, não foi possível fazê-lo.

As colunas 3 e 4 poderiam ter sido submetidas a mais ciclos de molha/seca caso as condições de estudo fossem outras. Passar a experiência para uma escala de campo talvez permitisse validar melhor alguns parâmetros e confirmar a eficácia dos materiais usados.

O estudo microbiológico dos lixiviados poderia resultar em conclusões interessantes e relevantes a nível de controlo de DMA e contaminação de solos e aquíferos.

Anexo 1 Protocolos de análise experimental

I. Protocolo de medição de pH

1. PRINCÍPIO [CHENG, C. (1), (2004)]

Sempre que possível esta determinação deve ser feita no local de amostragem. Preferivelmente aos ensaios também possíveis com indicadores ácido - base, deve usar-se um potenciómetro (medidor de pH) e um eléctrodo que corresponda à variação de concentração hidrogeniónica - eléctrodo de vidro.

2. EQUIPAMENTOS E MATERIAL

2.1. Eléctrodo de pH em vidro

2.2. Medidor de pH

2.3. Gobelés

3. REAGENTES

3.1. Água destilada

3.2. Soluções tampão de calibração

4. PROCEDIMENTO

Calibrar o medidor de pH e eléctrodo com uma solução tampão de pH 4, lavar cuidadosamente com água destilada e seguidamente calibrar com uma solução tampão de pH 7 ou 10, lavar novamente e secar com papel absorvente.

Mergulhar o eléctrodo cerca de 2 cm na solução a analisar, agitar manualmente até estabilizar a indicação do valor no medidor e ler o valor de pH.

NOTA: Depois da determinação, o eléctrodo de vidro deve ficar armazenado numa solução de KCl (3 mol/l).

O orifício de enchimento deve ficar fechado.

Nunca armazenar o eléctrodo em água destilada ou a seco.

II. Protocolo de medição da condutividade

1. PRINCÍPIO [CHENG, C. (2), (2004)]

A condutividade é a expressão numérica da capacidade de uma água conduzir a corrente eléctrica. Depende, não só da natureza e concentração das substâncias dissolvidas, mas também da temperatura. A determinação da condutividade dá uma indicação sobre a salinidade da água, ou seja quantidade de iões, aproximando-se de um critério de mineralização, uma vez que constitui um método rápido para avaliar a sua concentração iónica.

O método, baseado no princípio da ponte de *Wheatstone* consiste na medição da resistência oposta à passagem da corrente eléctrica através de uma coluna compreendida entre 2 eléctrodos metálicos.

INTERFERÊNCIAS

A temperatura afecta a condutividade que varia cerca de 2% por °C. A determinação deve ser feita a uma temperatura próxima dos 20 °C, embora a compensação da variação da temperatura seja feita automaticamente por alguns condutivímetros.

O dióxido de carbono dissolvido na água eleva a condutividade sem aumentar a salinidade. Esta interferência, que pode ser desprezada em análises correntes, deve, no entanto, ser evitada em trabalhos de maior rigor, com amostras de baixa condutividade.

Não é conveniente utilizar águas contendo materiais em suspensão. Nesse caso, deve-se proceder previamente a uma filtração. Óleos e gorduras presentes na água podem contaminar os eléctrodos conduzindo a resultados errados.

2. COLHEITA DA AMOSTRA

Utilizar frascos resistentes à acidez.

3. EQUIPAMENTO

3.1. Condutivímetro

3.2. Gobelé

4. PROCEDIMENTO

Deve ter-se em atenção as instruções do fabricante do aparelho. A determinação deve ser feita após rigorosa calibração do aparelho segundo as respectivas instruções:

1. Certificar que o eléctrodo está ligado ao aparelho.
2. Ligar o aparelho no botão LIGAR/DESLIGAR ()

3. Calibrar o equipamento:
 - a. Pressionar o botão CAL, repetidamente, até aparecer no mostrador LF CELL;
 - b. Pressionar RUN/ENTER. O valor de pH medido irá surgir no mostrador;
 - c. Pressionar tecla CAL, repetidamente, até surgir no mostrador a indicação CAL;
 - d. Colocar o sensor na solução padrão de 0,01 ml/l de KCl;
 - e. Pressionar RUN/ENTER. A indicação AR ficará intermitente até o medidor reconhecer um valor estável. A constante determinada surge no mostrador. O medidor guarda automaticamente o valor da constante.
 - f. O aparelho está calibrado e pronto para leituras. Para voltar ao modo de leitura pressionar a tecla M.
4. Emergir o sensor na amostra.
5. Pressionar a tecla M até aparecer no mostrador H. Ler o valor da condutividade quando a indicação do mostrador estabilizar.
6. Para obter o valor de SDT, pressionar a tecla M até surgir no mostrador TDS. Ajustar o factor com as teclas \uparrow / \downarrow . Ler o valor dos SDT quando a indicação no mostrador estiver estável.
7. Para obter a salinidade, pressionar a tecla M até surgir no mostrador SAL. Ler o valor obtido quando se atingir a estabilidade.

Mergulhar a sonda num gobelé contendo a amostra. Efectuar a leitura logo que o valor indicado no visor estabilize. No fim da determinação lavar a sonda com água destilada, secar a sonda e colocá-la no suporte.

III. Protocolo de medição da salinidade

1. PRINCÍPIO

A salinidade permite quantificar os sais que existem numa massa de água natural, como por exemplo os oceanos, lagos, estuários ou aquíferos. A salinidade fornece-nos a razão entre a quantidade de sólidos dissolvidos totais (em massa) e a quantidade de água onde estes se encontram solvidos (em massa). Por este motivo as unidades em que se expressa são g/kg, em % ou ‰.

O parâmetro tem grande importância na caracterização das massas de água, já que a salinidade determina diversas propriedades físico-químicas, entre as quais a densidade, o tipo de fauna e flora e os potenciais usos humanos da água [WIKIPÉDIA (1), (2013)].

2. COLHEITA DA AMOSTRA

Utilizar frascos resistentes à acidez.

3. EQUIPAMENTO

3.1. Medidor de salinidade

3.2. Gobelé

4. PROCEDIMENTO

Deve ter-se em atenção as instruções do fabricante do aparelho. A determinação deve ser feita após rigorosa calibração do aparelho segundo as respectivas instruções:

1. Certificar que o eléctrodo está ligado ao aparelho.
2. Ligar o aparelho no botão LIGAR/DESLIGAR ()
3. Calibrar o equipamento:
 - a. Pressionar o botão CAL, repetidamente, até aparecer no mostrador LF CELL;
 - b. Pressionar RUN/ENTER. O valor de pH medido irá surgir no mostrador;
 - c. Pressionar tecla CAL, repetidamente, até surgir no mostrador a indicação CAL;
 - d. Colocar o sensor na solução padrão de 0,01 ml/l de KCl;
 - e. Pressionar RUN/ENTER. A indicação AR ficará intermitente até o medidor reconhecer um valor estável. A constante determinada surge no mostrador. O medidor guarda automaticamente o valor da constante.
 - f. O aparelho está calibrado e pronto para leituras. Para voltar ao modo de leitura pressionar a tecla M.
4. Emergir o sensor na amostra.
5. Pressionar a tecla M até aparecer no mostrador H. Ler o valor da condutividade quando a indicação do mostrador estabilizar.
6. Para obter o valor de SDT, pressionar a tecla M até surgir no mostrador TDS. Ajustar o factor com as teclas \uparrow . Ler o valor dos SDT quando a indicação no mostrador estiver estável.
7. Para obter a salinidade, pressionar a tecla M até surgir no mostrador SAL. Ler o valor obtido quando se atingir a estabilidade.

Mergulhar a sonda num gobelé contendo a amostra. Efectuar a leitura logo que o valor indicado no visor estabilize. No fim da determinação lavar a sonda com água destilada, secar a sonda e colocá-la no suporte.

IV. Protocolo de medição de SDT

1. PRINCÍPIO

Os sólidos dissolvidos totais (SDT) são um parâmetro importante na avaliação da qualidade de uma água para a sua eventual utilização. Os SDT são o conjunto de todas as substâncias orgânicas e inorgânicas que existem num determinado líquido. Podem estar presentes sob a forma molecular, ionizada ou granular. Quantifica o peso total dos constituintes minerais que estão presentes na água por unidade de volume.

Os elementos que são avaliados pelos SDT são os carbonatos, os cloretos, os sulfatos, os fosfatos, os nitratos, o cálcio, o magnésio, o sódio e alguns iões orgânicos. Apesar de serem necessários para a vida aquática natural, em concentrações elevadas podem tornar-se prejudiciais [WIKIPÉDIA (2), (2013)].

2. COLHEITA DA AMOSTRA

Utilizar frascos resistentes à acidez.

3. EQUIPAMENTO

3.1. Medidor de SDT

3.2. Gobelé

4. PROCEDIMENTO

Deve ter-se em atenção as instruções do fabricante do aparelho. A determinação deve ser feita após rigorosa calibração do aparelho segundo as respectivas instruções:

1. Certificar que o eléctrodo está ligado ao aparelho.
2. Ligar o aparelho no botão LIGAR/DESLIGAR ()
3. Calibrar o equipamento:
 - a. Pressionar o botão CAL, repetidamente, até aparecer no mostrador LF CELL;
 - b. Pressionar RUN/ENTER. O valor de pH medido irá surgir no mostrador;
 - c. Pressionar tecla CAL, repetidamente, até surgir no mostrador a indicação CAL;

- d. Colocar o sensor na solução padrão de 0,01 ml/l de KCl;
 - e. Pressionar RUN/ENTER. A indicação AR ficará intermitente até o medidor reconhecer um valor estável. A constante determinada surge no mostrador. O medidor guarda automaticamente o valor da constante.
 - f. O aparelho está calibrado e pronto para leituras. Para voltar ao modo de leitura pressionar a tecla M.
4. Emergir o sensor na amostra.
 5. Pressionar a tecla M até aparecer no mostrador H. Ler o valor da condutividade quando a indicação do mostrador estabilizar.
 6. Para obter o valor de SDT, pressionar a tecla M até surgir no mostrador TDS. Ajustar o factor com as teclas \uparrow . Ler o valor dos SDT quando a indicação no mostrador estiver estável.
 7. Para obter a salinidade, pressionar a tecla M até surgir no mostrador SAL. Ler o valor obtido quando se atingir a estabilidade.

Mergulhar a sonda num gobelé contendo a amostra. Efectuar a leitura logo que o valor indicado no visor estabilize. No fim da determinação lavar a sonda com água destilada, secar a sonda e colocá-la no suporte.

V. Protocolo de ensaio de determinação de geração líquida de ácido (NAG)

1. PRINCÍPIO

O ensaio de geração líquida de ácido (NAG) pretende avaliar o equilíbrio que ocorre entre os produtores e consumidores de ácido existentes nos escombros mineiros. Os resultados obtidos deste ensaio permite conhecer as características da drenagem ácida de rochas tendo como base a oxidação completa dos sulfatos da amostra e do ferro existente. O ácido formado por oxidação é consumido por carbonatos. É realizada a medição do pH da solução que se caracteriza por ser o pH do NAG. Posteriormente, realiza-se uma titulação com uma solução padrão de NaOH adequada para avaliar a quantidade líquida de ácido gerada [SGS, (2013)].

2. COLHEITA DA AMOSTRA

Utilizar frascos resistentes à acidez.

3. EQUIPAMENTO E MATERIAL [VILA, (2012)]

3.1. Reagentes:

- A. H_2O_2 a 15%;
- B. Solução padrão NaOH - 0,50 M;

C. Solução padrão NaOH - 0,10 M;

- 3.2. Gobelé;
- 3.3. Balança;
- 3.4. Vidro de relógio;
- 3.5. Placa de aquecimento;
- 3.6. Leitor de pH;
- 3.7. Bureta e suporte;
- 3.8. Esguicho com água destilada.

4. PROCEDIMENTO

Adicionar 125 ml do reagente A (H_2O_2 a 15%) a 2,5 g da amostra moída num gobelé de 200 ml ou superior. Cobrir com um vidro de relógio e coloca-lo na hotte ou num local bem ventilado (Ver ponto 2 de Precauções). O H_2O_2 deve estar à temperatura ambiente antes de se iniciar o ensaio.

Deixar a amostra reagir até que a efervescência pare. Aquecer a amostra numa placa de aquecimento até fervura leve e deixar até a efervescência parar, ou, alternativamente, durante um período mínimo de 2 horas. Não deixar que a amostra fique seca. Se necessário adicionar água destilada.

Deixar a solução arrefecer até à temperatura ambiente e registar o pH final (pH do NAG).

Limpar a amostra que aderir às paredes do recipiente utilizando um esguicho com água destilada. Adicionar água destilada até obter um volume final de 125 ml.

Titular até ao pH 4,5, agitando simultaneamente, com a solução de NaOH de concentração adequada baseada no pH do NAG obtido. A escolha deverá ser realizada com base na tabela 23:

Tabela 23 - Concentração de NaOH necessária para a titulação [VILA, (2012)].

| pH da solução | Concentração de NaOH a usar |
|---------------|-----------------------------|
| >2 | 0,10 M |
| <2 | 0,50 M |

5. PRECAUÇÕES

1. O pH do H_2O_2 utilizado no teste deve estar entre 4 e 7. Se o pH for inferior a 4 deve-se adicionar NaOH diluído (utilizar uma solução obtida adicionando 1 g de NaOH a 100 ml de

água destilada até o pH ser superior a 4 (o objectivo é que esteja entre 4 e 6). O objectivo é garantir que o ácido fosfórico que muitas vezes é utilizado em algumas marcas comerciais para estabilizar o H₂O₂ esteja estabilizado).

2. A reacção é vigorosa e algumas amostras podem “ferver” com temperaturas até 120 °C. É por esta razão que as amostras devem ser colocadas na hotte.

6. CÁLCULOS

NAG - Capacidade líquida de geração de ácido¹

$$NAG = 49 * V * \frac{M}{W} \quad (1)$$

Onde:

- NAG - capacidade líquida de geração de ácido (kg H₂SO₄/tonelada);
- V - volume da base NaOH titulada (ml);
- M - Molaridade da base NaOH (moles/l);
- W - massa da amostra utilizada (g);

7. CLASSIFICAÇÃO

Os materiais são classificados conforme os seguintes critérios [MEND, (2009)]:

Tabela 24 - Classificação dos resíduos com base no pH do NAG.

| Valor de pH do NAG | Classificação |
|--------------------|------------------------|
| >4,5 | Não geradores de ácido |
| <4,5 | Geradores de ácido |

Existe ainda outra classificação baseada no valor de NAG obtido pela fórmula referida [VILA, (2012)]:

Tabela 25 - Classificação dos resíduos com base no valor de NAG.

| NAG (kg H ₂ SO ₄ /tonelada minério) | Classificação |
|---|---|
| 0 - 2 | Material não gerador de ácido |
| 2 - 50 | Material moderadamente gerador de ácido |
| >50 | Material com alto potencial de geração de ácido |

¹Se o NAG exceder 25 kg H₂SO₄/tonelada, repetir o teste utilizando amostras de 1,0 gramas.

VI. Protocolo de análise de O₂ e CO₂

1. PRINCÍPIO

Sendo o oxigénio o maior interveniente para a criação de DMA, a sua análise é de extrema importância para que não ocorra excesso na sua entrada nos resíduos avaliados. Em contrapartida, nas mesmas reacções consumidoras de oxigénio, o dióxido de carbono é também um elemento gerado em grande proporção pelas reacções referidas. Neste caso é importante o seu controlo e monitorização para que o seu efeito no ambiente não seja notado.

2. EQUIPAMENTO E MATERIAL

- Analisador de multicomponentes: Rapidox3100A;
- Coluna de drierite;
- Membrana de partículas;
- Agulha.

3. PROCEDIMENTO

Accionar o botão de ON/OFF do equipamento para que inicie o aquecimento e estabilize as leituras. Este passo requer algum tempo. A leitura inicial é a do ar ambiente.

Após estabilização, introduzir a agulha no septo do local de recolha e anotar o valor obtido, após nova estabilização².

A recolha da temperatura deverá ser realizada colocando o sensor de temperatura no interior da coluna sem que contacte com nenhuma das estruturas.

Entre cada leitura deve-se colocar a agulha em repouso para que os valores do equipamento voltem a ficar estáveis com a temperatura ambiente.

Após a recolha das leituras o equipamento deverá ser desligado novamente no botão ON/OFF.

² No caso da avaliação do O₂, nas diferentes colunas, o valor registado era o mais baixo que surgia no visor. No caso do CO₂ o valor registado era o mais alto. Isto porque a coluna possuía uma abertura inferior (para remoção dos lixiviados) que impedia a estabilização da leitura. Este método era o mais correcto para que se registasse realmente o valor dos gases no interior dos resíduos.

VII. Protocolo análise de metais por raios-X

1. PRINCÍPIO

A fluorescência de raios-X analisa qualitativa e quantitativamente um composto identificando os seus elementos constituintes. O equipamento utiliza uma fonte de raios-X que permite ionizar os átomos internos constituintes da amostra.

2. EQUIPAMENTO E MATERIAL

- Gobelés plásticos,
- Materiais a analisar,
- analisador expedito de fluorescência por raios-X³.



Figura 26 - Analisador de fluorescência por raios-X.

3. PROCEDIMENTO

O material a analisar deve ser colocado no gobelé plástico com quantidade suficiente para validar a leitura.

O equipamento deve ser calibrado realizando uma leitura de valores com recurso a uma placa metálica.

Após calibração completa, deve recorrer-se ao uso do equipamento para leitura dos valores nas amostras. Cada leitura tem a duração de 60 segundos e para realizar uma correcta avaliação deverá realizar-se duas leituras consecutivas.

Os valores são arquivados na base de dados sendo atribuído um número diferente a cada amostra.

VIII. Protocolo de cálculo da porosidade

1. PRINCÍPIO

A porosidade é um termo muito utilizado na geologia, que descreve a capacidade que uma rocha tem para armazenar fluidos no seu interior. Este armazenamento faz-se em estruturas às quais se dá o nome de poros. Estes podem ser de diferentes dimensões o que faz com que uma matéria seja mais ou menos densa [WIKIPÉDIA (3), 2013].

2. EQUIPAMENTO E MATERIAL

- Provetas;
- Gobelé (de pequena capacidade para ser capaz de entrar na proveta).

³ Este equipamento funciona com emissão de raios-X, com os quais se devem ter algumas precauções. A cabeça do equipamento deve estar bem colocada na amostra durante o funcionamento para que não ocorra emissão de raios-X para o exterior.

3. PROCEDIMENTO

Numa proveta de grande dimensão introduzir o material sólido (previamente seco em estufa) que se pretende avaliar. Registrar o valor do volume obtido na proveta.

Com ajuda de um gobelé, mais pequeno que a proveta, colocá-lo no seu interior com a base voltada para baixo.

Utilizando uma outra proveta de menor dimensão que o gobelé utilizá-la para realizar pressão sobre o material de forma a reduzir o seu volume. Assim que se verificar que não é possível compactar mais o material realizar a leitura do novo volume obtido.

Realizar o cálculo do valor da porosidade pela equação seguinte:

$$\text{Porosidade} = \frac{V_p}{V_t} * 100 \quad (2)$$

Onde:

- V_p - volume dos poros (ml);
- V_t - volume total de sólidos (ml).

Sabe-se ainda que:

$$V_t = V_p + V_s \leftrightarrow V_p = V_t - V_s \quad (3)$$

Onde:

- V_s - volume de sólidos secos (ml).

IX. Protocolo de cálculo da humidade

1. PRINCÍPIO

A humidade do solo define-se como sendo o peso da água que está presente numa amostra de solo.

2. EQUIPAMENTO E MATERIAL

- Gobelé;
- Balança,
- Estufa.

3. PROCEDIMENTO

Colocar num gobelé uma quantidade de material a avaliar.

Pesar o conjunto numa balança e anotar o valor obtido.

Posteriormente, colocar o gobelé com o material em estufa durante algumas horas (ou dias) até que a amostra se apresente totalmente seca.

Voltar a pesar o conjunto de gobelé e material e anotar o valor obtido.

O cálculo da humidade realiza-se com recurso à equação seguinte:

$$h = \frac{P_{am} - P_{seco}}{P_{seco}} * 100 \quad (4)$$

Onde:

- h - humidade do solo,
- P_{am} - peso da amostra (g),
- P_{seco} - peso da amostra após estufa (g).

X. Protocolo de produção do meio de cultura M108 - Thiobacillus acidophilus medium

1. PRINCÍPIO

Os meios de cultura são manipulados realizados com substâncias químicas que permitem a obtenção de um ambiente favorável ao desenvolvimento de microrganismos providenciando-lhes os nutrientes necessários. Este desenvolvimento é fundamental para a realização da avaliação e estudo desses mesmos microrganismos [WIKIPÉDIA (4), 2013].

2. EQUIPAMENTO E MATERIAL

- Frasco de vidro;
- 10,00 g de Glucose;
- 3,00 g de $(NH_4)_2SO_4$;
- 0,50 g de KH_2PO_4 ;
- 1,00 g de $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$;
- 0,10 g de KCl;
- 18,00 mg de $Ca(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$;
- 0,01 mg de $Fe SO_4 \cdot 7 H_2O$;
- 15,00 g de agar;
- 1000,00 ml de água destilada;
- Autoclave;
- Placas de petri esterilizadas.

3. PROCEDIMENTO

Pesar todos os compostos químicos necessários, da forma mais precisa possível, individualmente. Colocá-los no interior do frasco de vidro e juntar a água destilada.

Misturar um pouco com agitação manual e posteriormente colocar durante alguns minutos numa placa de agitação.

Posteriormente, colocar o frasco na autoclave para esterilização durante algumas horas.

Verificar o pH da solução obtida. Deverá fazer-se um ajuste de pH, caso seja superior a 4,5, com H₂SO₄.

Realizar a diluição da solução em placas de petri de forma cuidada para não criar bolhas de ar que danificam os meios de cultura e em meio o mais estéril possível para não ocorrer contaminação.

XI. Protocolo de produção de meio de cultura LB - Lysogeny broth

1. PRINCÍPIO

Os meios de cultura são manipulados realizados com substâncias químicas que permitem a obtenção de um ambiente favorável ao desenvolvimento de microrganismos providenciando-lhes os nutrientes necessários. Este desenvolvimento é fundamental para a realização da avaliação e estudo desses mesmos microrganismos [WIKIPÉDIA (4), 2013].

2. EQUIPAMENTO E MATERIAL

- Frasco de vidro;
- 10,00 g de triptona;
- 5,00 g de extracto de levedura;
- 10,00 g de NaCl;
- 1000,00 ml de água destilada;
- Agar a 1,5%;
- Autoclave;
- Placas de petri esterilizadas.

3. PROCEDIMENTO

Pesar todos os compostos químicos necessários, da forma mais precisa possível, individualmente. Colocá-los no interior do frasco de vidro e juntar a água destilada.

Misturar um pouco com agitação manual e posteriormente colocar durante alguns minutos numa placa de agitação.

Posteriormente, colocar o frasco na autoclave para esterilização durante algumas horas.

Realizar a diluição da solução em placas de petri de forma cuidada para não criar bolhas de ar que danificam os meios de cultura e em meio o mais estéril possível para não ocorrer contaminação.

XII. Protocolo de espalhamento dos lixiviados em meio de cultura

1. PRINCÍPIO

O espalhamento é um processo que consiste em espalhar no meio de cultura o material que se deseja avaliar. Realiza-se o espalhamento, com auxílio de espalhadores, por toda a placa de petri para que se permita a igualdade de acesso a nutrientes a todo o material incubado.

2. EQUIPAMENTO E MATERIAL

- Placas de petri com meio de cultura esterilizado;
- Espalhadores esterilizados;
- Pipetas graduadas esterilizadas;
- Tubos de ensaio e suporte esterilizados;
- Solução salina de NaCl 0,85% v/v esterilizada;
- Vortex;
- Micropipeta com pontas esterilizadas;
- Bico de bunsen;
- Isqueiro;
- Lixiviados.

3. PROCEDIMENTO

Com o isqueiro ligar o bico de bunsen e ligar à corrente o vortex.

Colocar 9 ml de solução salina de NaCl 0,85% v/v nos tubos de ensaio junto à chama e colocá-los no suporte.

Com uma pipeta retirar 1 ml da solução de lixiviados previamente agitados para uniformizar a solução e colocá-lo no primeiro tubo com salina. Identificá-lo com 10^{-1} .

Agitar o tubo, devidamente tapado, no vortex.

Com outra pipeta, retirar 1 ml deste tubo para o tubo seguinte já com salina no interior. Identificá-lo com 10^{-2} .

Agitar o tubo, devidamente tapado, no vortex.

Com outra pipeta, retirar 1 ml deste tubo para o tubo seguinte já com salina no interior. Identificá-lo com 10^{-3} .

Agitar o tubo, devidamente tapado, no vortex.

Repetir estes dois últimos passos até uma concentração de 10^{-5} .

Utilizando uma micropipeta de 100 μ l com ponta estéril, pipetar 100 μ l do primeiro tubo para uma placa de petri com meio de cultura. Espalhar com auxílio de um espalhador e com cuidado para não romper o meio de cultura. Esta operação deve ser realizada em duplicado. Identificar as placas com a solução usada e 10^{-2} .

Utilizando a micropipeta de 100 μ l com outra ponta estéril, pipetar 100 μ l do segundo tubo para uma placa de petri com meio de cultura. Espalhar com auxílio de um espalhador e com cuidado para não romper o meio de cultura. Esta operação deve ser realizada em duplicado. Identificar as placas com a solução usada e 10^{-3} .

Repetir este último passo até ao último tubo de ensaio e obter a identificação 10^{-6} .

Guardar as placas de petri tapadas e com o meio de cultura voltado para cima.

Realizar o mesmo procedimento para os lixiviados de todas as colunas.

Colocar o conjunto de placas na incubadora à temperatura de 30 a 34°C.

A contagem de colónias deve ser realizada ao fim de 24, 48 horas e 5 dias.

Apenas se contam as placas que apresentem colónias com número entre 30 e 300.

Anexo 2 Tabelas de resultados obtidos

1. Colunas

a. Coluna 1 padrão

Tabela 26 - Valores obtidos durante o ensaio da Coluna 1 padrão.

| Período de avaliação | | | V água de "molha" | Só resíduo mineiro | | | | | | | | | | | |
|----------------------|-------|---------|-------------------|--------------------|---------------------|--------|--------------------------|---------------------|--------|-----------|------------|------------------------|--------|-----------------------|----------------|
| | | | | Ar ambiente | | | Q _{ar} ≈1 l/min | | | Lixiviado | | | | | |
| | | | | O ₂ (%) | CO ₂ (%) | T (°C) | O ₂ (%) | CO ₂ (%) | T (°C) | pH | TDS (mg/l) | Cor | T (°C) | Condutividade (mS/cm) | Salinidade (%) |
| 21-Fev | 16:30 | Quinta | 50 ml | 20,19 | 0,060 | 25,1 | 20,19 | 0,060 | 25,1 | - | - | - | - | - | - |
| 22-Fev | 17:45 | Sexta | 60 ml | 20,18 | 0,024 | 24,1 | 19,50 | 0,024 | 24,5 | - | - | - | - | - | - |
| 23-Fev | 11:55 | Sábado | 60 ml | 20,20 | 0,025 | 24,8 | 19,40 | 0,024 | 23,5 | 3,105 | OFL | Amarelo esverdeado | 18,4 | 20,80 | 10,7 |
| 24-Fev | - | Domingo | Seca | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 25-Fev | 08:30 | Segunda | Seca | 19,77 | 0,044 | 24,8 | 19,87 | 0,045 | 25,1 | 3,485 | OFL | Amarelo esverdeado | 15,0 | 12,27 | 7,1 |
| 26-Fev | 10:00 | Terça | Seca | 20,13 | 0,083 | 23,8 | 20,19 | 0,085 | 23,8 | 3,570 | OFL | Amarelo esverdeado | 15,8 | 23,20 | 13,9 |
| 27-Fev | 09:50 | Quarta | Seca | 20,25 | 0,061 | 22,9 | 20,24 | 0,071 | 22,6 | 3,513 | OFL | Amarelo esverdeado | 16,2 | 23,70 | 14,4 |
| 28-Fev | 13:00 | Quinta | Seca | 20,09 | 0,061 | 23,2 | 19,95 | 0,060 | 23,5 | 3,473 | OFL | Amarelo esverdeado | 18,1 | 24,00 | 14,5 |
| 01-Mar | 11:30 | Sexta | Seca | 19,87 | 0,105 | 23,2 | 18,36 | 0,068 | 23,2 | 3,473 | OFL | Amarelo esverdeado | 17,6 | 24,40 | 14,7 |
| 02-Mar | 11:00 | Sábado | 60 ml | 20,02 | 0,100 | 23,5 | 19,99 | 0,121 | 23,5 | 3,470 | OFL | Amarelo esverdeado | 17,4 | 11,27 | 6,4 |
| 03-Mar | 10:15 | Domingo | 60 ml | 20,00 | 0,087 | 24,1 | 19,48 | 0,087 | 24,1 | 4,941 | OFL | Incolor | 17,1 | 15,96 | 9,3 |
| 04-Mar | 09:50 | Segunda | 60 ml | 19,36 | 0,077 | 21,9 | 18,95 | 0,090 | 23,2 | 4,976 | OFL | Transparente amarelado | 17,0 | 13,59 | 7,8 |

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------|-------|---------|-------|-------|-------|------|-------|-------|------|-------|------|------------------------|------|-------|-----|
| 05-Mar | 10:20 | Terça | Seca | 19,40 | 0,085 | 20,0 | 19,57 | 0,097 | 23,5 | 4,943 | OFL | Transparente amarelado | 17,7 | 11,37 | 6,4 |
| 06-Mar | 10:40 | Quarta | Seca | 19,83 | 0,065 | 23,8 | 19,32 | 0,078 | 24,1 | 4,900 | OFL | Transparente amarelado | 18,3 | 12,20 | 6,7 |
| 07-Mar | 08:45 | Quinta | Seca | 19,63 | 0,061 | 23,8 | 19,14 | 0,054 | 25,7 | 4,937 | OFL | Transparente amarelado | 18,5 | 10,69 | 5,9 |
| 08-Mar | 14:15 | Sexta | Seca | 20,05 | 0,044 | 27,0 | 19,02 | 0,221 | 26,7 | 4,828 | OFL | Transparente amarelado | 19,8 | 12,00 | 6,1 |
| 09-Mar | 10:40 | Sábado | Seca | 19,82 | 0,046 | 24,5 | 18,94 | 0,339 | 24,5 | 4,802 | OFL | Transparente amarelado | 18,8 | 11,77 | 6,3 |
| 10-Mar | 09:45 | Domingo | Seca | 19,58 | 0,078 | 23,5 | 19,08 | 0,272 | 23,5 | 4,774 | OFL | Transparente amarelado | 18,0 | 11,08 | 6,3 |
| 11-Mar | 08:45 | Segunda | 60 ml | 20,12 | 0,048 | 23,2 | 19,38 | 0,238 | 24,8 | 4,792 | OFL | Transparente amarelado | 18,1 | 11,07 | 6,3 |
| 12-Mar | 09:50 | Terça | 60 ml | 19,56 | 0,053 | 23,5 | 19,44 | 0,407 | 24,5 | 4,351 | OFL | Transparente amarelado | 18,0 | 5,09 | 2,7 |
| 13-Mar | 10:50 | Quarta | 60 ml | 20,14 | 0,036 | 24,1 | 19,99 | 0,228 | 25,4 | 4,371 | 1842 | Transparente amarelado | 17,7 | 4,56 | 2,3 |
| 14-Mar | 14:15 | Quinta | Seca | 20,03 | 0,036 | 23,2 | 19,81 | 0,214 | 25,7 | 4,362 | 1787 | Transparente amarelado | 18,3 | 4,22 | 2,2 |
| 15-Mar | 13:30 | Sexta | Seca | 20,08 | 0,032 | 23,5 | 19,93 | 0,172 | 24,8 | 4,318 | 1704 | Transparente amarelado | 18,0 | 4,16 | 2,1 |
| 16-Mar | 10:40 | Sábado | Seca | 20,06 | 0,039 | 23,2 | 19,77 | 0,167 | 23,2 | 4,156 | 1753 | Transparente amarelado | 17,1 | 4,27 | 2,2 |
| 17-Mar | - | Domingo | Seca | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 18-Mar | 12:30 | Segunda | Seca | 20,04 | 0,032 | 22,2 | 19,27 | 0,480 | 23,5 | 4,069 | 1749 | Transparente amarelado | 17,4 | 4,25 | 2,2 |
| 19-Mar | 10:15 | Terça | Seca | 20,08 | 0,046 | 23,5 | 19,21 | 0,567 | 24,1 | 4,038 | 1793 | Transparente amarelado | 17,0 | 4,34 | 2,2 |
| 20-Mar | 13:15 | Quarta | 60 ml | 20,19 | 0,032 | 23,5 | 19,16 | 0,643 | 24,5 | 4,042 | 1784 | Transparente amarelado | 17,7 | 4,36 | 2,2 |
| 21-Mar | 11:00 | Quinta | 60 ml | 20,09 | 0,031 | 24,5 | 19,79 | 0,158 | 25,1 | 4,905 | 1466 | Transparente amarelado | 18,2 | 3,57 | 1,8 |
| 22-Mar | 14:15 | Sexta | 60 ml | 19,60 | 0,032 | 23,8 | 19,46 | 0,288 | 25,1 | 4,727 | 1471 | Transparente amarelado | 19,0 | 3,59 | 1,8 |
| 23-Mar | 11:00 | Sábado | Seca | 20,07 | 0,034 | 25,1 | 19,59 | 0,321 | 25,1 | 4,614 | 1393 | Transparente amarelado | 18,5 | 3,40 | 1,7 |
| 24-Mar | - | Domingo | Seca | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------|-------|---------|------|-------|-------|------|-------|-------|------|-------|------|------------------------|------|------|-----|
| 25-Mar | 15:00 | Segunda | Seca | 20,06 | 0,041 | 23,8 | 19,54 | 0,260 | 24,8 | 4,556 | 1413 | Transparente amarelado | 18,4 | 3,44 | 1,7 |
| 26-Mar | 13:00 | Terça | Seca | 19,90 | 0,056 | 23,2 | 19,49 | 0,206 | 24,5 | 4,481 | 1419 | Transparente amarelado | 18,4 | 3,46 | 1,7 |
| 27-Mar | - | Quarta | Seca | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 28-Mar | 14:00 | Quinta | Seca | 20,01 | 0,034 | 26,0 | 19,74 | 0,184 | 26,7 | 4,392 | 1430 | Transparente amarelado | 19,4 | 3,49 | 1,7 |

b. Coluna 2

Tabela 27 - Valores obtidos durante o ensaio da coluna 2.

| Período de avaliação | | | V água de "molha" | Resíduo mineiro+Calcário como camada drenante | | | | | | | | | | | |
|----------------------|-------|---------|-------------------|---|---------|--------|-------------|---------|--------|-----------|------------|--------------------|--------|-----------------------|----------------|
| | | | | Ar ambiente | | | Qar≈1 l/min | | | Lixiviado | | | | | |
| | | | | O2 (%) | CO2 (%) | T (°C) | O2 (%) | CO2 (%) | T (°C) | pH | TDS (mg/l) | Cor | T (°C) | Condutividade (mS/cm) | Salinidade (%) |
| 21-Fev | 16:30 | Quinta | 50 ml | 20,19 | 0,060 | 25,1 | 20,19 | 0,060 | 25,1 | - | - | - | - | - | - |
| 22-Fev | 17:45 | Sexta | 60 ml | 20,18 | 0,024 | 24,1 | 19,50 | 0,024 | 25,1 | - | - | - | - | - | - |
| 23-Fev | 11:55 | Sábado | 60 ml | 20,20 | 0,025 | 24,8 | 19,27 | 0,027 | 25,0 | - | - | - | - | - | - |
| 24-Fev | - | Domingo | Seca | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 25-Fev | 08:30 | Segunda | Seca | 19,77 | 0,044 | 24,8 | 20,00 | 0,051 | 25,7 | 6,160 | 1787 | Transparente turvo | 15,0 | 7,60 | 5,6 |
| 26-Fev | 10:00 | Terça | Seca | 20,13 | 0,083 | 23,8 | 20,17 | 0,083 | 23,2 | 6,400 | 143 | Transparente turvo | 15,9 | 22,20 | 13,2 |
| 27-Fev | 09:50 | Quarta | Seca | 20,25 | 0,061 | 22,9 | 20,26 | 0,068 | 22,6 | 6,261 | OFL | Transparente turvo | 16,8 | 21,40 | 12,5 |
| 28-Fev | 13:00 | Quinta | Seca | 20,09 | 0,061 | 23,2 | 19,99 | 0,063 | 23,8 | 6,350 | OFL | Transparente turvo | 18,3 | 21,60 | 12,9 |
| 01-Mar | 11:30 | Sexta | Seca | 19,87 | 0,105 | 23,2 | 19,69 | 0,099 | 22,9 | 6,454 | OFL | Transparente turvo | 17,5 | 22,70 | 13,6 |
| 02-Mar | 11:00 | Sábado | 60 ml | 20,02 | 0,100 | 23,5 | 19,86 | 0,123 | 23,5 | 6,638 | OFL | Transparente turvo | 17,2 | 22,90 | 13,4 |
| 03-Mar | 10:15 | Domingo | 60 ml | 20,00 | 0,087 | 24,1 | 19,80 | 0,092 | 24,1 | 7,580 | OFL | Incolor | 16,8 | 9,10 | 5,1 |
| 04-Mar | 09:50 | Segunda | 60 ml | 19,36 | 0,077 | 21,9 | 19,63 | 0,114 | 22,6 | 7,274 | OFL | Incolor | 17,1 | 8,97 | 4,9 |
| 05-Mar | 10:20 | Terça | Seca | 19,40 | 0,085 | 20,0 | 19,68 | 0,102 | 24,1 | 7,100 | OFL | Incolor | 17,5 | 8,32 | 4,6 |

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------|-------|---------|-------|-------|-------|------|-------|-------|------|-------|------|---------|------|------|-----|
| 06-Mar | 10:40 | Quarta | Seca | 19,83 | 0,065 | 23,8 | 19,75 | 0,100 | 25,4 | 7,267 | OFL | Incolor | 18,1 | 7,48 | 4,2 |
| 07-Mar | 08:45 | Quinta | Seca | 19,63 | 0,061 | 23,8 | 19,75 | 0,099 | 25,4 | 7,254 | OFL | Incolor | 18,6 | 6,99 | 3,8 |
| 08-Mar | 14:15 | Sexta | Seca | 20,05 | 0,044 | 27,0 | 19,90 | 0,149 | 27,0 | 7,028 | OFL | Incolor | 19,6 | 7,85 | 4,3 |
| 09-Mar | 10:40 | Sábado | Seca | 19,82 | 0,046 | 24,5 | 19,69 | 0,145 | 24,8 | 7,111 | OFL | Incolor | 18,8 | 7,45 | 4,1 |
| 10-Mar | 09:45 | Domingo | Seca | 19,58 | 0,078 | 23,5 | 19,69 | 0,184 | 23,8 | 7,365 | OFL | Incolor | 17,8 | 7,26 | 4,0 |
| 11-Mar | 08:45 | Segunda | 60 ml | 20,12 | 0,048 | 23,2 | 20,04 | 0,126 | 24,5 | 7,807 | OFL | Incolor | 17,9 | 7,19 | 3,9 |
| 12-Mar | 09:50 | Terça | 60 ml | 19,56 | 0,053 | 23,5 | 19,93 | 0,192 | 23,8 | 7,932 | 1388 | Incolor | 18,0 | 3,39 | 1,7 |
| 13-Mar | 10:50 | Quarta | 60 ml | 20,14 | 0,036 | 24,1 | 20,12 | 0,197 | 24,8 | 7,949 | 1355 | Incolor | 17,7 | 3,30 | 1,6 |
| 14-Mar | 14:15 | Quinta | Seca | 20,03 | 0,036 | 23,2 | 20,17 | 0,202 | 25,4 | 7,906 | 1340 | Incolor | 18,2 | 3,27 | 1,6 |
| 15-Mar | 13:30 | Sexta | Seca | 20,08 | 0,032 | 23,5 | 20,06 | 0,214 | 25,1 | 8,104 | 1335 | Incolor | 17,8 | 3,26 | 1,6 |
| 16-Mar | 10:40 | Sábado | Seca | 20,06 | 0,039 | 23,2 | 19,95 | 0,223 | 22,6 | 8,240 | 1364 | Incolor | 16,8 | 3,34 | 1,6 |
| 17-Mar | - | Domingo | Seca | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 18-Mar | 12:30 | Segunda | Seca | 20,04 | 0,032 | 22,2 | 19,93 | 0,237 | 24,5 | 8,503 | 1352 | Incolor | 17,3 | 3,30 | 1,6 |
| 19-Mar | 10:15 | Terça | Seca | 20,08 | 0,046 | 23,5 | 19,95 | 0,237 | 24,1 | 8,461 | 1376 | Incolor | 16,8 | 3,35 | 1,6 |
| 20-Mar | 13:15 | Quarta | 60 ml | 20,19 | 0,032 | 23,5 | 20,03 | 0,242 | 25,1 | 8,416 | 1359 | Incolor | 17,6 | 3,27 | 1,6 |
| 21-Mar | 11:00 | Quinta | 60 ml | 20,09 | 0,031 | 24,5 | 19,87 | 0,209 | 25,4 | 8,166 | 1243 | Incolor | 17,9 | 3,00 | 1,4 |
| 22-Mar | 14:15 | Sexta | 60 ml | 19,60 | 0,032 | 23,8 | 19,82 | 0,211 | 25,4 | 7,991 | 1216 | Incolor | 19,0 | 2,95 | 1,4 |
| 23-Mar | 11:00 | Sábado | Seca | 20,07 | 0,034 | 25,1 | 19,93 | 0,182 | 25,1 | 7,515 | 1213 | Incolor | 18,2 | 2,97 | 1,4 |
| 24-Mar | - | Domingo | Seca | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 25-Mar | 15:00 | Segunda | Seca | 20,06 | 0,041 | 23,8 | 19,89 | 0,231 | 24,8 | 8,225 | 1189 | Incolor | 18,3 | 2,90 | 1,4 |
| 26-Mar | 13:00 | Terça | Seca | 19,90 | 0,056 | 23,2 | 19,74 | 0,235 | 25,1 | 8,356 | 1185 | Incolor | 18,3 | 2,89 | 1,4 |
| 27-Mar | - | Quarta | Seca | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 28-Mar | 14:00 | Quinta | Seca | 20,01 | 0,034 | 26,0 | 19,94 | 0,226 | 27,0 | 8,261 | 1180 | Incolor | 19,4 | 2,88 | 1,4 |

c. Coluna 3

Tabela 28 - Valores obtidos durante o ensaio da coluna 3.

| Período de avaliação | | V água de "molha" | Composto como cobertura+Mineiro | | | | | | | | | | | | |
|----------------------|-------|-------------------|---------------------------------|---------------------|--------|---------------------------|---------------------|--------|-----------|------------|-----|--------|-----------------------|----------------|---|
| | | | Ar ambiente | | | Q _{ar} ≈ 1 l/min | | | Lixiviado | | | | | | |
| | | | O ₂ (%) | CO ₂ (%) | T (°C) | O ₂ (%) | CO ₂ (%) | T (°C) | pH | TDS (mg/l) | Cor | T (°C) | Condutividade (mS/cm) | Salinidade (%) | |
| 05-Abr | 14:00 | Sexta | 60 ml | 19,34 | 0,049 | 25,1 | 19,34 | 0,049 | 25,1 | - | - | - | - | - | - |

| | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------|-------|---------|-------|-------|-------|------|-------|-------|------|-------|-----|------------|------|-------|------|---|
| 06-Abr | - | Sábado | 60 ml | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 07-Abr | - | Domingo | 60 ml | 19,41 | 0,036 | 22,2 | 19,41 | 0,036 | 22,2 | - | - | - | - | - | - | - |
| 08-Abr | 14:15 | Segunda | Seca | 19,22 | 0,034 | 23,2 | 18,23 | 0,643 | 24,1 | 4,004 | OFL | Esverdeado | 18,5 | 30,70 | 19,0 | - |
| 09-Abr | 08:50 | Terça | Seca | 19,66 | 0,032 | 23,2 | 16,23 | 1,030 | 24,1 | 3,834 | OFL | Esverdeado | 18,0 | 30,50 | 18,7 | - |
| 10-Abr | 11:00 | Quarta | Seca | 19,82 | 0,046 | 23,8 | 16,35 | 0,435 | 25,4 | 3,695 | OFL | Esverdeado | 18,9 | 30,50 | 18,8 | - |
| 11-Abr | 14:20 | Quinta | Seca | 20,00 | 0,044 | 25,7 | 17,32 | 1,243 | 25,7 | 3,628 | OFL | Esverdeado | 19,7 | 30,60 | 18,9 | - |
| 12-Abr | 14:30 | Sexta | Seca | 20,03 | 0,037 | 27,0 | 16,99 | 2,010 | 27,0 | 3,521 | OFL | Esverdeado | 19,9 | 15,32 | 10,1 | - |
| 13-Abr | 08:30 | Sábado | Seca | 20,06 | 0,061 | 26,7 | 17,7 | 0,250 | 25,1 | 3,525 | OFL | Esverdeado | 19,0 | 28,40 | 17,4 | - |
| 14-Abr | 14:30 | Domingo | 60 ml | 20,06 | 0,061 | 26,7 | 19,3 | 0,630 | 25,7 | 3,470 | OFL | Esverdeado | 20,0 | 26,20 | 15,8 | - |
| 15-Abr | 09:40 | Segunda | 60 ml | 20,08 | 0,065 | 26,0 | 18,34 | 0,054 | 26,7 | 5,620 | OFL | incolor | 20,1 | 16,13 | 9,4 | - |
| 16-Abr | 13:25 | Terça | 60 ml | 19,77 | 0,087 | 26,0 | 17,01 | 0,095 | 27,3 | 5,684 | OFL | incolor | 20,7 | 11,39 | 6,5 | - |
| 17-Abr | 15:35 | Quarta | Seca | 19,32 | 0,119 | 25,7 | 17,18 | 0,121 | 27,0 | 5,417 | OFL | incolor | 20,6 | 8,81 | 4,9 | - |
| 18-Abr | 11:15 | Quinta | Seca | 19,15 | 0,114 | 26,0 | 16,98 | 0,146 | 27,0 | 5,423 | OFL | incolor | 20,3 | 8,80 | 4,9 | - |
| 19-Abr | - | Sexta | Seca | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 20-Abr | 12:20 | Sábado | Seca | 19,54 | 0,206 | 27,0 | 17,2 | 0,204 | 27,6 | - | - | - | - | - | - | - |
| 21-Abr | 14:25 | Domingo | Seca | 19,48 | 0,196 | 25,7 | 17,1 | 0,197 | 26,0 | 5,562 | OFL | incolor | 20,4 | 10,30 | 5,8 | - |
| 22-Abr | 13:50 | Segunda | Seca | 19,44 | 0,196 | 26,4 | 17,22 | 0,197 | 27,6 | 5,527 | OFL | incolor | 20,2 | 9,05 | 5,1 | - |
| 23-Abr | 10:00 | Terça | Seca | 19,56 | 0,208 | 27,3 | 17,64 | 0,208 | 28,3 | 5,514 | OFL | incolor | 20,1 | 9,32 | 5,2 | - |

d. Coluna 4

Tabela 29 - Valores obtidos durante o ensaio da coluna 4.

| | | | Composto+Resíduo mineiro (mistura) | | | | | | | | | | | | |
|----------------------|-------|---------|------------------------------------|--------------------|---------------------|--------------------------|--------------------|---------------------|-----------|-------|------------|----------------------------|--------|-----------------------|----------------|
| | | | Ar ambiente | | | Q _{ar} ≈1 l/min | | | Lixiviado | | | | | | |
| Período de avaliação | | | V água de "molha" | O ₂ (%) | CO ₂ (%) | T (°C) | O ₂ (%) | CO ₂ (%) | T (°C) | pH | TDS (mg/l) | Cor | T (°C) | Condutividade (mS/cm) | Salinidade (%) |
| 05-Abr | 14:00 | Sexta | 60 ml | 19,34 | 0,049 | 25,1 | 19,34 | 0,049 | 25,1 | - | - | - | - | - | - |
| 06-Abr | - | Sábado | 60 ml | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 07-Abr | - | Domingo | 60 ml | 19,41 | 0,036 | 22,2 | 19,41 | 0,036 | 22,2 | - | - | - | - | - | - |
| 08-Abr | 14:15 | Segunda | Seca | 19,22 | 0,034 | 23,2 | 19,09 | 0,837 | 24,5 | 4,949 | OFL | Incolor com depósito preto | 18,5 | 15,99 | 9,3 |

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------|-------|---------|-------|-------|-------|------|-------|-------|------|-------|-----|----------------------------|------|-------|------|
| 09-Abr | 08:50 | Terça | Seca | 19,66 | 0,032 | 23,2 | 13,79 | 1,163 | 24,5 | 4,927 | OFL | Incolor com depósito preto | 18,3 | 16,11 | 9,4 |
| 10-Abr | 11:00 | Quarta | Seca | 19,82 | 0,046 | 23,8 | 13,71 | 5,100 | 25,1 | 4,885 | OFL | Incolor com depósito preto | 19,2 | 16,35 | 9,6 |
| 11-Abr | 14:20 | Quinta | Seca | 20,00 | 0,044 | 25,7 | 14,34 | 2,520 | 26,0 | 4,857 | OFL | Incolor com depósito preto | 19,7 | 16,69 | 9,8 |
| 12-Abr | 14:30 | Sexta | Seca | 20,03 | 0,037 | 27,0 | 14,70 | 5,100 | 27,0 | 4,805 | OFL | Incolor com depósito preto | 19,9 | 13,78 | 7,1 |
| 13-Abr | 08:30 | Sábado | Seca | 20,06 | 0,061 | 26,7 | 16,40 | 0,250 | 25,1 | 4,823 | OFL | Incolor com depósito preto | 18,8 | 10,63 | 6,0 |
| 14-Abr | 14:30 | Domingo | 60 ml | 20,06 | 0,061 | 26,7 | 17,30 | 0,060 | 26,7 | 4,780 | OFL | Incolor com depósito preto | 19,9 | 20,80 | 12,4 |
| 15-Abr | 09:40 | Segunda | 60 ml | 20,08 | 0,065 | 26,0 | 15,43 | 0,071 | 27,6 | 6,133 | OFL | Incolor com depósito preto | 20,6 | 9,62 | 5,4 |
| 16-Abr | 13:25 | Terça | 60 ml | 19,77 | 0,087 | 26,0 | 15,49 | 0,114 | 27,9 | 5,935 | OFL | Incolor com depósito preto | 20,8 | 9,12 | 5,1 |
| 17-Abr | 15:35 | Quarta | Seca | 19,32 | 0,119 | 25,7 | 15,41 | 0,134 | 27,0 | 5,908 | OFL | Incolor com depósito preto | 20,6 | 7,78 | 4,3 |
| 18-Abr | 11:15 | Quinta | Seca | 19,15 | 0,114 | 26,0 | 15,73 | 0,157 | 27,6 | 6,055 | OFL | Incolor com depósito preto | 20,2 | 7,97 | 4,4 |
| 19-Abr | - | Sexta | Seca | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 20-Abr | 12:20 | Sábado | Seca | 19,54 | 0,206 | 27,0 | 15,62 | 0,209 | 27,3 | 5,076 | OFL | Incolor com depósito preto | 20,1 | 8,50 | 4,7 |
| 21-Abr | 14:25 | Domingo | Seca | 19,48 | 0,196 | 25,7 | 15,67 | 0,196 | 26,7 | 4,796 | OFL | Incolor com depósito preto | 20,3 | 8,46 | 4,7 |
| 22-Abr | 13:50 | Segunda | Seca | 19,44 | 0,196 | 26,4 | 15,68 | 0,201 | 27,3 | 4,733 | OFL | Incolor com depósito | 20,3 | 8,42 | 4,7 |

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------|-------|-------|------|-------|-------|------|-------|-------|------|-------|-----|---|------|------|-----|
| 23-Abr | 10:00 | Terça | Seca | 19,56 | 0,208 | 27,3 | 15,72 | 0,214 | 28,3 | 4,747 | OFL | preto Incolor com depósito preto | 20,1 | 8,50 | 4,7 |
|--------|-------|-------|------|-------|-------|------|-------|-------|------|-------|-----|---|------|------|-----|

e. Coluna 5

Tabela 30 - Valores obtidos durante o ensaio da coluna 5.

| Conchas de marisco como cobertura + Resíduo minério | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|-------|---------|-------|-------------------|--------------------|---------------------|---------------------------|--------------------|---------------------|-----------|-----|-----------------------|------|--------|-----------------------|
| Período de avaliação | | | | Ar ambiente | | | Q _{ar} ≈ 1 l/min | | | Lixiviado | | | | | |
| | | | | V água de "molha" | O ₂ (%) | CO ₂ (%) | T (°C) | O ₂ (%) | CO ₂ (%) | T (°C) | pH | TDS (mg/l) | Cor | T (°C) | Condutividade (mS/cm) |
| 02-Mai | 13:30 | Quinta | 60 ml | 19,20 | 0,053 | 24,5 | 19,20 | 0,053 | 24,5 | - | - | - | - | - | - |
| 03-Mai | 15:20 | Sexta | 60 ml | 19,04 | 0,037 | 25,7 | 19,04 | 0,037 | 25,7 | - | - | - | - | - | - |
| 04-Mai | 11:00 | Sábado | 60 ml | 19,14 | 0,024 | 26,4 | 19,14 | 0,024 | 26,4 | - | - | - | - | - | - |
| 05-Mai | 17:00 | Domingo | Seca | 19,21 | 0,027 | 26,4 | 18,50 | 0,211 | 27,0 | 3,900 | OFL | Amarelo esverdeado | 20,5 | 14,50 | 8,1 |
| 06-Mai | 15:20 | Segunda | Seca | 19,52 | 0,073 | 27,0 | 12,18 | 0,068 | 27,6 | 4,035 | OFL | Amarelo esverdeado | 20,7 | 48,90 | 31,6 |
| 07-Mai | 11:00 | Terça | Seca | 20,25 | 0,037 | 27,0 | 17,75 | 4,565 | 27,3 | 3,440 | OFL | Amarelo esverdeado | 20,2 | 28,20 | 17,2 |
| 08-Mai | 14:00 | Quarta | Seca | 20,05 | 0,036 | 26,0 | 14,72 | 5,100 | 26,4 | 3,355 | OFL | Amarelo esverdeado | 20,2 | 41,60 | 26,6 |
| 09-Mai | 14:00 | Quinta | Seca | 20,12 | 0,039 | 26,0 | 14,29 | 5,100 | 26,4 | 3,334 | OFL | Amarelo esverdeado | 20,3 | 32,30 | 20,0 |
| 10-Mai | 13:45 | Sexta | Seca | 20,13 | 0,034 | 26,7 | 13,95 | 5,100 | 27,0 | 3,252 | OFL | Amarelo esverdeado | 20,6 | 23,10 | 13,9 |
| 11-Mai | 11:40 | Sábado | 60 ml | 20,08 | 0,031 | 27,0 | 15,50 | 5,096 | 27,0 | 3,259 | OFL | Amarelo esverdeado | 20,8 | 32,30 | 21,0 |
| 12-Mai | 11:50 | Domingo | 60 ml | 19,73 | 0,034 | 26,0 | 16,63 | 4,270 | 26,4 | 4,556 | OFL | Amarelo claro | 20,4 | 27,60 | 16,9 |
| 13-Mai | 14:45 | Segunda | 60 ml | 20,06 | 0,036 | 27,0 | 15,99 | 3,376 | 27,6 | 4,828 | OFL | Amarelo claro | 21,4 | 15,21 | 8,9 |
| 14-Mai | 10:10 | Terça | Seca | 20,00 | 0,036 | 26,7 | 16,25 | 3,082 | 27,6 | 5,433 | OFL | Amarelo | 20,5 | 14,03 | 8,1 |

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------|-------|---------|-------|-------|-------|------|-------|-------|------|-------|------|---------------------------|------|-------|-----|
| 15-Mai | 11:00 | Quarta | Seca | 19,71 | 0,037 | 27,3 | 15,55 | 5,100 | 28,3 | 5,165 | OFL | claro Amarelo claro | 20,8 | 15,04 | 8,8 |
| 16-Mai | 13:50 | Quinta | Seca | 19,95 | 0,036 | 26,0 | 16,62 | 4,712 | 26,7 | 4,950 | OFL | Amarelo claro | 20,1 | 14,44 | 8,4 |
| 17-Mai | - | Sexta | Seca | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 18-Mai | 10:45 | Sábado | Seca | 19,99 | 0,032 | 25,1 | 16,18 | 4,481 | 21,9 | 4,854 | OFL | Amarelo claro | 18,9 | 14,46 | 8,4 |
| 19-Mai | 11:45 | Domingo | Seca | 19,65 | 0,031 | 24,8 | 17,49 | 2,653 | 21,2 | 4,915 | OFL | Amarelo claro | 18,8 | 15,24 | 8,9 |
| 20-Mai | 09:40 | Segunda | 60 ml | 20,05 | 0,037 | 24,1 | 17,01 | 3,737 | 24,1 | 4,891 | OFL | Amarelo claro | 18,2 | 15,97 | 9,3 |
| 21-Mai | 10:50 | Terça | 60 ml | 20,07 | 0,043 | 27,0 | 16,09 | 3,543 | 27,9 | 7,212 | 0 | Cor de ferrugem | 20,5 | 0,50 | 0,0 |
| 22-Mai | 15:45 | Quarta | 60 ml | 19,98 | 0,037 | 25,4 | 17,43 | 3,742 | 26,4 | 7,531 | OFL | Cor de ferrugem | 20,5 | 6,43 | 3,5 |
| 23-Mai | 14:50 | Quinta | Seca | 19,90 | 0,043 | 26,4 | 17,27 | 3,337 | 27,3 | 7,512 | OFL | Cor de ferrugem | 20,9 | 7,28 | 4,0 |
| 24-Mai | 17:15 | Sexta | Seca | 19,80 | 0,056 | 26,4 | 16,34 | 4,011 | 27,9 | 7,740 | OFL | Cor de ferrugem | 21,4 | 7,54 | 4,2 |
| 25-Mai | - | Sábado | Seca | 19,70 | 0,034 | 27,0 | 17,34 | 1,347 | 27,6 | 8,019 | OFL | Cor de ferrugem | 20,8 | 7,54 | 4,2 |
| 26-Mai | | Domingo | Seca | | | | | | | | | | | | |
| 27-Mai | 10:30 | Segunda | Seca | 20,15 | 0,032 | 27,3 | 17,73 | 1,541 | 27,9 | 8,264 | OFL | Cor de ferrugem | 20,6 | 7,49 | 4,1 |
| 28-Mai | 10:20 | Terça | Seca | 20,06 | 0,037 | 26,4 | 17,52 | 1,697 | 27,0 | 8,260 | OFL | Cor de ferrugem | 20,1 | 7,50 | 4,1 |
| 29-Mai | 15:10 | Quarta | 60 ml | 20,20 | 0,034 | 25,1 | 17,72 | 1,753 | 26,0 | 8,314 | OFL | Cor de ferrugem | 19,6 | 7,55 | 4,2 |
| 30-Mai | 13:40 | Quinta | 60 ml | 20,09 | 0,039 | 25,1 | 17,76 | 1,786 | 25,7 | 7,648 | 1063 | Cor de ferrugem | 20,2 | 2,59 | 1,2 |
| 31-Mai | 15:50 | Sexta | 60 ml | 20,21 | 0,037 | 25,4 | 17,91 | 1,827 | 26,4 | 7,188 | 1942 | Cor de ferrugem | 20,6 | 4,73 | 2,5 |
| 01-Jun | 10:35 | Sábado | Seca | 20,02 | 0,034 | 27,0 | 17,65 | 2,100 | 26,5 | 7,046 | OFL | Cor de ferrugem | 20,3 | 4,97 | 2,6 |
| 02-Jun | 11:50 | Domingo | Seca | 19,70 | 0,034 | 27,0 | 17,34 | 2,270 | 27,3 | 7,397 | OFL | Cor de ferrugem | 20,3 | 4,97 | 2,6 |
| 03-Jun | 09:00 | Segunda | Seca | 20,04 | 0,032 | 25,7 | 17,82 | 1,513 | 27,0 | 7,979 | OFL | Cor de ferrugem | 20,6 | 5,04 | 2,7 |

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------|-------|--------|------|-------|-------|------|-------|-------|------|-------|-----|-----------------|------|------|-----|
| 04-Jun | 14:30 | Terça | Seca | 20,15 | 0,039 | 28,3 | 17,71 | 1,586 | 29,5 | 8,039 | OFL | Cor de ferrugem | 22,5 | 5,00 | 2,6 |
| 05-Jun | 10:55 | Quarta | Seca | 20,05 | 0,036 | 29,5 | 17,67 | 2,382 | 30,2 | 8,005 | OFL | Cor de ferrugem | 22,9 | 4,99 | 2,6 |
| 06-Jun | 11:00 | Quinta | Seca | 20,09 | 0,032 | 26,4 | 17,23 | 1,566 | 27,3 | 8,141 | OFL | Cor de ferrugem | 20,3 | 5,02 | 2,6 |

f. Coluna 6

Tabela 31 - Valores obtidos durante o ensaio da coluna 6.

| Resíduo minério + conchas como camada drenante | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|-------|---------|-------------------|--------------------|---------------------|--------|---------------------------|---------------------|--------|-----------|------------|--------------------------------------|--------|-----------------------|----------------|
| Período de avaliação | | | V água de "molha" | Ar ambiente | | | Q _{ar} ≈ 1 l/min | | | Lixiviado | | | | | |
| | | | | O ₂ (%) | CO ₂ (%) | T (°C) | O ₂ (%) | CO ₂ (%) | T (°C) | pH | TDS (mg/l) | Cor | T (°C) | Condutividade (mS/cm) | Salinidade (%) |
| 02-Mai | 13:30 | Quinta | 60 ml | 19,20 | 0,053 | 24,5 | 19,20 | 0,053 | 24,5 | - | - | - | - | - | - |
| 03-Mai | 15:20 | Sexta | 60 ml | 19,04 | 0,037 | 25,7 | 19,04 | 0,037 | 25,7 | - | - | - | - | - | - |
| 04-Mai | 11:00 | Sábado | 60 ml | 19,14 | 0,024 | 26,4 | 19,14 | 0,024 | 26,4 | - | - | - | - | - | - |
| 05-Mai | 17:00 | Domingo | Seca | 19,21 | 0,027 | 26,4 | 13,40 | 0,667 | 27,3 | 8,037 | OFL | Amarelo leitoso | 20,5 | 16,27 | 8,9 |
| 06-Mai | 15:20 | Segunda | Seca | 19,52 | 0,073 | 27,0 | 13,11 | 1,695 | 27,3 | 8,125 | OFL | Amarelo leitoso | 20,5 | 24,90 | 15,1 |
| 07-Mai | 11:00 | Terça | Seca | 20,25 | 0,037 | 27,0 | 19,19 | 1,672 | 27,0 | 8,349 | OFL | Amarelo leitoso | 20,2 | 14,69 | 8,5 |
| 08-Mai | 14:00 | Quarta | Seca | 20,05 | 0,036 | 26,0 | 18,21 | 2,125 | 26,5 | 8,390 | OFL | Amarelo leitoso | 20,0 | 20,70 | 12,3 |
| 09-Mai | 14:00 | Quinta | Seca | 20,12 | 0,039 | 26,0 | 15,37 | 3,837 | 26,7 | 8,322 | 1801 | Amarelo leitoso | 20,3 | 4,39 | 2,3 |
| 10-Mai | 13:45 | Sexta | Seca | 20,13 | 0,034 | 26,7 | 15,95 | 4,763 | 27,0 | 8,289 | 1680 | Amarelo leitoso | 20,9 | 4,10 | 2,1 |
| 11-Mai | 11:40 | Sábado | 60 ml | 20,08 | 0,031 | 27,0 | 18,44 | 2,731 | 27,0 | 8,081 | 451 | Amarelo leitoso | 20,3 | 1,06 | 0,3 |
| 12-Mai | 11:50 | Domingo | 60 ml | 19,73 | 0,034 | 26,0 | 19,30 | 0,682 | 26,7 | 8,017 | OFL | Amarelo baço com reflexos de gordura | 20,1 | 14,82 | 8,6 |

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------|-------|---------|-------|-------|-------|------|-------|-------|------|-------|-----|--------------------------------------|------|-------|-----|
| 13-Mai | 14:45 | Segunda | 60 ml | 20,06 | 0,036 | 27,0 | 15,37 | 3,042 | 28,3 | 7,911 | OFL | Amarelo baço com reflexos de gordura | 21,5 | 15,50 | 9,1 |
| 14-Mai | 10:10 | Terça | Seca | 20,00 | 0,036 | 26,7 | 15,14 | 4,632 | 28,3 | 7,751 | OFL | Amarelo baço com reflexos de gordura | 20,6 | 14,80 | 8,6 |
| 15-Mai | 11:00 | Quarta | Seca | 19,71 | 0,037 | 27,3 | 14,13 | 4,582 | 28,6 | 7,803 | OFL | Amarelo baço com reflexos de gordura | 20,6 | 15,04 | 8,8 |
| 16-Mai | 13:50 | Quinta | Seca | 19,95 | 0,036 | 26,0 | 15,36 | 4,763 | 26,7 | 8,274 | OFL | Amarelo baço com reflexos de gordura | 20,1 | 15,02 | 8,8 |
| 17-Mai | - | Sexta | Seca | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 18-Mai | 10:45 | Sábado | Seca | 19,99 | 0,032 | 25,1 | 16,18 | 4,908 | 22,6 | 8,382 | OFL | Amarelo baço com reflexos de gordura | 18,9 | 15,16 | 8,8 |
| 19-Mai | 11:45 | Domingo | Seca | 19,65 | 0,031 | 24,8 | 14,53 | 5,100 | 22,2 | 8,506 | OFL | Amarelo baço com reflexos de gordura | 18,7 | 15,18 | 8,8 |
| 20-Mai | 09:40 | Segunda | 60 ml | 20,05 | 0,037 | 24,1 | 15,67 | 4,767 | 25,1 | 8,641 | OFL | Amarelo baço com reflexos de gordura | 18,1 | 14,99 | 8,7 |
| 21-Mai | 10:50 | Terça | 60 ml | 20,07 | 0,043 | 27,0 | 13,67 | 5,100 | 27,9 | 7,803 | OFL | Amarelo baço com reflexos de gordura | 20,5 | 11,08 | 6,3 |
| 22-Mai | 15:45 | Quarta | 60 ml | 19,98 | 0,037 | 25,4 | 13,32 | 4,264 | 26,4 | 7,768 | OFL | Amarelo baço com reflexos de gordura | 20,2 | 10,85 | 6,2 |
| 23-Mai | 14:50 | Quinta | Seca | 19,90 | 0,043 | 26,4 | 14,13 | 3,224 | 27,3 | 7,728 | OFL | Amarelo baço com reflexos de gordura | 20,7 | 9,40 | 5,3 |
| 24-Mai | 17:15 | Sexta | Seca | 19,80 | 0,056 | 26,4 | 13,81 | 5,100 | 27,3 | 7,731 | OFL | Amarelo baço com reflexos de gordura | 21,3 | 9,90 | 5,3 |
| 25-Mai | - | Sábado | Seca | 19,70 | 0,034 | 27,0 | 14,67 | 1,380 | 27,6 | 7,707 | OFL | Amarelo baço com reflexos de gordura | 20,1 | 10,46 | 5,9 |
| 26-Mai | - | Domingo | Seca | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------|-------|---------|-------|-------|-------|------|-------|-------|------|-------|-----|--------------------------------------|------|------|-----|
| 27-Mai | 10:30 | Segunda | Seca | 20,15 | 0,032 | 27,3 | 17,71 | 1,415 | 27,9 | 7,957 | OFL | Amarelo baço com reflexos de gordura | 20,5 | 9,78 | 5,5 |
| 28-Mai | 10:20 | Terça | Seca | 20,06 | 0,037 | 26,4 | 17,12 | 1,763 | 27,0 | 8,209 | OFL | Amarelo baço com reflexos de gordura | 20,1 | 9,80 | 5,5 |
| 29-Mai | 15:10 | Quarta | 60 ml | 20,20 | 0,034 | 25,1 | 16,02 | 2,707 | 26,0 | 8,428 | OFL | Amarelo baço com reflexos de gordura | 19,6 | 9,92 | 5,6 |
| 30-Mai | 13:40 | Quinta | 60 ml | 20,09 | 0,039 | 25,1 | 15,56 | 2,687 | 26,0 | 8,060 | 2 | Amarelo baço com reflexos de gordura | 19,8 | 5,30 | 0,0 |
| 31-Mai | 15:50 | Sexta | 60 ml | 20,21 | 0,037 | 25,4 | 15,92 | 1,902 | 26,4 | 7,889 | OFL | Amarelo baço com reflexos de gordura | 20,3 | 6,15 | 3,3 |
| 01-Jun | 10:35 | Sábado | Seca | 20,02 | 0,034 | 27,0 | 15,72 | 2,713 | 28,6 | 7,727 | OFL | Amarelo baço com reflexos de gordura | 20,2 | 5,97 | 3,2 |
| 02-Jun | 11:50 | Domingo | Seca | 19,70 | 0,034 | 27,0 | 15,37 | 2,260 | 29,5 | 7,894 | OFL | Amarelo baço com reflexos de gordura | 21,3 | 5,96 | 3,2 |
| 03-Jun | 09:00 | Segunda | Seca | 20,04 | 0,032 | 25,7 | 16,26 | 1,627 | 27,0 | 7,904 | OFL | Amarelo baço com reflexos de gordura | 20,6 | 6,06 | 3,3 |
| 04-Jun | 14:30 | Terça | Seca | 20,15 | 0,039 | 28,3 | 17,55 | 1,522 | 30,2 | 8,203 | OFL | Amarelo baço com reflexos de gordura | 22,3 | 6,00 | 3,2 |
| 05-Jun | 10:55 | Quarta | Seca | 20,05 | 0,036 | 29,5 | 17,45 | 1,510 | 29,8 | 8,198 | OFL | Amarelo baço com reflexos de gordura | 22,6 | 5,96 | 3,2 |
| 06-Jun | 11:00 | Quinta | Seca | 20,09 | 0,032 | 26,4 | 17,86 | 1,424 | 27,0 | 8,300 | OFL | Amarelo baço com reflexos de gordura | 20,3 | 5,97 | 3,2 |

2. Lixiviados acumulados

a. Coluna 1 padrão e 2

Tabela 32 - Valores obtidos com os diferentes lixiviados acumulados nas colunas 1 e 2.

| | 1º lixiviado | | 1º + 2º lix | | | | 1º + 2º + 3º lix | | | | 1º + 2º + 3º + 4º lix | |
|-----------------------|--------------|----------|-------------|----------|-----------|----------|------------------|----------|-----------|----------|-----------------------|----------|
| | 02-Mar-13 | | 11-Mar-13 | | 20-Mar-13 | | 20-Mar-13 | | 28-Mar-13 | | 28-Mar-13 | |
| | Coluna 1 | Coluna 2 | Coluna 1 | Coluna 2 | Coluna 1 | Coluna 2 | Coluna 1 | Coluna 2 | Coluna 1 | Coluna 2 | Coluna 1 | Coluna 2 |
| pH | 3,47 | 6,638 | 3,812 | 7,126 | 3,81 | 7,115 | 3,75 | 7,524 | 3,719 | 7,167 | 3,826 | 7,535 |
| Condutividade (mS/cm) | 11,27 | 22,9 | 14,26 | 9,76 | 14,62 | 9,78 | 10,36 | 6,9 | 10,13 | 6,53 | 8,26 | 5,52 |
| T (°C) | 17,4 | 17,2 | 18,6 | 18,6 | 17,4 | 17,5 | 17,9 | 17,7 | 19,3 | 19,1 | 19,7 | 19,7 |
| Salinidade (%) | 6,4 | 13,4 | 8,3 | 5,5 | 8,5 | 5,5 | 5,9 | 3,7 | 5,7 | 3,5 | 4,6 | 2,9 |
| TDS (mg/l) | OFL | OFL | OFL | OFL | OFL | OFL | OFL | OFL | OFL | OFL | OFL | OFL |

b. Coluna 3 e 4

Tabela 33 - Valores obtidos com os diferentes lixiviados acumulados nas colunas 3 e 4.

| | 1º lixiviado | | | | 1º + 2º lix | |
|-----------------------|--------------|----------|-----------|----------|-------------|----------|
| | 14-Abr-13 | | 23-Abr-13 | | 23-Abr-13 | |
| | Coluna 3 | Coluna 4 | Coluna 3 | Coluna 4 | Coluna 3 | Coluna 4 |
| pH | 3,47 | 4,78 | 3,363 | 4,493 | 3,853 | 4,69 |
| Condutividade (mS/cm) | 26,2 | 20,8 | 31,3 | 16,82 | 15,19 | 9,94 |
| T (°C) | 20 | 19,9 | 20,6 | 20,8 | 20,9 | 20,8 |
| Salinidade (%) | 15,8 | 12,4 | 19,4 | 10 | 8,9 | 5,6 |
| TDS | OFL | OFL | OFL | OFL | OFL | OFL |

c. Coluna 5 e 6

Tabela 34 - Valores obtidos com os diferentes lixiviados acumulados nas colunas 5 e 6.

| | 1º lixiviado | | | | 1º + 2º lix | | | | 1º + 2º + 3º lix | | | | 1º+2º+3º+4º lix | |
|-----------------------|--------------|----------|-----------|----------|-------------|----------|-----------|----------|------------------|----------|----------|----------|-----------------|----------|
| | 11-Mai-13 | | 20-Mai-13 | | 20-Mai-13 | | 29-Mai-13 | | 29-Mai-13 | | 06-Jun | | 06-Jun | |
| | Coluna a 5 | Coluna 6 | Coluna 5 | Coluna 6 | Coluna 5 | Coluna 6 | Coluna 5 | Coluna 6 | Coluna 5 | Coluna 6 | Coluna 5 | Coluna 6 | Coluna 5 | Coluna 6 |
| pH | 3,259 | 8,081 | 3,142 | 8,228 | 3,977 | 8,608 | 3,893 | 8,325 | 5,01 | 8,332 | 4,635 | 8,126 | 4,954 | 8,223 |
| Condutividade (mS/cm) | 32,3 | 1,06 | 21,6 | 0,1 | 21,4 | 16,3 | 21,3 | 16,31 | 15,18 | 13,19 | 15,08 | 13,24 | 12,21 | 10,96 |
| T (°C) | 20,8 | 20,3 | 18,5 | 19,1 | 18,9 | 18,8 | 19,6 | 19,8 | 20 | 19,9 | 20,6 | 20,7 | 20,8 | 20,8 |
| Salinidade (%) | 21 | 0,3 | 13,6 | 0 | 12,8 | 9,5 | 12,8 | 9,6 | 8,8 | 7,6 | 8,8 | 7,6 | 7 | 6,2 |
| TDS | OFL | 45,1 | OFL | 0 | OFL | OFL | OFL | OFL | OFL | OFL | OFL | OFL | OFL | OFL |

3. Fase sólida

a. Resíduo mineiro coluna 1

Tabela 35 - Valores obtidos na análise de metais por raios-X no resíduo mineiro da coluna 1, após ciclos de molha/seca.

| Elemento | ppm | +- | Elemento | ppm | +- | Não encontrados | | | |
|----------|-------|-----|----------|------|----|-----------------|----------|----------|-------|
| Elemento | ppm | +- | Elemento | ppm | +- | Elemento | ppm | Elemento | ppm |
| S | >10% | 4% | Pb | 2951 | 76 | P | < 208616 | Cr | < 266 |
| Fe | >10% | 1% | Sb | 637 | 58 | Cl | < 18122 | Ni | < 192 |
| Zn | 11154 | 248 | Mn | 356 | 72 | K | < 6891 | I | < 172 |
| Ca | 10850 | 807 | Ag | 129 | 26 | Co | < 1353 | Cd | < 88 |
| As | 5617 | 127 | Sr | 39 | 4 | Ba | < 583 | Hg | < 53 |
| Cu | 5371 | 140 | Rb | 37 | 4 | | | Mo | < 18 |
| Sn | 4148 | 110 | Se | 34 | 7 | | | | |
| Ti | 3845 | 471 | Zr | 32 | 5 | | | | |

b. Resíduo mineiro coluna 2

Tabela 36 - Valores obtidos na análise de metais por raios-X no resíduo mineiro da coluna 2, após ciclos de molha/seca.

| Elemento | ppm | +/- | Elemento | ppm | +/- | Não encontrados | | | |
|----------|-------|-----|----------|------|-----|-----------------|----------|----------|-------|
| | | | | | | Elemento | ppm | Elemento | ppm |
| S | >10% | 3% | Ti | 3120 | 374 | P | < 171864 | Ba | < 473 |
| Fe | >10% | 1% | Sb | 501 | 54 | Cl | < 14216 | Cr | < 214 |
| Zn | 11740 | 241 | Mn | 327 | 59 | K | < 5580 | Ni | < 191 |
| Ca | 8749 | 609 | Ag | 121 | 24 | Co | < 1299 | Cd | < 82 |
| Cu | 5890 | 140 | Sr | 42 | 4 | Co | < 1299 | Hg | < 53 |
| As | 5888 | 123 | Rb | 41 | 4 | I | < 959 | Mo | < 16 |
| Sn | 4482 | 108 | Se | 35 | 7 | | | | |
| Pb | 3153 | 74 | Zr | 27 | 5 | | | | |

c. Resíduo mineiro coluna 3

Tabela 37 - Valores obtidos na análise de metais por raios-X no resíduo mineiro da coluna 3, após ciclos de molha/seca.

| Elemento | ppm | +/- | Elemento | ppm | +- | Não encontrados | | | |
|----------|-------|-----|----------|------|----|-----------------|----------|----------|-------|
| | | | | | | Elemento | ppm | Elemento | ppm |
| S | > 10% | 3% | Pb | 2291 | 52 | P | < 185469 | Ba | < 483 |
| Fe | > 10% | 1% | Sb | 514 | 46 | Cl | < 14967 | Cr | < 217 |
| Ca | 10766 | 684 | Mn | 496 | 63 | K | < 5701 | Ni | < 156 |
| Zn | 9267 | 175 | Ag | 98 | 21 | Co | < 1042 | Cd | < 73 |
| Cu | 4621 | 104 | Zr | 59 | 5 | I | < 1007 | Hg | < 44 |
| As | 4588 | 88 | Sr | 48 | 4 | | | Mo | < 14 |
| Ti | 3866 | 396 | Se | 42 | 6 | | | | |
| Sn | 2897 | 73 | Rb | 35 | 3 | | | | |

d. Composto coluna 3

Tabela 38 - Valores obtidos na análise de metais por raios-X no composto da coluna 3, após ciclos de molha/seca.

| Elemento | ppm | +/- | Elemento | ppm | +/- | Não encontrados | | | |
|----------|-------|------|----------|-----|-----|-----------------|---------|----------|------|
| | | | | | | Elemento | ppm | Elemento | ppm |
| Ca | 37963 | 906 | As | 190 | 6 | P | < 45839 | Sb | < 58 |
| S | 30461 | 3636 | Zr | 184 | 3 | Cl | < 3940 | Cd | < 35 |
| Fe | 20316 | 415 | Co | 158 | 35 | K | < 2188 | Ag | < 31 |
| Ti | 1814 | 127 | Pb | 153 | 5 | I | < 577 | Ni | < 29 |
| Zn | 1166 | 19 | Sr | 102 | 2 | Cr | < 63 | Hg | < 9 |
| Mn | 356 | 19 | Sn | 91 | 19 | | | | |
| Cu | 351 | 12 | Rb | 27 | 1 | | | | |
| Ba | 274 | 47 | Mo | 22 | 3 | | | | |
| | | | Se | 4 | 1 | | | | |

e. Mistura coluna 4

Tabela 39 - Valores obtidos na análise de metais por raios-X na mistura da coluna 4, após ciclos de molha/seca.

| Elemento | ppm | +/- | Elemento | ppm | +/- | Não encontrados | | | |
|----------|-------|------|----------|------|-----|-----------------|----------|----------|-------|
| | | | | | | Elemento | ppm | Elemento | ppm |
| S | > 10% | 4% | Pb | 2873 | 68 | P | < 186229 | Cr | < 231 |
| Fe | > 10% | 1% | Co | 1699 | 422 | Cl | < 15710 | Ni | < 188 |
| Ca | 14358 | 824% | Sb | 609 | 54 | K | < 6037 | Cd | < 83 |
| Zn | 12224 | 248 | Mn | 533 | 67 | I | < 1093 | Hg | < 52 |
| As | 5544 | 115 | Ag | 139 | 24 | Ba | < 507 | Mo | < 16 |
| Cu | 5530 | 132 | Se | 44 | 7 | | | | |
| Sn | 4054 | 100 | Zr | 42 | 5 | | | | |
| Ti | 3781 | 412 | Sr | 41 | 4 | | | | |
| | | | Rb | 32 | 4 | | | | |

f. Resíduo mineiro coluna 5

Tabela 40 - Valores obtidos na análise de metais por raios-X no resíduo mineiro da coluna 5, após ciclos de molha/seca.

| Elemento | ppm | +/- | Elemento | ppm | +/- | Não encontrados | | | |
|----------|-------|-----|----------|------|-----|-----------------|----------|----------|-------|
| | | | | | | Elemento | ppm | Elemento | ppm |
| S | > 10% | 3% | Pb | 2931 | 71 | P | < 185652 | Cr | < 217 |
| Fe | > 10% | 1% | Sb | 647 | 55 | Cl | < 14761 | Ni | < 185 |
| Ca | 12399 | 724 | Mn | 397 | 60 | K | < 5514 | Cd | < 83 |
| Zn | 11198 | 234 | Ag | 106 | 24 | Co | < 1289 | Hg | < 53 |
| Cu | 6594 | 155 | Sr | 43 | 4 | I | < 977 | Mo | < 16 |
| As | 5822 | 123 | Zr | 37 | 5 | Ba | < 472 | | |
| Sn | 4147 | 103 | Rb | 36 | 4 | | | | |
| Ti | 3555 | 381 | Se | 36 | 7 | | | | |

g. Cascas de marisco coluna 5

Tabela 41 - Valores obtidos na análise de metais por raios-X nas cascas de marisco da coluna 5, após ciclos de molha/seca.

| Elemento | ppm | +/- | Não encontrados | | | |
|----------|-------|-----|-----------------|----------|----------|------|
| | | | Elemento | ppm | Elemento | ppm |
| Ca | > 10% | 5% | P | < 291199 | Co | < 60 |
| Fe | 2659 | 108 | S | < 40730 | Mn | < 60 |
| Sr | 1751 | 26 | Cl | < 14036 | Cd | < 57 |
| Zn | 48 | 6 | K | < 7319 | Ag | < 48 |
| Pb | 24 | 5 | I | < 4677 | Ni | < 43 |
| As | 22 | 4 | Ti | < 766 | Cu | < 31 |
| Zr | 18 | 5 | Ba | < 130 | Hg | < 11 |
| Rb | 8 | 2 | Sb | < 102 | Mo | < 11 |
| | | | Sn | < 95 | Se | < 4 |
| | | | Cr | < 74 | | |

h. Resíduo mineiro coluna 6

Tabela 42 - Valores obtidos na análise de metais por raios-X no resíduo mineiro da coluna 6, após ciclos de molha/seca.

| Elemento | ppm | +/- | Elemento | ppm | +/- | Não encontrados | | | |
|----------|-------|-----|----------|------|-----|-----------------|----------|----------|-------|
| | | | | | | Elemento | ppm | Elemento | ppm |
| S | > 10% | 4% | Pb | 2975 | 75 | P | < 234560 | Ba | < 603 |
| Fe | > 10% | 1% | Sb | 743 | 27 | Cl | < 19299 | Cr | < 275 |
| Ca | 14451 | 971 | Mn | 475 | 78 | K | < 7036 | Ni | < 194 |
| Zn | 11387 | 247 | Ag | 137 | 25 | Co | < 1336 | Cd | < 88 |
| Cu | 5802 | 146 | Se | 45 | 8 | I | < 1294 | Hg | < 54 |
| As | 5789 | 127 | Zr | 40 | 5 | | | Mo | < 17 |
| Ti | 4525 | 504 | Rb | 37 | 4 | | | | |
| Sn | 4163 | 108 | Sr | 31 | 4 | | | | |

i. Cascas de marisco coluna 6

Tabela 13 - Valores obtidos na análise de metais por raios-X nas cascas de marisco da coluna 6, após ciclos de molha/seca.

| Elemento | ppm | +/- | Não encontrados | | | |
|----------|-------|-----|-----------------|----------|----------|------|
| | | | Elemento | ppm | Elemento | ppm |
| Ca | > 10% | 5% | P | < 302416 | Co | < 58 |
| Fe | 2556 | 105 | S | < 43466 | Cd | < 58 |
| Sr | 1574 | 24 | Cl | < 14659 | Ag | < 49 |
| Zn | 1504 | 34 | K | < 7693 | Ni | < 45 |
| Ti | 1196 | 270 | I | < 4819 | Hg | < 12 |
| Mn | 263 | 27 | Ba | < 139 | Mo | < 11 |
| Cu | 57 | 12 | Sb | < 103 | Rb | < 6 |
| As | 24 | 4 | Sn | < 97 | Se | < 5 |
| Zr | 18 | 5 | Cr | < 74 | | |
| Pb | 17 | 5 | | | | |

4. Características da água do período de molha

a. Coluna 1 padrão e 2

Tabela 44 - Valores obtidos para a água destilada nos ciclos de molha/seca da Coluna 1 padrão e 2.

| | | 1ª molha | 2ª molha | 3ª molha | 4ª molha | Unidades |
|--------------|---------------|----------------|-----------|-----------|-----------|----------|
| | | 21-Fev-13 | 02-Mar-13 | 11-Mar-13 | 20-Mar-13 | |
| | | Água destilada | | | | |
| Coluna 1 e 2 | pH | 5,175 | 5,105 | 5,129 | 5,206 | |
| | Condutividade | 2 | 2,1 | 1,9 | 2,3 | mS/cm |
| | Temperatura | 16,4 | 17,3 | 19,1 | 18,2 | °C |
| | Salinidade | 0 | 0 | 0 | 0 | % |
| | TDS | 1 | 1 | 1 | 1 | mg/l |

b. Coluna 3 e 4

Tabela 45 - Valores obtidos para a água destilada nos ciclos de molha/seca da coluna 3 e 4.

| | | 1ª molha | 2ª molha | Unidades |
|--------------|---------------|----------------|-----------|----------|
| | | 05-Abr-13 | 14-Abr-13 | |
| | | Água destilada | | |
| Coluna 3 e 4 | pH | 4,711 | 5,056 | |
| | Condutividade | 3,1 | 3,7 | mS/cm |
| | Temperatura | 20 | 19,9 | °C |
| | Salinidade | 0 | 0 | % |
| | TDS | 1 | 1 | mg/l |

c. Coluna 5 e 6

Tabela 46 - Valores obtidos para a água destilada nos ciclos de molha/seca da coluna 5 e 6.

| | | 1ª molha | 2ª molha | 3ª molha | 4ª molha | Unidades |
|--------------|---------------|----------------|-----------|-----------|-----------|----------|
| | | 02-Mai-13 | 11-Mai-13 | 20-Mai-13 | 29-Mai-13 | |
| Coluna 5 e 6 | | Água destilada | | | | |
| | pH | 5,126 | 5,298 | 5,525 | 5,313 | |
| | Condutividade | 2,1 | 2,3 | 2,6 | 3 | mS/cm |
| | Temperatura | 19,1 | 20,1 | 18,6 | 20,1 | °C |
| | Salinidade | 0 | 0 | 0 | 0 | % |
| | TDS | 1 | 1 | 1 | 1 | mg/l |

Anexo 3 Decreto-lei 236/98

São apresentados alguns extractos do Decreto-lei 236/98, de 1 de Agosto, que se consideram fundamentais para a análise de alguns parâmetros.

CAPÍTULO I

Disposições gerais

Artigo 1.º

Objectivo

O presente diploma estabelece normas, critérios e objectivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos.

ANEXO VI

Qualidade da água para consumo humano

| Parâmetros | Expansão dos resultados | VMR | VMA | Métodos analíticos de referência | Observações |
|--------------------------------------|-------------------------|---------|------|--|---|
| B) Parâmetros físico-químicos | | | | | |
| Temperatura | °C | 12 | 25 | Termometria. | |
| pH | Escala de Sorensen | 6,5-8,5 | 9,5 | Electrometria | A água não deve ser agressiva. Os valores de pH não se aplicam às águas acondicionadas. |
| Condutividade | µS/cm | 400 | – | Electrometria | Correspondendo à mineralização das águas. Valor correspondente da resistividade: 2500 Ω/cm, a 20°C. |
| Cloretos | mg/l Cl | 25 | – | Volumetria (método de Mohr) ... Espectrometria de absorção molecular. | Concentração aproximada a partir da qual podem ocorrer efeitos nocivos: 200 mg/l. |
| Sulfatos | mg/l SO ₄ | 25 | 250 | Gravimetria. Complexometria. Espectrometria de absorção molecular. | |
| Sílica | mg/l SiO ₂ | – | – | Espectrometria de absorção molecular. | |
| Cálcio | mg/l Ca | 100 | – | Espectrometria atómica. Complexometria. | |
| Magnésio | mg/l Mg | 30 | 50 | Espectrometria atómica. | |
| Sódio | mg/l Na | 20 | 150 | Espectrometria atómica | Com um percentil 80 calculado num período de referência de três anos. |
| Potássio | mg/l K | 10 | 12 | Espectrometria atómica. | |
| Alumínio | mg/l Al | 0,05 | 0,2 | Espectrometria atómica. Espectrometria de absorção molecular. | |
| Dureza total | mg/l CaCO ₃ | – | 500 | Complexometria | Ver quadro G. |
| Sólidos dissolvidos totais. | mg/l | – | 1500 | Secagem a 180°C ± 2°C e pesagem | Também designado por resíduo seco. |

ANEXO XXI

Objectivos ambientais de qualidade mínima para as águas superficiais

| Parâmetros | Expressão dos resultados | VMA |
|--|--------------------------|---------|
| <i>pH</i> | Escala de Sorensen | 5,0-9,0 |
| Temperatura | °C | 30 |
| Varição da temperatura | °C | 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 |

