

MSC

2.º
CICLO

FCUP

2016

U. PORTO

Atenuação Natural dos Solos nas Áreas Mineiras, com
Sistemas de Tratamento Passivo das Águas Ácidas de Minas

HILDÁRIA FERREIRA
CHAVES

FC



Atenuação Natural dos Solos nas Áreas Mineiras, com Sistemas de Tratamento Passivo das Águas Ácidas de Minas

HILDÁRIA FERREIRA CHAVES

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA

À FACULDADE DE CIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM

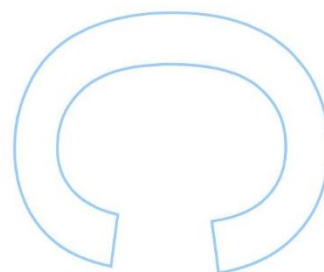
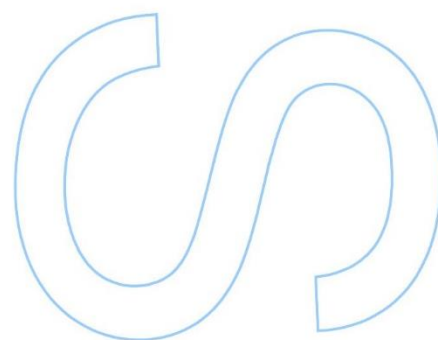
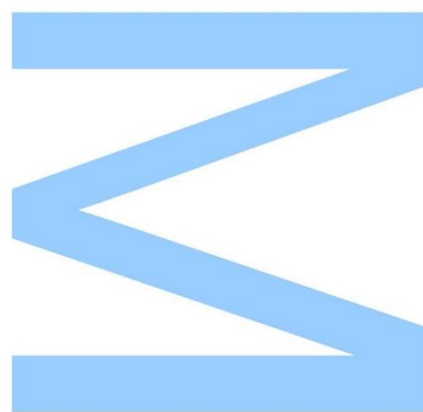
CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS DO AMBIENTE, TECNOLOGIAS DE REMEDIAÇÃO AMBIENTAL

2016





Atenuação Natural dos Solos nas Áreas Mineiras, com Sistemas de Tratamento Passivo das Águas Ácidas de Minas



Hildária Ferreira Chaves

Mestrado em Ciências e Tecnologia do Ambiente

Especialização em Tecnologias de Remediação Ambiental

Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território

2016

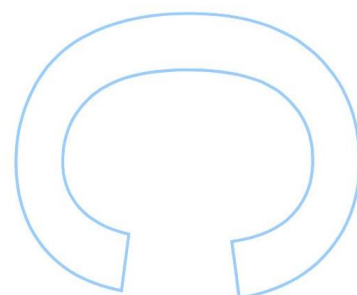
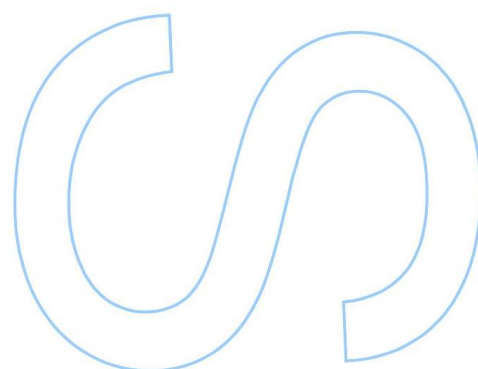
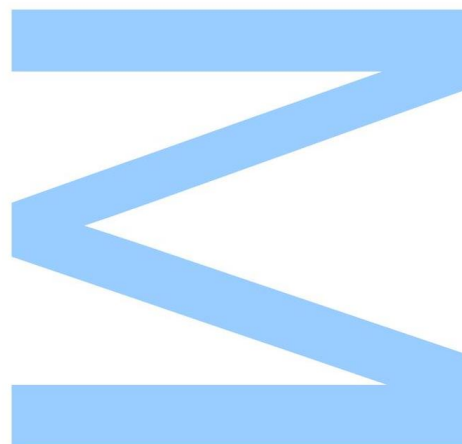
Orientador

Iuliu Bobos

Professor Associado com Agregação

Todas as correções determinadas
pelo júri, e só essas, foram efetuadas.
O Presidente do Júri,

Porto, ____/____/____



AGRADECIMENTOS

É com imensa satisfação que aproveito esta página para agradecer às pessoas que contribuíram de forma direta e indireta para a conclusão deste trabalho e desta fase académica.

Agradeço aos meus Pais, que me deram o grande incentivo para prosseguir a minha vida académica, os quais eu tenho orgulho, admiração e reconhecimento. Aos meus irmãos, que sempre me acolheram com forças positivas e partilharam palavras de conforto em momentos difíceis da minha vida pessoal e académica.

Ao meu orientador e Professor Dr. Iuliu Bobos Radu, pela sua ajuda a todas as minhas questões e pelas oportunidades que me deu ao integrar-me neste trabalho.

À todos os professores do curso de Mestrado em Ciências e Tecnologias do Ambiente que me deram o seu incentivo, partilhando os seus conhecimentos, os quais tiveram uma grande relevância para a realização deste trabalho.

Aos meus Amigos, que de certa forma tiveram sempre uma palavra de apoio a dizer, e em especial aqueles que tiveram sempre presentes nos momentos mais complicados dos últimos anos.

Aos estudantes de Erasmus que conheci na Universidade do Porto, que partilharam comigo as suas experiências académicas adquiridas em outros Países.

RESUMO

Os sistemas de tratamento passivos tem sido aplicados em inúmeros projetos de recuperação de solos e áreas degradadas por explorações mineiras. Uma grande vantagem destes sistemas é o baixo custo comparado com os sistemas de tratamentos ativos, este baixo custo é associado ao uso de tecnologias passivas baseadas em processos de atenuação natural. As áreas mineiras degradadas têm as suas particularidades e os sistemas de tratamento passivo devem ser adaptados conforme o tipo de contaminação existente no local. Para adaptar um determinado sistema passivo ao local contaminado é necessário antes de tudo conhecer que tipo de contaminante está em causa e a sua interação com o meio envolvente. Para este trabalho, tomaremos como exemplo o sistema de tratamento passivo implementado na área mineira de Jales, uma antiga mina no concelho de Vila Pouca de Aguiar onde se explorou ouro e prata, desde 1933 à 1992. A área mineira de Jales apresenta problemas de contaminação dos solos e das águas por arsénio, ferro e sulfatos. Com a realização deste trabalho pretende-se aprofundar os conhecimentos acerca dos sistemas de tratamento passivos implementados em Portugal, assim como os mecanismos de atenuação nas áreas mineiras com potencial nível de contaminação. Um conjunto de amostras de precipitados das águas ácidas de minas foram colhidas no local de estudo com o intuito de verificar o comportamento e a dinâmica do arsénio ao longo do sistema água – solo e a sua participação em processos de adsorção em óxidos de ferro. Amostras do solo de Jales também foram colhidas de forma a avaliar e identificar a reatividade do solo relativamente aos contaminantes.

PALAVRAS-CHAVE

Sistemas ambientais passivos, Atenuação natural dos solos, Arsénio e óxidos de ferro, Minas de Jales, Portugal.

ABSTRACT

Passive treatment systems have been applied in many projects for the recovery of soil and mining sites. The major advantage of these systems when compared to active treatment systems is its low cost, which is associated to passive technology use based on natural attenuation processes. The mining sites have their particularities and the passive treatment systems must be adapted according to the type of contamination on site. In order to adapt a given passive systems to the contaminated site, firstly, it is necessary to know the type of contaminant and its interaction with the environment. For this study, we will take as an example the passive treatment system implemented in the Jales mining site, an inactive mine in municipality of Vila Pouca de Aguiar, where gold and silver were explored from 1933 to 1992, which has contamination problems of soil and water by arsenic, iron and sulfate. This study aims at broadening the knowledge on passive treatment systems implemented in Portugal, as well as on attenuation mechanisms in mining areas with a potential level of contamination. Some sample of acid water precipitate were collected at the study site in order to verify the arsenic dynamic throughout the system soil-water and its participation in adsorption processes in iron oxides. Samples from soil were also collected so as to assess the reactivity of the soil towards contaminants.

KEYWORDS

Environmental Passive Systems, natural attenuation of soils, arsenic and iron oxide, Jales Mine, Portugal

ÍNDICE GERAL

AGRADECIMENTOS.....	1
RESUMO	2
ABSTRACT	3
ÍNDICE GERAL	4
ÍNDICE DE TABELAS	6
ÍNDICE DE FIGURAS.....	6
LISTA DE ABREVIATURAS	8
FTIR- Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier.....	8
DRX- Difractometria de Raio X	8
CTC - Capacidade de troca de cátionica	8
BRPS - Barreiras reativas permeáveis	8
SAPS - Sistema de produção sucessivo de alcalinidade	8
PEAD - Polietileno de alta densidade	8
EXMIN – Companhia de Indústrias e Serviços mineiros e Ambientais, S.A.	8
EDM – Empresa de Desenvolvimento Mineiro, S.A.	8
I. INTRODUÇÃO	9
II. SISTEMAS DE TRATAMENTO PASSIVO IMPLEMENTADOS EM PORTUGAL NA REMEDIAÇÃO DE ÁREAS MINEIRAS	10
1. Introdução	10
2. Caracterização das tecnologias ambientais aplicadas nos sistemas de tratamento passivo.....	10
2.1. Modelo sustentado por processos de atenuação natural	10
2.2. Contributo dos sistemas passivos e da atenuação natural para conter a pluma de contaminante no solo.....	12
3. Processos físicos, químicos e biológicos.....	13
4. Biorremediação e Fitorremediação	19
5. Zonas húmicas (Zonas alagadas Aeróbicas e Anaeróbicas).....	21
6. Drenos anóxicos e aeróbicos de calcário.....	22
7. Sistemas de produção sucessiva de alcalinidade (SAPS).....	23

8.	Barreiras reativas permeáveis (BRPS)	24
9.	Funcionamento dos sistemas passivos em Portugal, exemplo da Mina de Aljustrel e Mina de Argozelo	25
III.	CASO DE ESTUDO DA MINA DE JALES	28
1.	Enquadramento geral da área de Estudo e Descrição do local	28
2.	Caracterização ambiental da área de estudo, Enquadramento geológico e hidrológico	28
3.	Origem dos contaminantes e formação de águas ácidas na mina de Jales	29
4.	Modelo de sistema passivo aplicado na área Mineira de Jales	33
IV.	TRABALHO DE CAMPO NA MINA DE JALES	37
1.	Trabalho de campo e recolha de fotografias	37
2.	Amostragem	47
V.	TRABALHO DE LABORATÓRIO	50
1.	Técnicas analíticas	50
1.1.	Difração de raios X	50
1.2.	Espectrometria de infravermelho	51
1.3.	Procedimentos na preparação das amostras	52
VI.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
1.	Avaliação da reatividade do solo com os contaminantes	54
2.	Dinâmica do arsénio no início do sistema de tratamento passivo	56
3.	Dinâmica do arsénio nas zonas húmicas (wetlands)	59
VII.	CONCLUSÃO	62
	BIBLIOGRAFIA	63

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela1. Identificação das amostras colhidas na mina de Jales.....	49

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Modelo de adsorção <i>inner-sphere</i> e <i>outer-sphere</i> (Fontes: geoweb.princeton.edu/research/geochemistry/research/aqueous-sulfate.html)	14
Figura 2. Esquema representativo do processo de adsorção com influência do pH, (Fontes: ITRC 2010)	14
Figura 3. Representação do complexo mineral-água (Fontes: http://elements.geoscienceworld.org/cgi/content-nw/full/2/1/23/FIG3)	15
Figura 4. Diagrama simplificado Eh-pH para um tipo de água ácida contendo arsénio e ferro (Fonte: Bednar et al., 2004).....	17
Figura 5. Representação da relação do contaminante e o complexante nos mecanismos de precipitação, co-precipitação e adsorção.....	18
Figura 6. Processos de Biorremediação, Teixeira (2012)	20
Figura 7. Diagrama representativo do modelo de wetland aeróbica e anaeróbica	22
Figura 8. Diagrama representativo do dreno anóxico de calcário (Trindade e Soares,2004).....	23
Figura 9. Diagrama do sistema de produção de alcalinidade (Fontes: Pyramid, 2003)	24
Figura 10. Figura diagrama barreiras reativas permeáveis (Fontes: Pyramid 2003).....	25
Figura 11. Pormenor do esquema de recobrimento da escombreira de Argozelo e da vala de drenagem periférica (Fontes: EDM (2011)	26
Figura 12. Tecnologias passivas da mina de Argozelo, (Fontes: EDM, 2011)	26
Figura 13. Sistema passivo da Mina de Aljustrel. A- Dreno aeróbio de calcário, (Fontes: Figueiredo e Cruz 2015).....	27
Figura 14. Diagrama do sistema de produção sucessivo de alcalinidade (SAPS) da mina de Aljustrel (Fontes: Figueiredo e Cruz 2015).....	27
Figura 15. Intervenção na escombreira da mina de jales, A) e B) Fase de modelação e drenagem	34
Figura 16. Revestimento da escombreira, A) Colocação de geocomposto drenante B) Sistema de revestimento (Fontes: EDM, 2011).....	34

Figura 17. Trajeto da água ácida no sistema de tratamento passivo implementado na mina de Jales	35
Figura 18. Boca da galeria da mina de Jales, A) Saída de água ácida antes da intervenção feita pela EDM (Fontes: EDM, 2011).....	36
Figura 19. Escadas de arejamento do sistema de tratamento passivo da Mina de Jales.....	37
Figura 20. Pedras de calcário das escadas de arejamento	38
Figura 21. Escoamento da água ácida para a wetland 1 através do dreno com calcário	38
Figura 22. Zona húmica 1(Wetland 1) da Mina de Jales.....	39
Figura 23. Zona húmica 2 (Wetland 2) da Mina de Jales.....	39
Figura 24. Canal de saída da água tratada para a ribeira de Peliteira	40
Figura 25. Escada de Arejamento da mina de Jales com ampliação da parede lateral da escada	41
Figura 26. Solo da mina de Jales.....	42
Figura 27. Escória colocada no solo de Jales	42
Figura 28. Wetland 2 da Mina de Jales	43
Figura 29. Zona encharcada junto a margem esquerda da ribeira de Peliteira.....	44
Figura 30. Ribeira de Peliteira antes do local de descarga da água tratada da mina.	44
Figura 31. Ponto de descarga para a Ribeira de Peliteira da água tratada da mina de Jales, local onde esta fixado o medidor de pH.....	45
Figura 32. Ponto de descarga para a Ribeira de Peliteira da água tratada da mina de Jales.....	46
Figura 33. Ribeira de Peliteira, troço a seguir ao ponto de emissão das águas tratadas da mina de Jales	46
Figura 34. Amostras de precipitados sobre o carbonato de cálcio, A- Amostra Jales Nº 1 B- Amostra Jales Nº 2	47
Figura 35. Amostra de água ácida das wetlands de jales, 1 -Precipitado da wetland 1 (Amostra Jales Nº 3), 2- Precipitado wetland 2 (Amostra Jales Nº 4)	47
Figura 36. Amostra do Solo da mina de Jales	48
Figura 37. Escórias, Amostra Jales Nº 5	48
Figura 38. Precipitados das escadas de arejamento, Amostra Jales Nº 6	48
Figura 39. Precipitados da wetland 2, Amostra Jales Nº 7.....	48
Figura 40. Difratómetro de raio X, A – Difratómetro, B - Tubo de raio X, C – Câmara de pó, D – Filtro monocromador.....	50
Figura 41. A - Equipamento para confeccionar pastilha de amostras, B - Equipamento para obter o espectro de Fourier das amostras.....	52
Figura 42. Difratograma de raio X solo da mina de Jales- fração fina da amostra separada com peneira de 0,63 microns	54
Figura 43. Difratograma de raio X do solo da Mina de jales, fração grosseira da amostra	55
Figura 44. Mistura do solo de Jales com água destilada, A- Proveta após agitação, B- Proveta com água e solo em repouso, C- Precipitados em repouso no fundo da proveta	55
Figura 45. Espectro FTIR da amostra de escórias, amostra Jales Nº 5	56
Figura 46. Espectro FTIR da amostra Jales Nº 1.....	57
Figura 47. Espectro FTIR da amostra Jales Nº 2.....	57
Figura 48. Espectro FTIR Jales Nº 6.....	58
Figura 49. Espectro FTIR da amostra Jales Nº 3.....	59
Figura 50. Espectro FTIR da amostra Jales Nº 4.....	60
Figura 51. Espectro FTIR amostra Jales Nº 7	60

LISTA DE ABREVIATURAS

FTIR- Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier

DRX - Difractometria de Raio X

CTC - Capacidade de troca cátionica

BRPS - Barreiras reativas permeáveis

SAPS - Sistema de produção sucessiva de alcalinidade

PEAD - Polietileno de alta densidade

EXMIN - Companhia de Indústrias e Serviços Mineiros e Ambientais, S.A.

EDM - Empresa de Desenvolvimento Mineiro, S.A.

I. INTRODUÇÃO

Ao longo de muitos anos tem-se atribuído à indústria mineira uma má imagem, de facto no passado a exploração dos recursos naturais era feita com um menor controle acerca de questões sociais e ambientais. Atualmente a cotação de alguns minérios tem sido inferior comparado com algumas décadas atrás e a falta de poder tecnológico por parte de algumas companhias mineiras levou com que um conjunto de minas fossem fechadas e abandonadas por não serem rentáveis. Os locais das antigas minas abandonadas tornam-se uma fonte descontrolada de introdução de contaminantes em aquíferos, águas superficiais e solos. As companhias mineiras existentes nos dias atuais, e principalmente as da Europa, têm-se adaptado às novas regras ambientais que surgiram na última década e têm procurado obter uma exploração mais sustentável e com custos reduzidos. Os sistemas de tratamento passivo têm vindo a suprir esta necessidade de uma exploração sustentável e de custo reduzido, no entanto devem ser adaptados e aperfeiçoados a cada género de contaminação. O sistema passivo de Jales foi um dos primeiros a serem implementados em Portugal, trata-se de um sistema passivo que está a lidar com concentrações de arsénio cerca de 40 vezes superior do que o valor de background da região. O sistema atua no tratamento da drenagem ácida da mina que apresenta concentrações na época de verão para sulfatos de 87 mg/l, ferro 24 mg/l, Mn 1,9 mg/l e Al de 0,98 mg/l e valores de pH por volta de 5,85 (Fontes: EXMIN, 2005). Pouco se sabe quanto ao arsénio presente nas águas da mina de Jales. Um dos objetivos deste trabalho é ter um conhecimento mais aprofundado do comportamento do arsénio nas condições biogeoquímicas da mina de Jales. Alguns trabalhos de investigação têm sido desenvolvidos à cerca do potencial dos óxidos de ferro em adsorver arsénio e da interação do arsénio com outros elementos na forma de complexos. Estes trabalhos têm-se desenvolvidos apenas por meio de ensaio laboratorial. A realização deste trabalho contribui para a aquisição de dados acerca do arsénio num ambiente real, com a avaliação prática de um caso de estudo, a qual considera todas as interferências ambientais existente na mina de Jales.

II. SISTEMAS DE TRATAMENTO PASSIVO IMPLEMENTADOS EM PORTUGAL NA REMEDIAÇÃO DE ÁREAS MINEIRAS

1. Introdução

Nas últimas duas décadas tem havido um grande avanço tecnológico aplicado à correção de passivos ambientais. Uma crescente sensibilização, para com as consequências da contaminação do solo e da água nas minas abandonadas por parte dos governos estatais e a necessidade de uma alternativa aos tratamentos ativos existentes, acarretou no desenvolvimento de um conjunto de sistemas de tratamentos passivos utilizados na remediação de áreas contaminadas.

Este capítulo apresenta os modelos de tecnologias utilizadas nos sistemas de tratamento passivo desenvolvidos com o objetivo de remover os contaminantes ambientais em menor tempo e com o máximo de recursos disponíveis no próprio meio natural. As tecnologias passivas têm como base os processos de atenuação natural, que propicia menores custos no tratamento de solos e águas contaminadas. Esta parte do trabalho tem como foco os modelos de sistemas passivos implementados em Portugal.

Para obter uma melhor compreensão do funcionamento dos sistemas de tratamento passivo, este capítulo abordará alguns dos processos biológicos e químico-físico que ocorrem em áreas contaminadas, os quais são relevantes para a ocorrência de processos de atenuação natural. Em geral estes processos podem contribuir para a remoção dos metais das águas e solos contaminados (Jambor et al., 2003).

2. Caracterização das tecnologias ambientais aplicadas nos sistemas de tratamento passivo

2.1. Modelo sustentado por processos de atenuação natural

Os sistemas de tratamento passivo proporcionam a melhoria da qualidade da água, utilizando apenas a energia natural disponível, tais como a inclinação topográfica, a energia metabólica microbiana, a energia da fotossíntese e a energia química (Piramid, 2003). Este tipo

de tecnologia utiliza o meio natural, para neutralizar o pH de águas ácidas e remover contaminantes por meio de processos físico-químicos e biológicos.

Vários modelos de sistemas passivos têm-se desenvolvido com o objetivo de tratar as águas ácidas em menor tempo e com o máximo de recursos disponíveis no próprio meio natural da zona contaminada. Estes modelos têm como impulsor os processos de atenuação natural do meio.

A atenuação natural é o processo pelo qual a concentração da poluição do meio é reduzida a um nível adequado através de processos naturais. A atenuação natural possibilita a redução da mobilidade ou a contenção total dos contaminantes em casos de lixiviação, drenagem ácida ou vazamentos de produtos químicos. A atenuação natural reduz a concentração e a quantidade de poluentes em locais contaminados (Stokinger, 1981).

O sucesso da atenuação natural depende das interações entre o solo, biota, água e contaminante. Contudo as características físico-químicas do solo e a forma ou estado em que se encontra o contaminante influenciará as interações e por sua vez todo o processo de atenuação natural. Na implementação de uma tecnologia de tratamento passivo, o ponto de partida dá-se no conhecimento da matriz do solo e das características dos contaminantes. Estas informações em conjunto com a tecnologia passiva implementada favorecem e aceleram os processos de atenuação natural. O método é considerado como sendo a abordagem menos agressiva para recuperação de zonas contaminadas.

A atenuação natural envolve processos, os quais se sobrepõem no solo, em águas subterrâneas e em sistemas de águas de superfície e ocorrem em todos os locais e em diferentes taxas e graus de eficácia para diminuir as concentrações de contaminantes orgânicos e inorgânicos (Yong et al., 2003).

Os processos biológicos, físicos e químicos, a taxa e o intervalo ao qual estes processos de atenuação natural ocorrem, variam de acordo com o tipo de contaminante, a hidrologia e as condições geoquímicas do local de contaminação. Através de reações do tipo sorção, ou reações de oxidação-redução, a atenuação natural poderá conter com êxito as concentrações dissolvidas e formas tóxicas de contaminantes inorgânicos presentes no solo (Fontes: ADEC, 2000).

2.2. Contributo dos sistemas passivos e da atenuação natural para conter a pluma de contaminante no solo

Os sistemas de tratamento passivo são construídos para evitar a dispersão da pluma de contaminante, e nos casos de maior sucesso remove-la do solo e sistemas aquíferos. As infraestruturas construídas nos sistemas passivos têm uma certa capacidade limite para tratar os contaminantes. Para casos em que a carga de poluente está acima da capacidade de tratamento dos sistemas passivos haverá uma dispersão da pluma de poluente e a atenuação natural tornar-se-á mais lenta.

Os sistemas de tratamento passivo cujo objetivo é tratar águas ácidas de minas, são suscetíveis a problemas em dias mais chuvosos, situação em que a águas ácida tem grande probabilidade de vazamento, devido ao aumento repentino do caudal, tendo como exemplo o caso da mina de Jales, onde o caudal varia entre $7\text{ m}^3/\text{h}$ e $75\text{ m}^3/\text{h}$ ao longo do ano. Nestas circunstâncias e se a capacidade do sistema não for o suficiente para comportar todo o caudal de entrada, a água ácida entrará em contacto com a superfície do solo, e este terá um papel relevante na contenção da pluma de contaminante.

As características químico-físicas e biológicas do solo determinam a capacidade do solo para retardar o movimento da pluma de contaminante e impedir a contaminação da água subterrânea por metais pesados e/ou radionuclídeos.

Os fatores determinantes na atenuação de contaminantes pelo solo são os seguintes:

- ✓ Características físicas do solo; permeabilidade, teor em água, teor em matéria orgânica e minerais de argila, textura do solo e distribuição granulométrica.
- ✓ Características do contaminante; solubilidade, volatilidade, potencial de adsorção e peso molecular.
- ✓ Características químicas e biológicas do solo; atividade biótica e bacteriológica, e capacidade de troca de catiões.

A capacidade do solo para atenuar contaminantes determinará a concentração dos contaminantes em toda a pluma. Para casos bem-sucedidos de atenuação natural a pluma de contaminante apresenta uma concentração de poluente decrescente, conforme a dispersão da pluma. Para casos de atenuação natural insuficiente há uma grande probabilidade da pluma de contaminante apresentar concentrações de poluentes constantes e atingir a água subterrânea com concentrações semelhantes às de superfície.

3. Processos físicos, químicos e biológicos

2.3. Mecanismos de sorção, oxidação-redução, precipitação e co-precipitação

Para compreender o funcionamento das tecnologias passivas é fundamental conhecer os processos químicos, os quais estão envolvidos nesta tecnologia. De uma forma geral, tais processos ocorrem no meio aquoso e envolvem diversos íons metálicos em diferentes estados de oxidação. A interação com ácidos e bases favorece a formação de complexos metálicos.

Os contaminantes podem apresenta-se no meio, na forma complexada ou não complexada e com distintos estados de oxidação. Portanto, para o bom funcionamento de uma tecnologia passiva deve-se considerar, o grau de protonação dos ácidos, o estado de oxidação dos metais presentes e a forma como o contaminante interage com todos os compostos do meio.

Mecanismos de sorção. Os mecanismos de sorção e precipitação segundo o Interstate Technology & Regulatory Council (2010) são os dois processos mais importantes para a atenuação natural de metais. A sorção inclui processos de adsorção, absorção e troca iônica. A adsorção difere da absorção devido ser um processo que ocorre na superfície de sólidos, ao contrário a absorção, que se dá na matriz do sólido.

A *adsorção* é o processo pelo qual um soluto adere à superfície de um sólido devido à existência de forças de atração, decorrentes de cargas desequilibradas na superfície do sólido. O desequilíbrio de cargas dá-se devido às imperfeições ou substituições iônicas na estrutura cristalina do mineral ou por meio da quebra de ligações moleculares nas extremidades do mineral. Óxidos de ferro e minerais de argila têm alta participação nestes processos. A adsorção é mais do que um processo químico e na maioria dos sistemas é responsável por atenuar uma maior quantidade de contaminante comparado com a absorção.

A adsorção funciona como o mecanismo de retenção mais importante para moléculas polares e íons. É o principal mecanismo de retenção de metais em solução para os sistemas de tratamento passivo. As variações do pH nas condições ambientais, torna o processo reversível, originando a desorção de cátions e aniões.

Os processos de adsorção podem ocorrer de dois modos distintos. Por via de interação muito fraca entre o íon hidratado (exemplo o Fe^{3+}) e a superfície do mineral, formando um complexo de adsorção do tipo *outer-sphere*. Um outro modo, característico da sorção química, envolve a superfície mineral-água e o metal hidratado (ex. ferro que se encontra hidratado por

seis moléculas de água) ou uma outra substância sorvida, onde haverá a perda da molécula de água por parte da espécie sorvida, resultando numa ligação mais forte entre as espécies sorvidas e as sorventes, neste caso a adsorção é do tipo *inner-sphere*. Os dois modelos de adsorção estão representados na Figura 1.

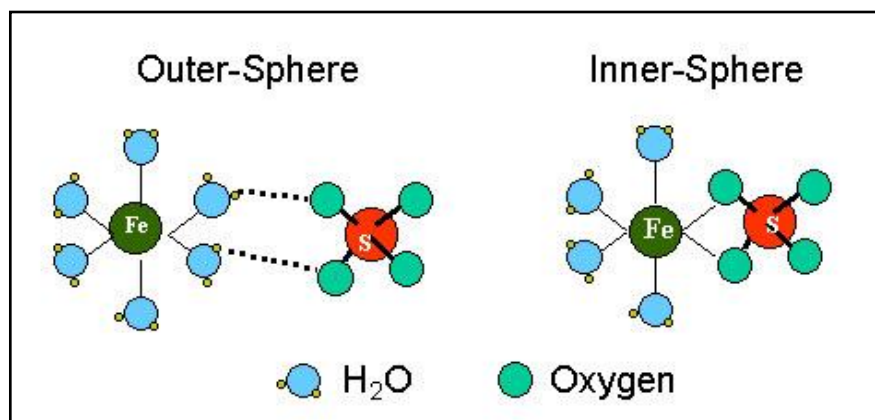


Figura 1. Modelo de adsorção *inner-sphere* e *outer-sphere* (Fontes: geoweb.princeton.edu/research/geochemistry/research/aqueous-sulfate.html)

A adsorção apresenta alta sensibilidade para com as variações do pH, o qual influencia a especiação aquosa dos contaminantes e as características da superfície dos minerais. A carga da superfície dos minerais com capacidade para sorver uma grande quantidade de metais e radionuclídeos, varia com o pH, conforme Figura 2. Em situações de aumento do pH, a concentração de íons hidrogénio diminui e em resposta os grupos hidroxilo (OH^-) ficam livres de íons H^+ . Esta perda do ião de hidrogénio leva à associação de cargas negativas na superfície dos minerais, condições ideais para a atração de íons das espécies contaminantes. Para o caso de diminuição do pH, as superfícies dos minerais adquirem cargas positivas em função do aumento de íons H^+ , e assim sendo não haverá condições para atrair os catiões contaminantes e o processo de sorção/adsorção dos contaminantes será afetado.

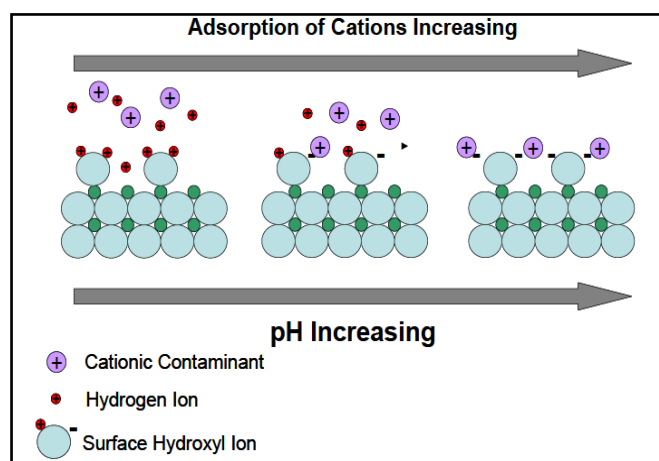


Figura 2. Esquema representativo do processo de adsorção com influência do pH, (Fontes: ITRC 2010)

Absorção. A absorção refere-se a todos os processos de sorção pelo qual o contaminante é incorporado à fase cristalina do absorvente, incluído a formação de um precipitado ou difusão do contaminante na fase sólido (mineral).

Mecanismos de complexação. No meio natural os contaminantes apresentam-se complexados, existem um conjunto de aniões que tendem a formar complexos com os contaminantes, dos quais podemos citar os grupos hidroxilo (OH^-), carbonatos (CO_3^{2-}), fosfatos (PO_4^{3-}), sulfatos (SO_4^{2-}) e cloretos (Cl^-). A Figura 3 apresenta alguns modelos de complexação entre um mineral e a fase aquosa. Os compostos orgânicos solúveis de carga negativa, como os ácidos carboxílicos e ácidos fúlvicos, participam igualmente na formação de complexo metálicos. As reações de complexação afetam profundamente a geoquímica dos iões metálicos, modificando a sua solubilidade, carga e potencial redox. Estas transformações influenciam a biodisponibilidade, transporte e migração dos metais nos ecossistemas aquáticos (Bezerra et al., 2009).

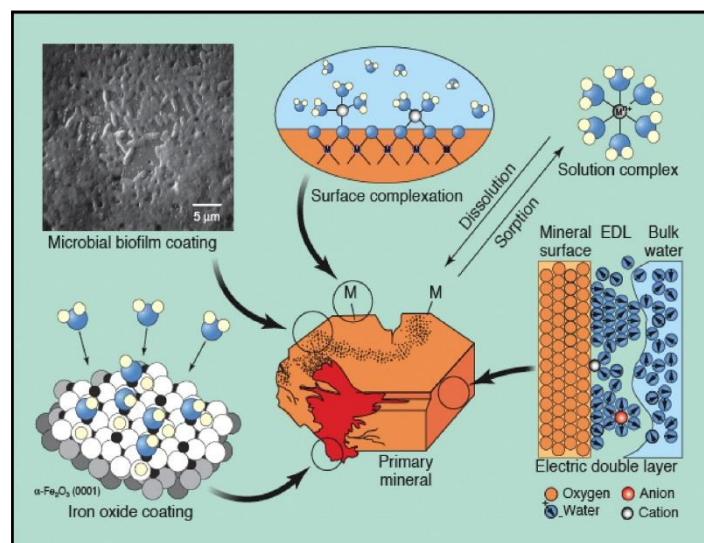


Figura 3. Representação do complexo mineral-água, (Fontes: <http://elements.geoscienceworld.org/cgi/content-nw/full/2/1/23/FIG3>)

Como já foi referido no subcapítulo 2.2, para compreender o funcionamento das tecnologias passivas é essencial aprofundar os conhecimentos acerca das interações entre o contaminante e as componentes do solo/água. Um parâmetro de grande importância nos solos para os processos de atenuação natural refere-se à capacidade de troca cátionica (CTC), que é um parâmetro de elevada relevância na retenção de contaminantes no solo.

As partículas sólidas em contato com a água atraem os seus iões positivos H^+ , formando uma película de água adsorvida, denominada camada adsorvida. A troca de base refere-se à capacidade das partículas coloidais permutarem os catiões adsorvidos na sua superfície (Almeida, 2007). Os catiões adsorvidos no solo não são todos permutáveis, portanto a capacidade que o solo tem para atenuar contaminantes tem uma certa dependência da capacidade de troca catiónica do próprio solo.

Os minerais de argilas e óxidos de ferro e alumínio são os principais responsáveis pela troca iónica no solo, como por exemplo minerais do tipo illita, montmorilonita e vermiculita, que apresentam alta carga permutante. Esta alta capacidade de troca deve-se, em parte, à propriedade de expansão que apresentam, que permite a participação de superfícies internas nos processos de troca iónica (Almeida, 2007).

Reações de oxidação-redução. As reações de oxidação-redução desempenham múltiplos papéis em processos de atenuação de metais e radionuclídeos. As reações redox envolvem o movimento de eletrões de uma espécie química para a outra. Este conjunto de reações, afeta diretamente a mobilidade dos contaminantes, alterando o seu estado de oxidação e formando precipitados de minerais, os quais incluem o contaminante na estrutura mineral (Fontes: Interstate Technology & Regulatory Council, 2010). As reações redox de forma alternativa possibilitam a dissolução de minerais e proporcionam superfícies para a adsorção de contaminantes.

As combinações das reações redox expressas em diagramas do Eh em função do pH, permitem gerar gráficos da distribuição das espécies químicas mais dominantes em condições geoquímicas específicas. Ter conhecimento da distribuição das espécies contaminantes em determinadas condições é um fator de grande relevância para a compreensão do funcionamento das tecnologias passivas. Na Figura 4 é representado um diagrama simplificado das reações redox para águas ácidas de minas com presença de ferro e arsénio, onde o Eh está em função do pH (Bednar et al., 2004).

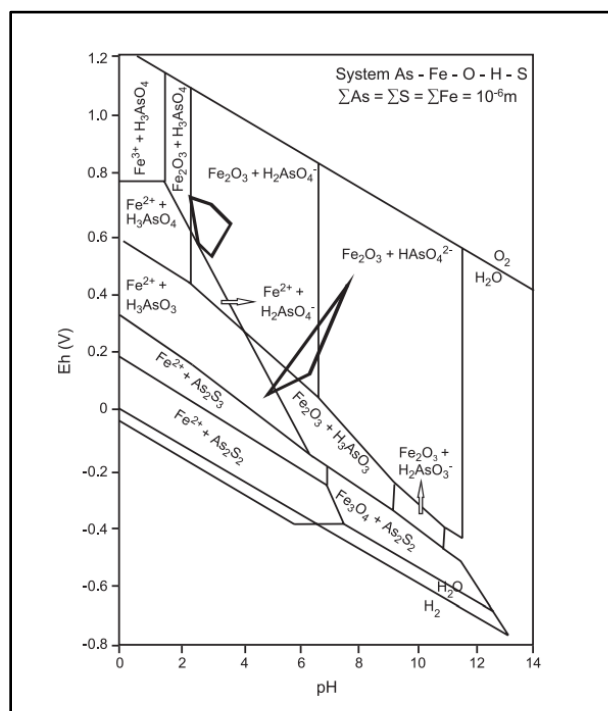
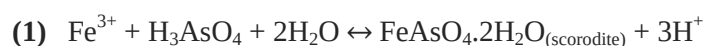
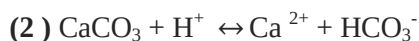


Figura 4. Diagrama simplificado Eh-pH para um tipo de água ácida contendo arsênio e ferro (Fonte: Bednar et al., 2004)

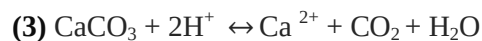
Formação de Precipitados. A reação de precipitação consiste no desprendimento de uma substância da fase aquosa, que ocorre quando a sua concentração na solução excede o seu grau de solubilidade, eliminando o excesso na forma de precipitado. É um processo reversível, ocorrendo a dissolução da substância quando a concentração é menor que o seu grau de solubilidade. A formação de precipitado sofre interferências em condições de variação de pH ou temperatura. A presença de precipitados é uma das formas para verificar a presença de contaminantes. Em casos de contaminação por arsênio e ferro, por exemplo, a probabilidade de se encontrar precipitados de scorodite é muito elevada, devido ao comportamento destes contaminantes face a determinadas condições de pH. Na equação (1) é representada a formação de precipitados de scorodite



Dissolução. A dissolução é o processo mais comum nos sistemas de tratamentos passivos para a neutralização da acidez do meio. A calcite é um dos minerais mais utilizados para os processos de correção do pH. As equações (2) e (3) descrevem o processo de dissolução da calcite.



Para pH muito baixo tem-se a seguinte reação química:



Realizada a correção do pH, as condições tornam-se favoráveis para o início da precipitação dos hidróxidos metálicos e sulfatos metálicos.

Co-precipitação. A co-precipitação é um processo de grande influência para a atenuação natural e dá-se quando o íon do contaminante substitui um outro íon de carga positiva da estrutura do mineral, passando a ser parte da estrutura. Uma outra via para a co-precipitação surge quando o contaminante é fisicamente incorporado na estrutura do mineral apesar de não fazer parte da estrutura. O exemplo que melhor explica o processo por esta via é a ocorrência de precipitação de contaminantes na superfície dos minerais, onde os contaminantes são incorporados por inclusão.

Para os casos das massas minerais microcristalinas como o hidróxido de ferro, os contaminantes podem co-precipitar através da adsorção na superfície dos microcristais, e de seguida agregar-se na massa microcristalina. Na Figura 5 é apresentada a relação do contaminante e o complexante nos mecanismos de precipitação, co-precipitação e adsorção.

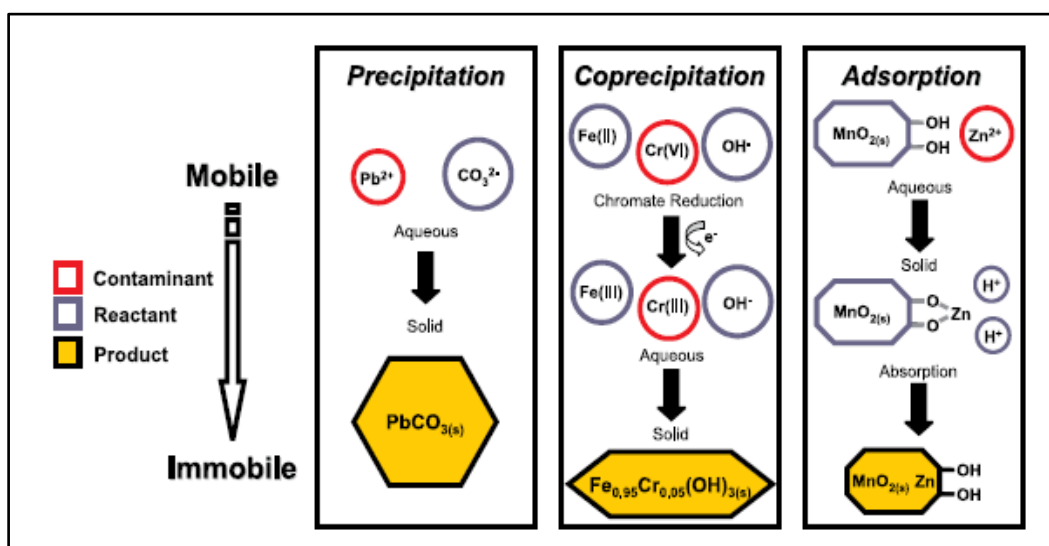


Figura 5. Representação da relação do contaminante e o complexante nos mecanismos de precipitação, co-precipitação e adsorção

4. Biorremediação e Fitorremediação

A bio remediação tem sido uma opção biotecnológica para o progresso ou para a mudança das tecnologias tradicionais na remediação de áreas com alto nível de contaminação. A bio remediação é sugerida para atenuar a contaminação por metais pesados e radionuclídeos e têm como estratégias, o uso de matéria viva como os biosurfactantes e os micróbios, os quais participam nos processos de bioacumulação e complexação de contaminantes. Os processos de bio remediação podem ser classificados em três grupos:

Biotransformação: a alteração de moléculas contaminantes em moléculas de menor ou nenhum grau de perigosidade;

Biodegradação: a decomposição de substâncias orgânicas em componentes orgânicos menores ou em moléculas inorgânicas;

Biomineralização: a matéria orgânica é completamente bio degradada e é transformada em bio minerais.

As tecnologias passivas no tratamento de águas ácidas e solos contaminados também incluem a fito remediação. Trata-se de uma tecnologia que usa como fonte de recurso as plantas, com o objetivo de mobilizar, degradar ou remover contaminantes dos solos e águas.

Trabalhos de investigação científica conduziram para a descoberta de espécies de macrófitas, que possuem uma grande capacidade para absorver e acumular metais e radionuclídeos. São plantas tolerantes a altas concentrações de metais pesados e com alto potencial para os acumular.

No processo de fito remediação as plantas podem atuar de forma direta, acumulando, absorvendo ou metabolizando compostos nos seus tecidos, através da mineralização. Contudo podem de igual modo atuar de forma indireta, extraíndo os contaminantes das águas ou solos, reduzindo a fonte de contaminação ou propiciando a atividade microbiana a qual atua na degradação do contaminante (Teixeira, 2012). Nas linhas que se seguem será feito uma breve descrição dos processos que constituem a fito remediação, os quais se encontram representados na Figura 6.

Fitoestabilização: envolve o uso de plantas para conter ou imobilizar contaminantes no solo, através da absorção e acumulação pelas raízes, por precipitação dentro da zona de raiz ou por adsorção sobre a superfície radicular. As Plantas tolerantes aos metais crescem em meio

contaminado e contribuem para a diminuição da erosão do solo, e por vezes permanecem no local, não havendo a colheita das plantas.

Fitodegradação / Fitotransformação: envolve a degradação de contaminantes através de processos metabólicos (internos) ou libertação de enzimas no solo.

Risofiltração / Fitofiltração: os metais ou semimetais são adsorvidos na raiz ou em outras partes da planta. Para remover os contaminantes as plantas são colhidas e depositadas em local apropriado.

Fitoextração: a colheita das plantas tolerantes aos metais, com o intuito de remover os elementos acumulados a partir do solo ou da água.

Risodegradação: envolve a degradação dos contaminantes presentes no solo devido à interação entre a comunidade microbiana, raiz e solo.

Fitovolatilização: transpiração da planta e absorção na atmosfera do contaminante.

Fitohidráulica: uso da planta para a verificação da migração dos contaminantes.

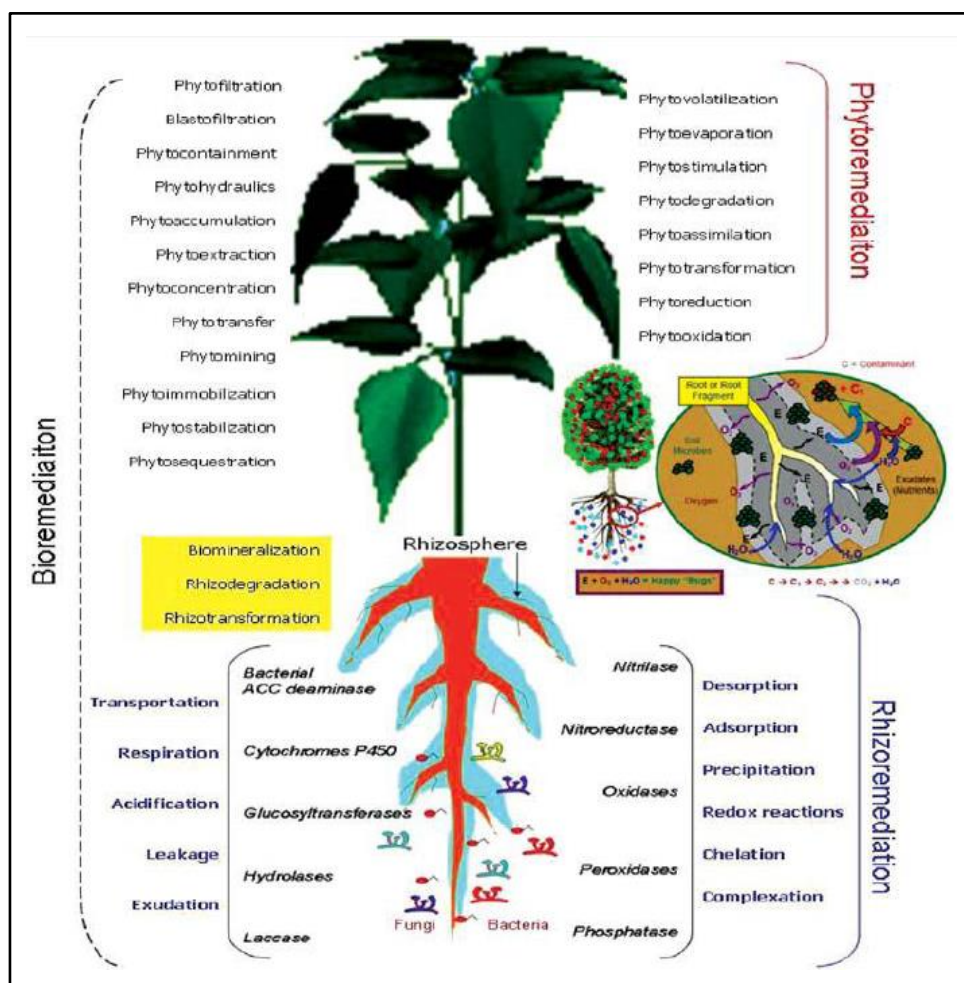
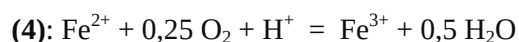


Figura 6. Processos de Biorremediação, Teixeira (2012)

5. Zonas húmicas (zonas alagadas Aeróbicas e Anaeróbicas)

As zonas húmicas (wetlands) ou zonas pantanosas construídas são áreas inundadas, responsáveis por proporcionar condições favoráveis aos processos do tipo abióticos e bióticos envolvidos na atenuação de contaminantes em zonas mineiras. Neste tipo de ecossistema construído, ocorrem reações do tipo oxidação e redução, precipitação e dissolução, hidrólise e complexação. A eliminação ou o aprisionamento de espécies contaminantes nas wetlands está dependente das condições químicas, microbiológicas e aeróbias ou anaeróbias do solo. Este conjunto de fatores proporcionam a passagem do contaminante para outro estado (ex. precipitados) ou a sua bioacumulação, a produção de outras espécies químicas (ex. H_2S), a degradação da matéria orgânica e a emissão de gases para a atmosfera (ex. CO_2).

Zonas húmicas Aeróbicas. Nas Wetlands Aeróbicas ocorrem reações de oxidação com precipitação de metais principalmente na forma de óxidos e hidróxidos. Este sistema apresenta habitualmente um sedimento superficial, impermeável com uma espessura inferior a 30 cm. A água contaminada flui no meio da vegetação e a camada de solo submerso funciona como suporte para as macrófitas (Fontes: INAP, 2003). Este tipo de wetland é indicado no tratamento de águas ricas em ferro, no entanto a água deve estar alcalina para proporcionar a remoção do ferro (Pyramid, 2003). Nas wetlands aeróbicas, devido as condições oxidantes dá-se a oxidação do ferro Fe^{2+} , originado ferro Fe^{3+} conforme a equação (4). O pH da drenagem ácida deve ser corrigido antes da entrada na wetland, para valores superiores a 5.



As *Zonas húmicas Anaeróbicas* caracterizam-se por conter uma camada de substrato orgânico permeável com uma profundidade que varia entre 0.3 e 0.6 m. Este sistema apresenta uma vegetação semelhante às wetlands aeróbias e o substrato é de igual forma envolvido por pedras calcárias. A água ácida percorre o substrato, e os microrganismos simultaneamente com as condições redutoras do meio propiciam a redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} e a redução de sulfato (SO_4^{-2}) a sulfeto (S^{-2}). Nesta fase os metais precipitam como sulfuretos e os iões de H^+ da água ácida são consumidos na degradação da matéria orgânica do substrato e ocorre a formação de H_2S . Para a eficiência do sistema, todo o oxigénio dissolvido deve ser consumido assim como todo o ferro Fe^{3+} deve ser reduzido a ferro Fe^{2+} antes da redução do sulfato. A carga de ferro total deve ser reduzida para providenciar a precipitação dos sulfuretos (Wolkersdorfer, 2008). Na Figura 7 é apresentado um diagrama representativo de uma wetland.

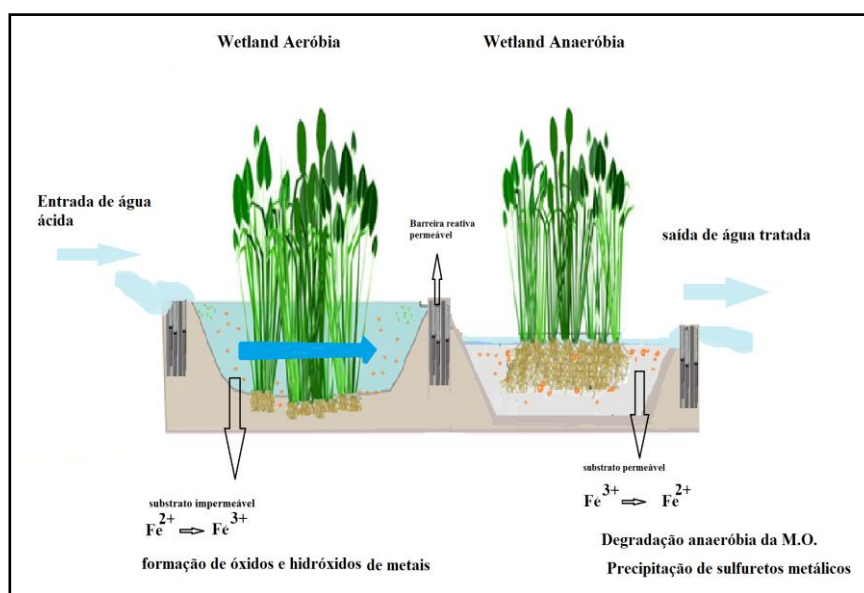


Figura 7. Diagrama representativo do modelo de wetland aeróbica e anaeróbica

6. Drenos anóxicos e aeróbicos de calcário

As tecnologias passivas que utilizam os minerais de calcário no tratamento de águas ácidas têm como principal objetivo corrigir o pH e elevar a alcalinidade da água antes da entrada nos sistemas de wetland e obter uma prévia precipitação de elementos metálicos.

O *dreno aeróbico de calcário* é uma calha aberta, construída com pedras de calcário na sua base. São construções acessíveis que permitem a passagem da água ácida por todo o canal. De acordo com Wolkersdorfer (2008), os drenos aeróbios são aconselhados para tratar águas ácidas, cujo o oxigênio dissolvido é maior que 5mg L^{-1} , o fluxo de corrente é elevado ($>200\text{ L min}^{-1}$) e a concentração de Fe^{3+} é maior que 25%. Nos drenos aeróbios, existe uma propensão para a pedra calcária ficar revestida com precipitados de metal. Para que tal não aconteça, a velocidade da água deve ser elevada o suficiente para garantir a permanência dos metais em suspensão e a construção da calha com um desnível de 20% anula esta dificuldade. Para obter uma boa performance do sistema é exigido uma grande quantidade de pedras de calcários, que ocasiona maior tempo de contato entre a água ácida e as pedras.

Drenos anóxicos de calcário. Os drenos anóxicos de calcário (Figura 8) são canais soterrados, rematados com uma capa impermeável de argila que impossibilita o contato da água ácida com a atmosfera, favorecendo um ambiente rico em dióxido de carbono e livre de oxigênio, impedindo a formação de óxidos metálicos e possibilitando a dissolução do calcário e por esta via o pH da água ácida é corrigido (Fontes: INAP, 2003). O canal é construído com calcários de elevada qualidade, os quais são colocados na parte inferior. É essencial que a água que circula

através do canal, seja isenta ou tenha concentrações negligenciáveis, de oxigénio dissolvido ($< 2\text{mg L}^{-1}$), Al ($< 25\text{ mg L}^{-1}$), e Fe^{3+} ($< 10\%$), caso contrário o calcário será revestido em curto período de tempo, com uma camada reativa de precipitados tornando o sistema inviável para processos de neutralização da acidez.

Os drenos anóxicos de calcário tem em média um tempo de vida útil que varia entre os 15 e 20 anos, o qual é influenciado pela quantidade e qualidade do calcário utilizado (Wolkersdorfer, 2008).

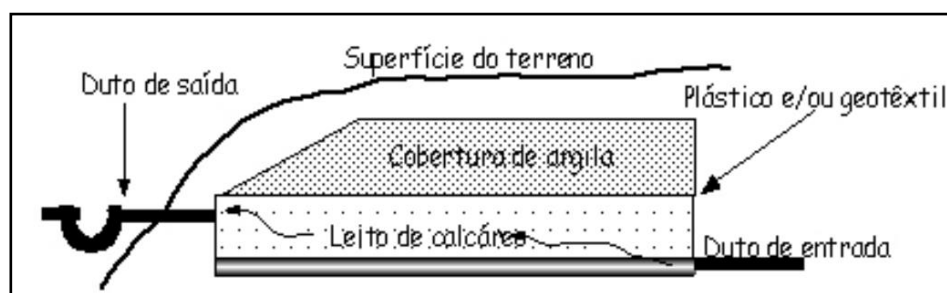


Figura 8. Diagrama representativo do dreno anóxico de calcário (Trindade e Soares, 2004).

7. Sistemas de produção sucessiva de alcalinidade (SAPS)

O sistema de produção sucessiva de alcalinidade ou sistemas verticais de fluxo são uma combinação da tecnologia dos drenos anaeróbicos com as Wetlands anaeróbicas (Fontes: INAP, 2003). Em contraste com os sistemas do tipo wetlands convencionais, a água flui verticalmente no sistema através de três camadas reativas sobrepostas uma a outra, como mostra a Figura 9. A primeira camada é composta por uma faixa de água com aproximadamente 1 a 3 metros, a segunda formada por um composto rico em carbono orgânico de 20 a 30 cm e a última camada é formada por agregados de pedra calcária com 0,5 a 1 m de espessura (Fontes: INAP, 2003). Estes sistemas são indicados no tratamento de águas ácidas ricas em ferro férrico, Al e com elevadas concentrações de oxigénio dissolvido.

O sistema foi desenhado para proporcionar a passagem da água, em primeiro, através da camada mais à superfície, onde ocorre o consumo do oxigénio dissolvido e a redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} (Fontes: Wolkersdorfer, 2008). A interação com a camada orgânica possibilita a redução por via biológica de algum sulfato a sulfureto, assim como a formação de hidróxido de ferro sobre a superfície da camada de carbono orgânico.

A água em condições anóxicas e livre de ferro Fe^{3+} desloca-se para a camada inferior e percorre o leito de pedra calcária, onde ocorre a produção de alcalinidade. Este sistema, por vezes, é suscetível a problemas com o Al^{3+} , que pode formar precipitados de hidróxido de alumínio sobre as pedras de calcário, reduzindo a permeabilidade do sistema.

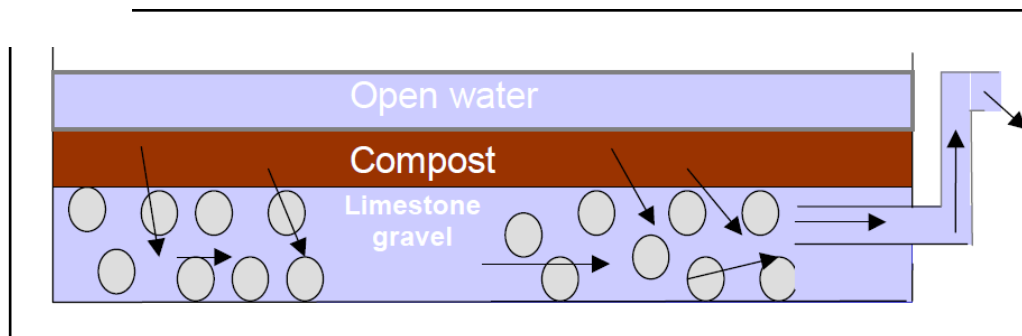


Figura 9. Diagrama do sistema de produção de alcalinidade (Fontes: Pyramid, 2003)

8. Barreiras reativas permeáveis (BRPS)

As barreiras reativas permeáveis (BRPS) consiste num material reativo instalado em zonas de contato, entre solo/solo, solo/água ou água/solo, que apresentam diferentes níveis de contaminação. Este sistema foi desenhado para intercepar e tratar de forma passiva as plumas de água contaminada. A água flui através dos materiais reativos e os contaminantes são degradados ou removidos, através de processos físicos, químicos ou biológicos.

A remoção dos metais electro ativos, metaloides e radionuclídeos tem sido alcançada através da interação entre a água ácida e os materiais que constituem as BRPS (Figura 10).

Diferentes materiais, tais como o ferro de valência zero, o carbono ativado, zeólitos, óxidos ou oxi-hidróxidos de ferro, fosfatos e minerais de argila podem integrar uma barreira reativa, e para tal deve-se ter em consideração as características da água ácida a ser tratada e as diferentes fases no processo de tratamento. Para uma melhor performance do sistema, as barreiras reativas são instaladas em zonas estratégicas, como exemplo entre duas wetlands, entre o sistema de drenos com calcário e uma wetland ou entre solo contaminado e a água subterrânea.

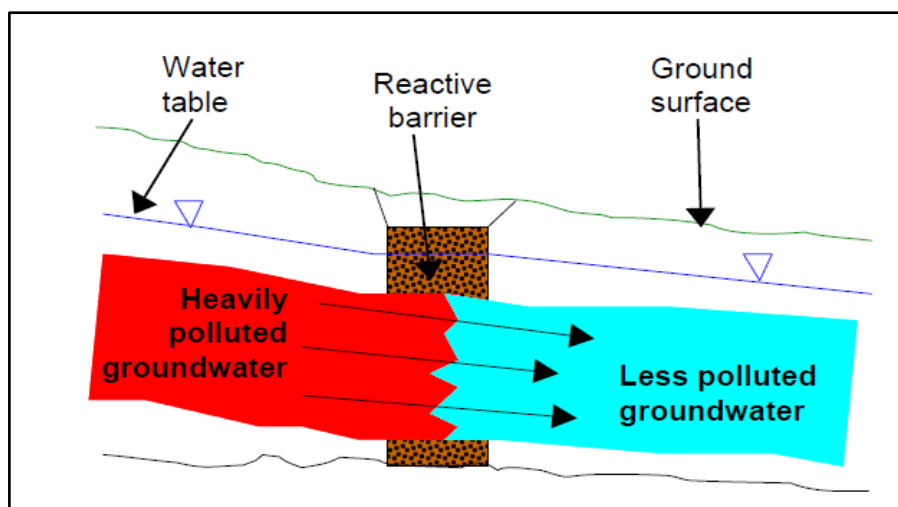


Figura 10. Figura diagrama barreiras reativas permeáveis (Fontes: Pyramid 2003)

9. Funcionamento dos sistemas passivos em Portugal, exemplo da Mina de Aljustrel e Mina de Argozelo

As tecnologias de tratamento passivo têm sido aplicadas em zonas mineiras de Portugal. Para uma breve abordagem será tomado como exemplos a mina de Argozelo, onde se explorou estanho e volfrâmio e a mina de Aljustrel, onde se extraiu o cobre.

As intervenções foram realizadas de forma a intervir nas zonas de escombrelas e bacias de rejeitados e no tratamento de água de fundo de minas.

Mina de Argozelo. Na mina de Argozelo foi montado um sistema de isolamento (Figura 11), e os resíduos de pirite foram envolvidos por tela de PEAD (polietileno de alta densidade). A escombrela passou por trabalhos de modelagem seguido de cobertura com tela de PEAD e geotêxtil. O material confinado e impermeabilizado foi coberto com resíduos inertes e terra vegetal.

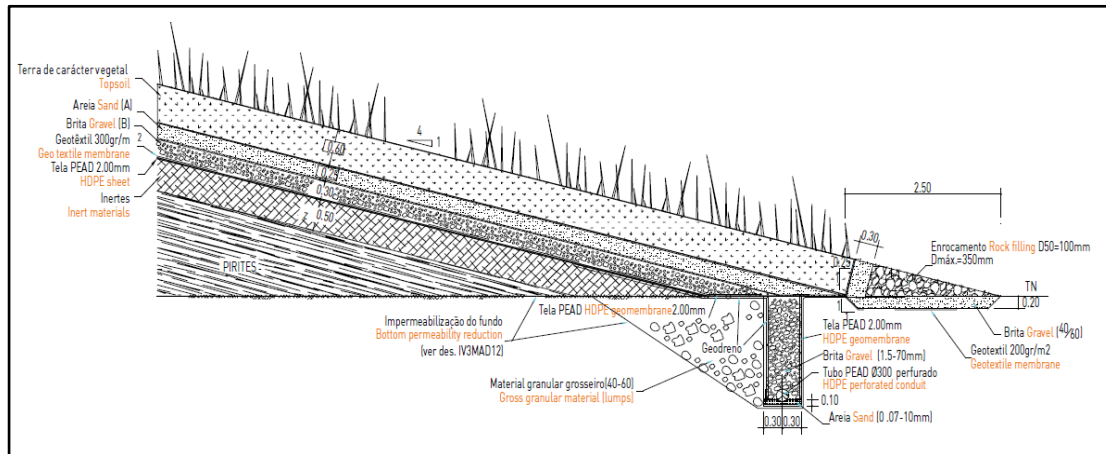


Figura 11. Pormenor do esquema de recobrimento da escombreira de Argozelo e da vala de drenagem periférica (Fontes: EDM (2011))

O tratamento passivo de águas contaminadas na mina de Argozelo foi feito por adoção de drenos aeróbios de calcário e wetland seguido por um canal de arejamento. A intervenção permitiu uma redução significativa nos teores de Fe, Mn, Zn e Al (Fontes: EDM, 2011).



Figura 12. Tecnologias passivas da mina de Argozelo, (Fontes: EDM, 2011)

Mina de Aljustrel. A intervenção na mina de Aljustrel incluiu o acondicionamento e a selagem dos resíduos de pirite. Para o tratamento das águas ácidas foram construídas bacias de concentração e evaporação. As bacias foram instaladas em forma de cascata para promover a

oxidação e sedimentação de íons metálicos em solução. Um dreno aeróbio com calcário foi construído para promover o aumento do pH e a oxidação de metais. Foi implementado um SAPS (Figura 14) para a precipitação de metais dissolvido e aumento de pH.

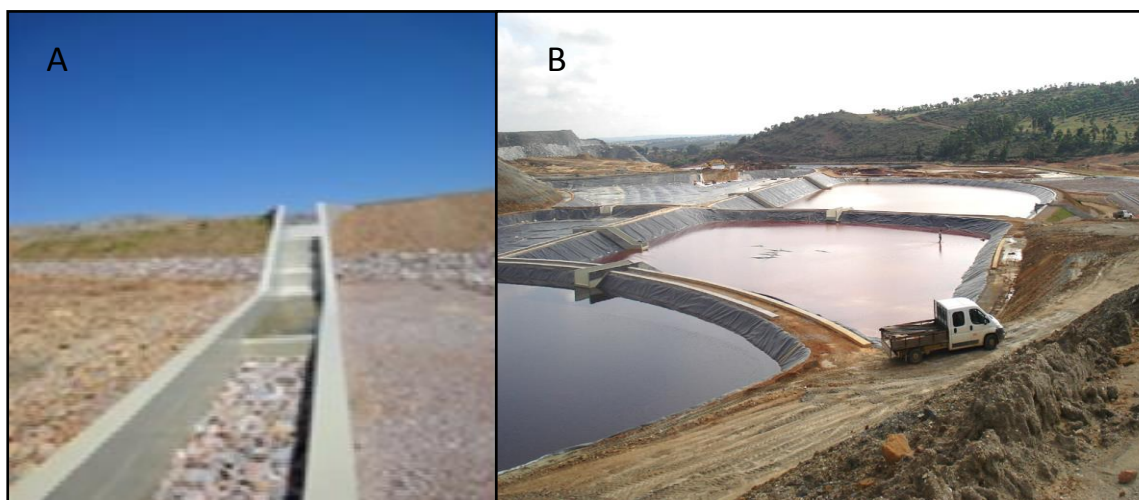


Figura 13. Sistema passivo da Mina de Aljustrel. A- Dreno aeróbio de calcário, (Figueiredo e Cruz 2015)

B- Bacias de concentração e evaporação (Figueiredo e Cruz 2015)

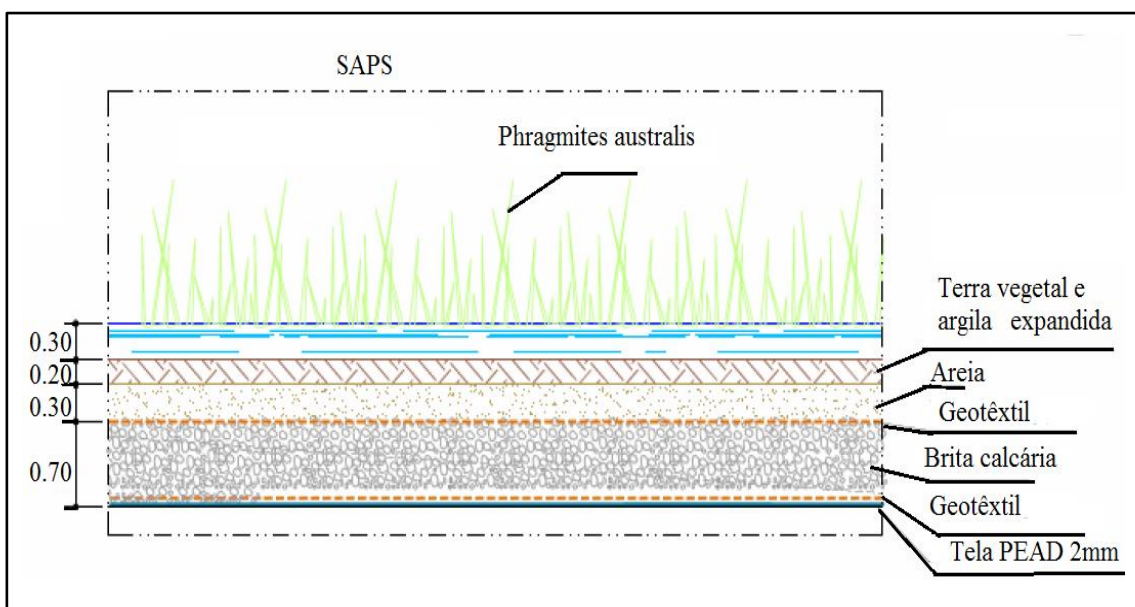


Figura 14. Diagrama do sistema de produção sucessivo de alcalinidade (SAPS) da mina de Aljustrel (Fontes: Figueiredo e Cruz 2015)

III. CASO DE ESTUDO DA MINA DE JALES

1. Enquadramento geral da área de Estudo e Descrição do local

A mina de Jales pertence ao complexo mineiro de Jales. É uma antiga exploração mineira situada a 13 km a este de Vila Pouca de Aguiar junto da povoação de campo de Jales, distrito de Vila Real, Nordeste de Portugal. O complexo mineiro abrangeu 67 minas, onde se extraiu ouro e prata desde 1933 até 1992 pela sociedade minas de Jales Lda, e que se encontrou abandonada durante uma década.

A mina de Jales foi alvo do projeto de recuperação ambiental de áreas mineiras degradadas financiado pelo estado português e pela União Europeia. Foi atribuído à empresa EXMIM atual EDM a concessão para execução do projeto de recuperação ambiental da área. As obras foram concluídas em 2006 e atualmente cabe a EDM assegurar a monitorização ambiental de toda a área mineira de Jales.

2. Caracterização ambiental da área de estudo, Enquadramento geológico e hidrológico

O campo mineiro de Jales pertence à zona Centro Ibérica, a qual é constituída maioritariamente por rochas granitoides que intuíram uma sucessão composta por diferentes sequências metassedimentares e metavulcânicas com idades compreendidas entre o Neoproterozóico e o Carbónico Inferior (Mateus e Noronha, 2010).

Dentro do campo de Jales encontra-se o filão aurífero conhecido por “filão de campo”, com a direção N 30° E, com extensão de 1600m, a sua inclinação média é de 70° a 85°, “deitando--se”, por vezes, a 40° ou 50° (Lancastre, 1966).

Trata-se de um filão quartzoso, o qual tem como constituição mineral a pirite, calcopirite, galena, arsenopirite e ouro sob a forma de partículas microscópicas principalmente associado a arsenopirite. Como rocha encaixante temos o granito de duas micas desde firme a muito alterado, e, no extremo norte, o xisto.

A região onde está inserido o campo mineiro de Jales é uma zona chuvosa com precipitação média entre os 100 e os 1200 mm anuais, temperada com temperatura média entre 10 e 12.5 °C, e húmida com humidade de 75% a 90% (Carvalho, 2011).

Nos meses mais quentes do ano, julho e agosto, as temperaturas máximas podem atingir os 30 a 40°C. Em média o mês mais chuvoso é fevereiro seguido por Dezembro e Janeiro.

Nas proximidades do campo mineiro de Jales encontra-se a Ribeira de Peliteira, que é um curso de água permanente e pertence à bacia hidrográfica do Rio Tinhela que se desenvolve de Oeste para Este na região de Jales.

3. Origem dos contaminantes e formação de águas ácidas na mina de Jales

Os principais contaminantes presentes nas águas ácidas e no solo da área mineira de Jales são o arsénio e o ferro. Estes contaminantes surgem com a oxidação de sulfuretos. O arsénio apresenta-se como um elemento na formação de minerais do tipo óxidos e arsenetos ou um elemento de ocorrência dispersa em outros minerais do tipo ouropigmento (As_2S_3), realgar (As_2S_2) e arsenopirite (AsFeS). Na mina de Jales os contaminantes estão relacionados com a oxidação da pirite e arsenopirite. Uma grande parte da pirite está associada ao ouro e à prata.

Águas ácidas de minas. As águas ácidas de minas ou drenagem ácida é um dos principais problemas ambientais associado à exploração mineira ocorrendo na presença de água, ar ou bactérias catalíticas.

A abertura das galerias mineiras proporciona a exposição dos sulfuretos como a pirite, calcopirite e arsenopirite a condições superficiais, como por exemplo a presença de oxigênio. A água ácida é o resultado da oxidação dos sulfuretos. A água ao passar por entre as massas de sulfuretos adquire características ácidas apresentando baixos valores de pH e altas concentrações de sulfatos, metais e metaloide dissolvidos, como Fe, As e Al. A drenagem ácida sofre influências de diversos fatores é controlada por processos físico-químico, mineralógico, climático, hidrológico e ecológico. Para que ocorra a acidificação das águas, os seguintes fatores devem ser considerados:

- ✓ A quantidade e a tipologia dos sulfuretos, assim como a granulometria dos mesmos;

- ✓ O pH, o Eh, a temperatura e a concentração de oxigénio na fase gasosa e na fase aquosa;
- ✓ O tipo de bactérias catalíticas presentes e o volume de água disponível.

A capacidade de acidificação das águas ácidas depende da abundância relativa de minerais capazes de gerar acidez nas águas e a quantidade de minerais que vão causar a sua neutralização. Minerais que contenham na sua estrutura elementos como por exemplo alumínio, cobre, ferro, zinco, arsénio e enxofre podem sofrer processos de oxidação e gerar acidez em águas e solos.

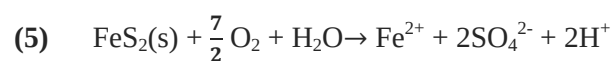
As influências de natureza diversa, o grande volume de água a ser tratado e a perpetuidade do dreno após o término da atividade mineira, funcionam como um entrave no tratamento e controle das águas ácidas de minas.

Oxidação da pirite. A oxidação dos sulfuretos de metais é um processo complexo que inclui reações do tipo oxidação-redução, hidrólise, formação de complexos iónicos, precipitação, dissolução, entre outras. Este conjunto de reações dará origem a algumas formas de ferro oxidado, sulfatos e alta acidez.

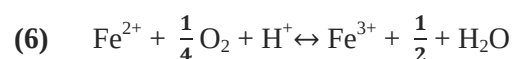
A produção de acidez é amplamente favorecida pela oxidação da pirite, que ocorre na presença de água, de um oxidante ou da atividade microbiana.

Existem dois mecanismos para a oxidação:

1. Reação de contato direto do oxigénio atmosférico com a pirite, que resulta em iões sulfatados e acidez.



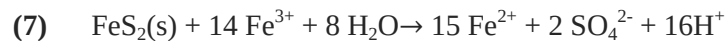
O Fe^{2+} libertado pode ser oxidado para Fe^{3+} conforme a equação (6).



Este é um mecanismo inorgânico, no qual o oxigénio atua como agente oxidante. Em condições próximas da neutralidade, o oxigénio é o principal oxidante e para que esta reação ocorra é fundamental ter oxigénio disponível. Para baixas concentrações de oxigénio

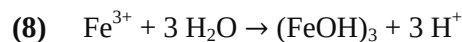
($E_h < 300\text{mV}$), a reação não ocorre. O aumento da atividade microbiana e a variação da temperatura têm grande influência na oxidação da pirite.

2. Reação com a substituição do oxigénio por ião Fe^{3+}



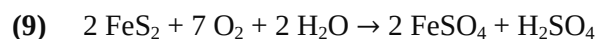
Segundo o mecanismo desta reação o Fe^{3+} atua como agente oxidante em condições de forte acidez, equação (7) e o Fe^{3+} atua como oxidante principal. Esta reação está fortemente dependente das condições de pH do meio.

O Fe^{3+} pode precipitar na forma de hidróxido de ferro $\text{Fe}(\text{OH})_3$ em contato com água segundo a equação química (8). Esta precipitação na forma de hidróxido de ferro reduz a concentração do ião Fe^{3+} e interfere na oxidação da pirite. Contudo o hidróxido de ferro pertence a soluções aquosas com $\text{pH}=4.5$ e não é a forma mais estável para valores de $\text{pH} \leq 3$, contribuindo para que o Fe^{3+} permaneça em solução.

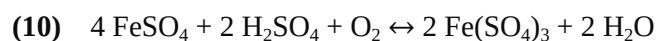


A oxidação da pirite dá origem a sulfatos de ferro insolúveis, ácido sulfúrico, sulfato de ferro(Fe^{3+}) e hidróxido de ferro(Fe^{2+}), segundo as equações químicas (9), (10) e (11).

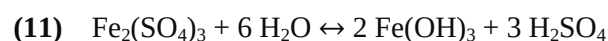
✓ Oxidação da pirite na presença de oxigénio:



✓ Em condições oxidantes, a partir do sulfato de ferro(Fe^{2+}), forma-se uma solução de sulfato de ferro III(Fe^{3+}):



✓ Em condições neutras ou próximas da acidez o sulfato de ferro III é instável, ocorrendo reações de hidrólise, originando hidróxido de ferro III e ácido sulfúrico:



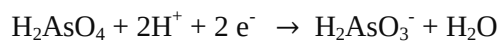
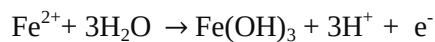
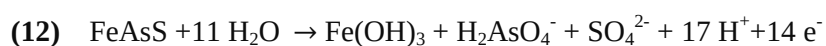
A oxidação e hidrólise total de Fe^{2+} proporciona condições para a precipitação de um conjunto de sulfatos e oxi-hidróxidos de ferro (Fe^{3+}). As reações de precipitação estão diretamente dependentes das condições de pH-Eh e da disponibilidade de alguns elementos (como por exemplo K, Al, S). A Oxidação da pirite passa por vários estágios onde é produzido fases minerais secundárias metaestáveis (ferrihidrite, schwertmannite e goethite) e fases minerais estáveis (jarosite e hematite) em função das condições geoquímicas.

Oxidação da arsenopirite. A arsenopirite, tal como ocorre com outros sulfuretos, é oxidada na presença de ar e conduz à libertação de arsénio e enxofre. O primeiro elemento, o qual sofre oxidação, é o arsénio, surgindo na forma de arsenito (AsO_3)⁻³, por vezes designado como arsénio (III). A oxidação do ferro é lenta comparando com o arsénio, e apenas uma pequena quantidade de enxofre é oxidada na oxidação da arsenopirite.

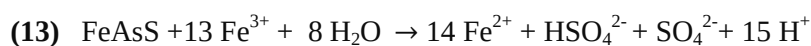
O O_2 e o Fe^{3+} são os agentes oxidantes de maior significância na oxidação da arsenopirite. Durante a oxidação da arsenopirite em soluções oxigenadas, o ferro e o arsénio podem apresentar-se em múltiplos estados de oxidação. O mineral da arsenopirite em condições ácidas conduz para a formação de crostas ricas em enxofre.

Na oxidação da arsenopirite podem ser observados na superfície do mineral, os oxi-hidróxidos de ferro (III), as quais constituem as espécies dominantes à superfície.

Oxidação da arsenopirite através da reação com água:



✓ Oxidação da arsenopirite por Fe^{3+} :



Sob condições de drenagem ácida, a arsenopirite é mais suscetível à oxidação, comparando com outros sulfuretos (ex. glenda, pirite, galena). Nestas condições é possível verificar a formação de escorodite á superfície.

No processo de oxidação da arsenopirite o arsénio pode ser mobilizado em forma de ácido arsénico e ácido arsenoso. Em condições de oxidação uma parte do arsénio está na forma de arseniatos que se comportam como espécies estáveis. No entanto para condições de redução o arsénio está sob a forma de arsenietos.

Nos sistemas aquosos, os arsenietos e arseniatos são extremamente solúveis em condições de pH e Eh elevadas. Todavia em condições de redução na presença de sulfuretos a mobilidade do As é reduzida através da precipitação de ouropimento (As_2S_3) e realgar(AsS).

Na presença de hidróxido de ferro o arsénio pode ser adsorvido e formar Co-precipitados. Os arsenatos são mais facilmente adsorvidos em comparação com os arsenetos nestas condições.

Na mina de Jales, as águas que emergem da galeria apresentam cor avermelhada intensa e pH ácido, próximo de 4 em alguns casos. As reações químicas descritas acima ocorrem no ambiente mineiro de Jales.

4. Modelo de sistema passivo aplicado na área Mineira de Jales

Na área mineira de Jales o sistema de tratamento passivo foi implementado de forma a garantir a modelagem e selagem das escombreyas e bacias de rejeitos, para tratar águas de escorrências e de fundo de minas.



Figura 15.Intervenção na escombreira da mina de jales, A) e B) Fase de modelação e drenagem

C) Sistema de drenagem periférico D) Vista geral da escombreira após recuperação (Fontes: EDM(2011)

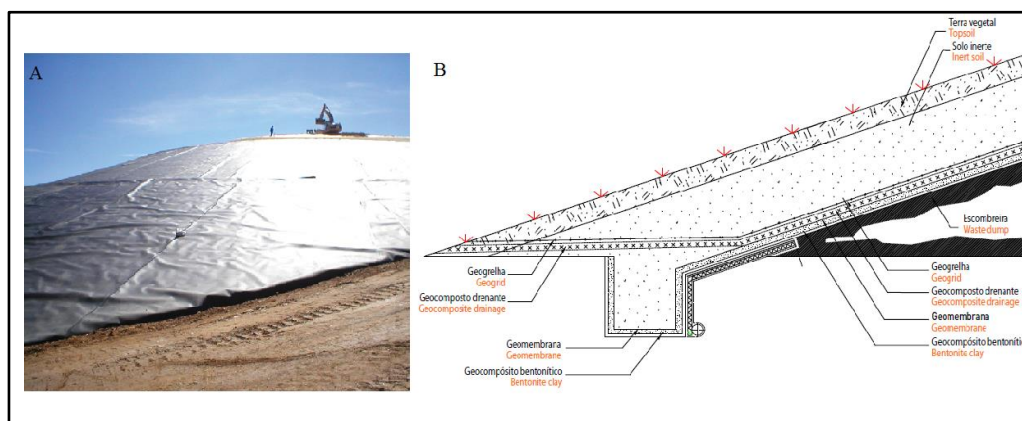


Figura 16.Revestimento da escombreira, A) Colocação de geocomposto drenante B) Sistema de revestimento (Fontes: EDM, 2011)

Tratamento de águas ácidas. O sistema de tratamento passivo adotado para o tratamento das águas ácidas de Jales não requer a adição contínua de reagentes e tem a vantagem da ocorrência de fenómenos naturais (químicos e biológicos), que permitem o tratamento das águas contaminadas sem a necessidade de qualquer mão-de-obra e operações de manutenção corrente. O sistema é composto por tanque de receção, escadas de arejamento, drenos de calcário e zonas húmica (wetlands). As fases de tratamento da água ácida na mina de Jales são as que se seguem nas linhas abaixo:

1. Condução das águas ácidas para uma bacia de recepção/neutralização localizada à saída da galeria da mina, cujo o fundo está preenchido com calcário até à altura de 2m;
2. Arejamento da água por percolação sob um conjunto de escadas;
3. Condução das águas através de um canal preenchido com calcário, que fará a interligação até um sistema de duas lagoas de macrófitas (wetland 1 e wetland 2).

O sistema descrito acima cria condições para neutralizar o efluente até torná-lo ligeiramente básico, de modo a precipitar o ferro e outros sais sob a forma de hidróxidos. As operações de arejamento permitem a criação de condições adequadas para a precipitação/filtração nas zonas húmicas (wetlands), as quais sustentam o tratamento biológico e de afinação antes da descarga na Ribeira da Peliteira.

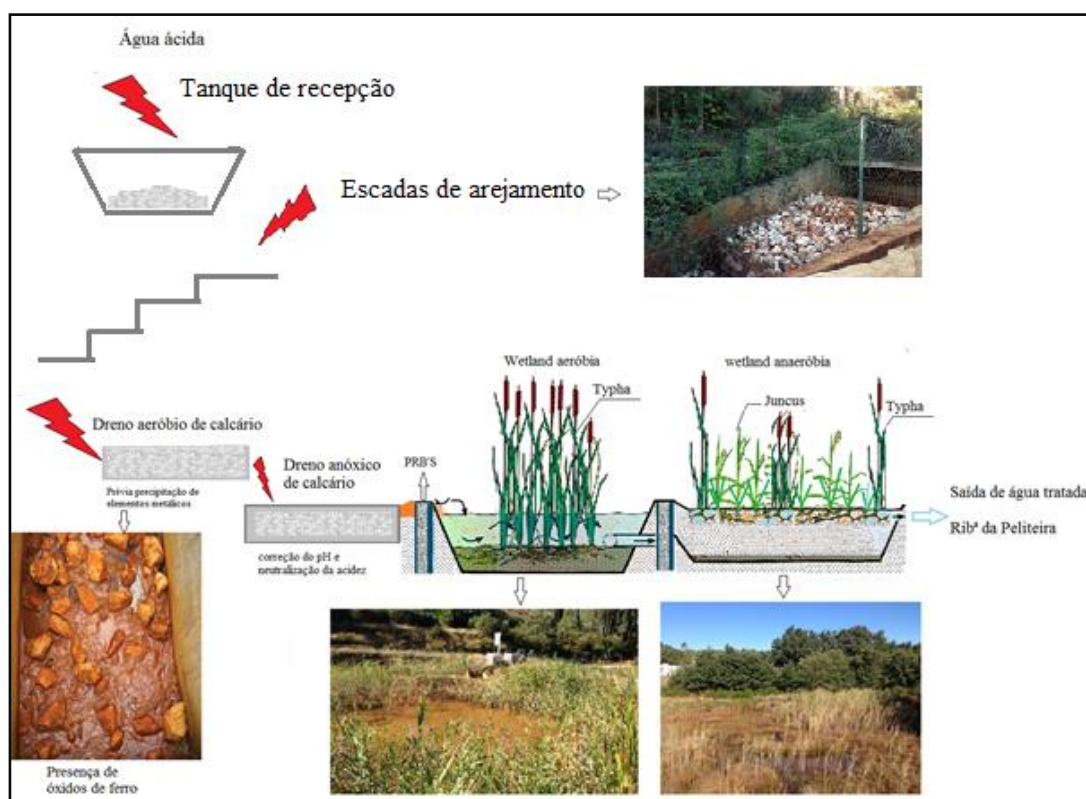


Figura 17. Trajetória da água ácida no sistema de tratamento passivo implementado na mina de Jales



Figura 18. Boca da galeria da mina de Jales, A)Saída de água ácida antes da intervenção feita pela EDM(Fontes: EDM, 2011)
B) Saída de água ácida após intervenção e implementação de escadas de arejamento com calcário.

IV. TRABALHO DE CAMPO NA MINA DE JALES

1. Trabalho de campo e recolha de fotografias

Uma primeira fase de trabalho de campo na área mineira de Jales ocorreu em Setembro de 2015, após o período de verão. Na imagem representada na Figura 19 é possível visualizar a primeira etapa do sistema de tratamento das águas ácidas, que ocorre junto do tanque de receção e das escadas de arejamento. À primeira vista é notório a presença de precipitados dentro das escadas de arejamento, trata-se de precipitados que envolvem espécies químicas de arsénio e ferro. Estes, através de processos de adsorção, formam uma camada superficial sobre o carbonato de cálcio como mostra a Figura 20, que nos dá indicação para dois tipos de precipitados. Um precipitado de cor mais clara associado a hidróxidos de ferro em maior quantidade e um outro precipitado de cor mais escura que indica a precipitação de ferro na forma de hematite sendo provável que o arsénio se encontre nestes precipitados na forma de scorodite ou em outras formas em associação com o ferro.



Figura 19. Escadas de arejamento do sistema de tratamento passivo da Mina de Jales



Figura 20. Pedras de calcário das escadas de arejamento

A água ácida da mina de Jales é drenada através dos drenos com calcário até serem descarregadas nas lagoas de macrófitas (wetlands) como mostra a Figura 21. Nesta imagem é possível visualizar a cor avermelhada da água ácida e é de notar a continuidade da precipitação de oxi-hidróxidos de ferro.



Figura 21. Escoamento da água ácida para a wetland 1 através do dreno com calcário

A água ácida da mina de Jales segue por entre as várias tecnologias de tratamento do sistema passivo e ao passar por estas unidades de tratamento adquire características de uma água com menor grau de acidez. Comparando as imagens das Figuras 22 e 23 que representam a wetland 1 e wetland 2 respetivamente é possível verificar que houve uma diminuição da

intensidade da cor da água, na passagem para a wetland 2, o que significa que processos de oxidação/redução e precipitação de contaminantes estão a decorrer nas bacias de tratamento.



Figura 22. Wetland 1 da Mina de Jales



Figura 23. Wetland 2 da Mina de Jales

A Figura 24 mostra o canal de saída da água tratada para a Ribeira de Peliteira, onde se observa que a água apresenta uma maior qualidade comparando com a água do início do tratamento. No entanto é de notar a presença de uma nódoa de precipitados de cor laranja nas bordas do canal acima do nível da água, facto que indica que a água tratada pode conter ferro e arsénio em maior quantidade na época chuvosa, os quais são introduzidos na Ribeira de Peliteira



Figura 24. Canal de saída da água tratada para a ribeira de Peliteira

Uma segunda visita ao campo mineiro de Jales foi realizada no mês de abril de 2016, depois da época chuvosa. Os parágrafos abaixo apresentam breves comentários alusivos ao sistema de tratamento de Jales no período de inverno.

As imagens do tanque de receção junto da escada de arejamento (Figura 25), apontam que as intensas chuvas de inverso interferem na hidrodinâmica do local e o aumento do caudal das águas ácidas é notório. Uma grande parte do carbonato de cálcio do interior das escadas encontram-se praticamente coberto por uma espessa camada de precipitados. Junto da parte final das escadas, na zona de maior declive é possível visualizar vestígios de precipitados fora das paredes de contenção da estrutura, o que indica que uma parte da água ácida escoou para o solo da zona envolvente.

O sistema de tratamento apresenta sinais de sobrecarga de contaminantes na época de pluviosidade intensa, ademais as pedras de carbonato de cálcio estando de tal modo cobertas reduzem a área de contacto para a precipitação dos contaminantes. Com tais condicionantes pode afirmar-se que é o período indicado para remover todo o precipitado desta zona e renovar os pequenos blocos de carbonato de cálcio de forma a possibilitar o tratamento da água ácida que emerge das galerias.



Figura 25. Escada de Arejamento da mina de Jales com ampliação da parede lateral da escada

Na segunda visita ao campo de Jales, que ocorreu no mês de abril, notou-se no solo da área que envolve as escadas de arejamento pequenos aglomerados de precipitados de oxihidróxidos de ferro. Também foi possível visualizar no solo um material granular com características físicas semelhantes às de uma escória (Figura 27), provavelmente colocado com o intuito de promover a atenuação natural do solo nesta zona. O solo de Jales representado na Figura 26 é um solo superficial, de baixa profundidade e com textura arenosa. O solo provavelmente contém minerais do tipo feldspato, quartzo, mica branca e caulinite. Trata-se de um solo semipermeável com matéria orgânica em quantidades mínimas. É um solo com poucas capacidades para interagir com os contaminantes, no entanto funciona como uma barreira física

para pequenas quantidades de contaminantes, que por sua vez acabam por ficar retidos em forma de precipitados na camada superficial do solo.



Figura 26. Solo da mina de Jales



Figura 27. Escória colocada no solo de Jales

Os sinais de alta carga do sistema de tratamento de Jales no inverno é evidente ao observar a wetland 2 (Figura 28). Esta bacia, a qual é responsável por finalizar o tratamento, não dispõe de capacidade suficiente para o tratamento mais adequado da água ácida nos períodos de chuva intensa e a cor da água indica que uma grande parte dos contaminantes ainda se encontram lá presentes.



Figura 28. Wetland 2 da Mina de Jales

O sistema de tratamento das águas ácidas da mina de Jales está localizado nas proximidades da margem direita da Ribeira de Peliteira. Quanto à margem esquerda, é uma zona com elevada disponibilidade de água e o solo encontra-se encharcado devido ser este o local de encontro das águas provenientes de um outro curso de água com a Ribeira de Peliteira. A Figura 29 representa a zona encharcada, a qual favorece a mobilidade dos contaminantes em casos de contaminação do solo/água.



Figura 29. Zona encharcada junto a Margem esquerda da ribeira de Peliteira

Na segunda fase de trabalho de campo foi realizado um registo fotográfico da Ribeira de Peliteira na parte à montante (antes do ponto de descarga) e à jusante depois do ponto de emissão da água tratada. A Figura 30 é referente à zona à montante, na qual a água não apresenta cor e aparentemente não mostra sinais de contaminação. Verificou-se a presença de blocos de calcário ao longo da Ribeira de Peliteira, que foram colocados com o objetivo de remover contaminantes que possam chegar até lá. Com base na Figura 31 é possível referir que não há indicações da presença de precipitados de arsénio ou ferro adsorvidos nos blocos de calcário antes do ponto de descarga.



Figura 30. Ribeira de Peliteira antes do local de descarga da água tratada da mina.

O sistema de tratamento passivo de Jales no período de inverno apresenta alguma deficiência no tratamento da água ácida. As Figuras 31 e 32 mostram o ponto de descarga da água para a Ribeira de Peliteira, onde se nota uma forte presença de precipitados de ferro, que por vezes podem estar complexados com o arsénio. Na Figura 32 é possível visualizar a parte a montante da ribeira, sem indícios de contaminação e a parte à jusante com fortes evidências de precipitados metálicos. A Figura 33 também evidencia a formação de precipitados na Ribeira de Peliteira.

Os contaminantes ao entrarem na Ribeira de Peliteira proporcionam uma contaminação difusa podendo esta vir a aparecer em outros rios ou ribeiras. A Introdução de uma outra unidade de tratamento como por exemplo uma terceira wetland antes da descarga seria vantajosa para o tratamento destas águas ácidas no período de intensa pluviosidade. A monitorização no ponto de descarga do sistema passivo de Jales é realizado através de uma sonda de estrutura fixa no local, a qual realiza medições da condutividade elétrica e do pH (Figura 31).



Figura 31. Ponto de descarga para a Ribeira de Peliteira da água tratada da mina de Jales, local onde esta fixado o medidor de pH



Figura 32. Ponto de descarga para a Ribeira de Peliteira da água tratada da mina de Jales



Figura 33. Ribeira de Peliteira, troço a seguir ao ponto de emissão das águas tratadas da mina de Jales

2. Amostragem

Foram colhidas amostras dentro da área mineira de Jales para o posterior trabalho de análise em laboratório. Em uma primeira fase, em 19 de setembro de 2015, foram colhidas amostras de pedras de calcário que se encontravam dentro da escada de arejamento (Figura 34) e amostras de precipitados da wetland 1 e wetland 2 (Figura 35).

✓ Pedras de calcário.

As pedras de carbonato de cálcio encontravam-se à saída da galeria mineira, no início do sistema de arejamento com calcário. A amostra foi colhida com o objetivo de identificar a presença de arsénio na superfície das pedras de calcário.



Figura 34. Amostras de precipitados sobre o carbonato de cálcio, A- Amostra Jales Nº 1
B- Amostra Jales Nº 2

✓ Precipitados de Metais dentro dos sistemas de wetland. A amostra foi colhida com o propósito de verificar a interação entre o arsénio e o ferro no precipitado.

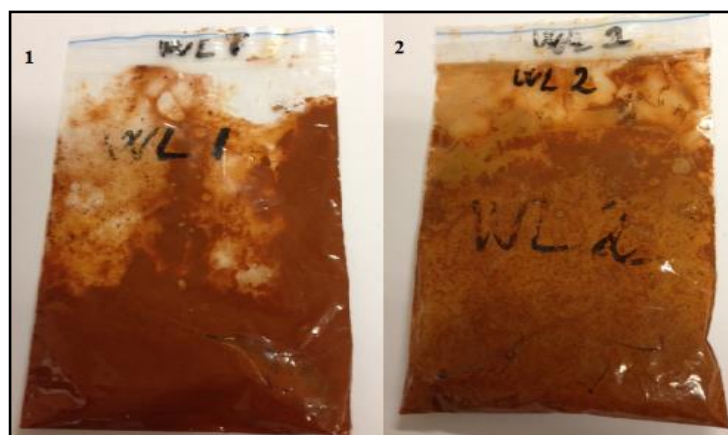


Figura 35. Amostra de água ácida das wetlands de jales, 1 -Precipitado da wetland 1 (Amostra Jales Nº3), 2- Precipitado wetland 2 (Amostra Jales Nº4)

A segunda visita ao campo de Jales realizou-se no dia 12 de abril de 2016, onde foi feita a colheita de amostras de solo junto das escadas de arejamento (Figura 36), amostras de escórias utilizadas no solo para favorecer o processo de atenuação natural (Figura 37) e também foram colhidas amostras de precipitados que se encontravam nas escadas de arejamento com calcário (Figura 38) e na wetland 2 (Figura 39).



Figura 36. Amostra do Solo da mina de Jales



Figura 37. Escórias, Amostra Jales Nº 5



Figura 38. Precipitados das escadas de arejamento, Amostra Jales Nº 6



Figura 39. Precipitados da wetland 2, Amostra Jales Nº7

As amostras colhidas durante o trabalho de campo na mina de Jales foram identificadas de acordo com a tabela abaixo:

Identificação da Amostra	Tipologia da amostra	Data da Amostragem		Local de Amostragem				
		Setembro 2015	Abril 2016	Escadas de arejamento	Wetland Nº1	Wetland Nº 2	Área Junto à escada de arejamento	Zona de armazenamento em sacos de rafia
Jales Nº 1	Precipitado sobre a Pedra de CaCO_3 de cor castanho	×		×				
Jales Nº 2	Precipitado sobre a Pedra de CaCO_3 de cor laranja	×		×				
Jales Nº 3	Precipitado	×			×			
Jales Nº 4	Precipitado	×				×		
Jales Nº 5	Escória		×					×
Jales Nº 6	Precipitado		×	×				
Jales Nº 7	Precipitado		×			×		
Solo Jales	Solo		×				×	

Tabela 1. Identificação das amostras colhidas na Mina de Jales

V. TRABALHO DE LABORATÓRIO

1. Técnicas analíticas

1.1. Difração de raios X

A técnica de difratometria de raios-X (DRX) foi utilizada neste trabalho para identificação das fases minerais presentes no solo recolhido da área de Jales.

As análises foram realizadas com um difractómetro de raios X de marca Rigaku Geigerflex (Figura 40). O difractómetro é composto por um tubo de raios X, monocromador, um goniómetro e um contador de Geiger – Müller.

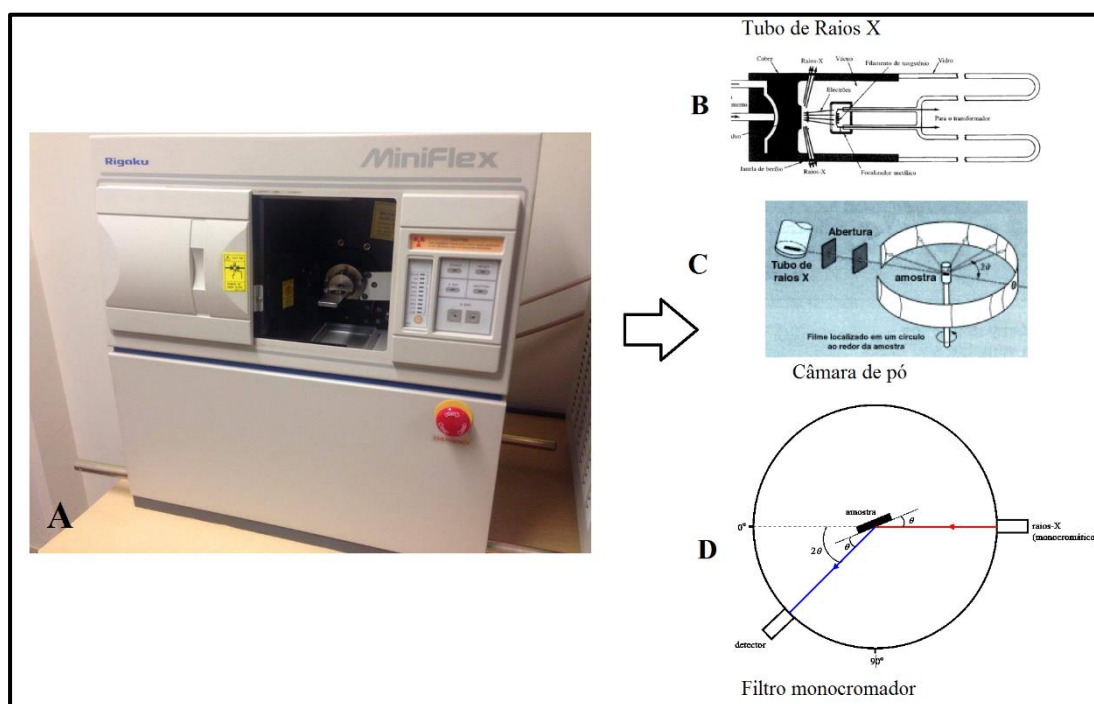


Figura 40. Difractómetro de raio X, A – Difractómetro, B - Tubo de raio X, C – Câmara de pó, D – Filtro monocromador

- ✓ **Tubo de raios X:** possui um filamento de tungsténio que é aquecido até alta temperatura, deste modo os eletrões sobreaquecem. A diferença de voltagem entre o filamento e o alvo mineral (ânodo) resultam na aceleração dos eletrões de encontro ao alvo. Quando os

elétrões chocam com o alvo, produzem radiação na forma de raios X que saem do tubo através das janelas de berílio.

- ✓ **Monocromador:** visto a necessidade de se empregar uma radiação monocromática (sem a interferência da radiação do ânodo) utiliza-se um filtro monocromador situado na passagem dos raios x e entre a amostra e o detetor ou entre o tubo e a amostra, o qual, permite unicamente a passagem da radiação de comprimento de onda de interesse. Permite ainda remover radiações oriundas da interação dos raios x com a amostra.
- ✓ **Goniómetro:** está acoplado aos acessórios de receção do feixe difratado. Move-se com velocidade angular (2θ) sobre o eixo P, amostra sofre uma rotação com metade desta velocidade angular (θ). O raio do círculo do goniómetro é fixo, apresentando distâncias iguais entre o tubo de raios x e a amostra e entre a amostra e a fenda de receção, ou seja, contém os raios incidentes e difratados.
- ✓ **Contador de Geiger – Müller:** mede radiações ionizantes. É constituído por um tubo Geiger – Müller e de um sistema de amplificação e de registo de sinal. O tubo contém uma câmara metálica cilíndrica no eixo existe um fio metálico, o tubo é enchido por um gás a baixa pressão. Uma tensão elétrica de ordem de 40 kV é estabelecida entre o cilindro (que tem papel de cátodo) e o fio (ânodo). Quando uma radiação ionizante entra no contador, ioniza o gás o que resulta na libertação dos eletrões que se multiplicam rapidamente tornando o gás condutor durante um curto espaço de tempo.

1.2. Espectrometria de infravermelho

A técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier é utilizada para análise química de grupos funcionais em moléculas, recorrendo ao plano de vibração das moléculas na região do infravermelho. A identificação dos grupos funcionais é determinada recorrendo ao comprimento de onda característico de cada grupo funcional. Através desta técnica é possível determinar a pureza das amostras, verificar a presença de contaminantes na amostra e a interação das moléculas com metais pesados. Para este trabalho, esta técnica foi utilizada para compreender a interação entre as moléculas de arsénio com as moléculas de ferro ao longo do sistema de tratamento. Portanto a região espectral de maior interesse para este trabalho está situada entre 400 e 4000 cm^{-1} . Para aplicar a técnica do FTIR é necessário um

equipamento para confeccionar pequenas pastilhas de amostras (Figura 41-A) e um equipamento de leitura para obter o espectro das amostras (Figura 41-B).

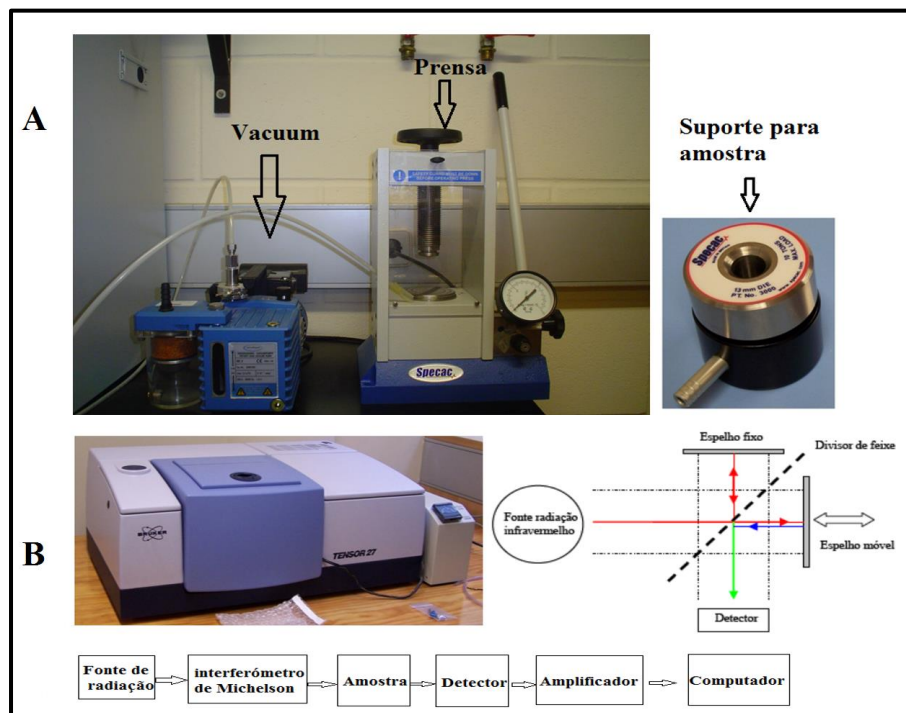


Figura 41. A - Equipamento para confeccionar pastilha de amostras, B - Equipamento para obter o espectro de Fourier das amostras

1.3. Procedimentos na preparação das amostras

DRX. A amostra do solo de Jales foi seca em estufa a 50°C para que fosse possível a sua passagem pelas peneiras. Em seguida, realizou-se a passagem do solo por peneiras de malha 0,0063 mm para separar apenas a parte reativa do solo, ou seja, retirar as frações de areia e silte que são inertes, ficando somente a fração de argila (que tem capacidade de interagir físico-quimicamente com os potenciais contaminantes do solo). Portanto, o solo previamente peneirado foi colocado num porta-amostras e compactado até se obter uma superfície plana, preenchendo todo o recipiente, que foi, então colocado no equipamento, ajustando-se o ângulo de rotação de 4° a 35°. Após 30 minutos foi obtido o espectro para posterior identificação das estruturas presentes na fase sólida do solo. Uma outra porção da mesma amostra do solo de Jales foi seca e macerada sem a prévia passagem por peneiras. Removeu-se apenas alguns minerais de granulometria mais grosseira manualmente e foi obtido um outro espectro desta amostra através de DRX para se poder fazer uma comparação com o espectro da amostra com fração mais reativa.

FTIR. As amostras com número de identificação do N°1 ao N° 7 foram analisadas por FTIR. Só 1 mg da amostra previamente seca foi misturada e macerada com 200 mg de brometo de potássio (KBr) para que fosse possível a confecção de uma pastilha para analisar por FTIR. Para confecção da pastilha, a mistura homogênea foi colocada numa prensa mecânica aplicando-se uma pressão de 10 toneladas (Figura 42). Depois a pastilha obtida foi utilizada para analisar os complexos orgânicos e inorgânicos presentes nos precipitados das águas ácidas.

VI. RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. Avaliação da reatividade do solo com os contaminantes

Foram obtidos dois difratogramas para a amostra do solo de Jales, os quais representam a fração não reativa do solo e fração reativa (Figuras 42 e 43). No difratograma da fração de solo de maior granulometria (Figura 43) verificou-se a formação de planos de difração as 10Å, 5Å, 3.33Å, 2.50Å e 2 Å associados a minerais de mica. Observa-se planos de difração as 7Å e 3.5 Å associados à caulinita e as 8Å provavelmente associado a precipitados de sulfato de ferro da água ácida da mina. Um outro sinal de difração associado ao quartzo ocorre as 3.33Å e 4.1 Å.

Quanto ao difratograma da fração de menor granulometria (≤ 0.63 microns) mantém-se os sinais do quartzo em 4.1 Å e 3.33 Å. O pico associado à caulinita manteve-se as 7 Å e 3.5 Å. Há uma diminuição da intensidade do sinal para os minerais de mica $\pm$ illita que se apresentam em 10Å, 5Å, 3.33Å, 2.5Å e 2Å.

O solo de Jales analisado por DRX é constituído essencialmente por minerais de quartzo, mica e uma baixa fração de minerais de argila, facto que indica que o solo tem uma capacidade reduzida em atenuar contaminantes.

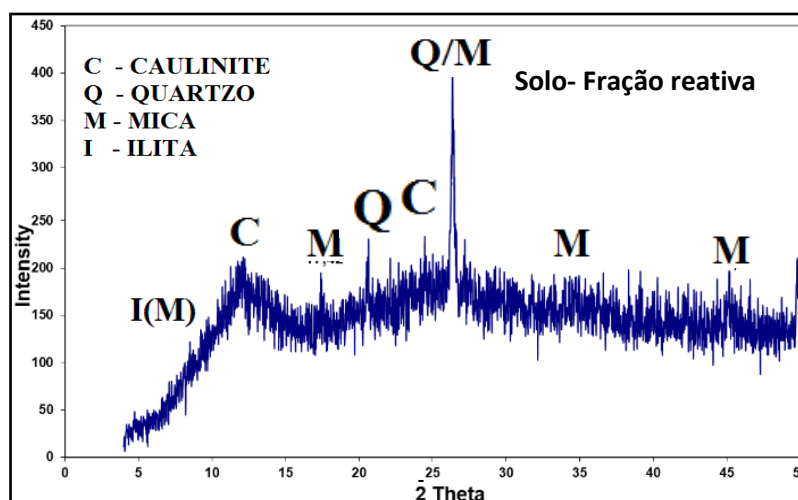


Figura 42. Difratograma de raio X solo da mina de Jales- fração fina da amostra separada com peneira de 0,63 microns

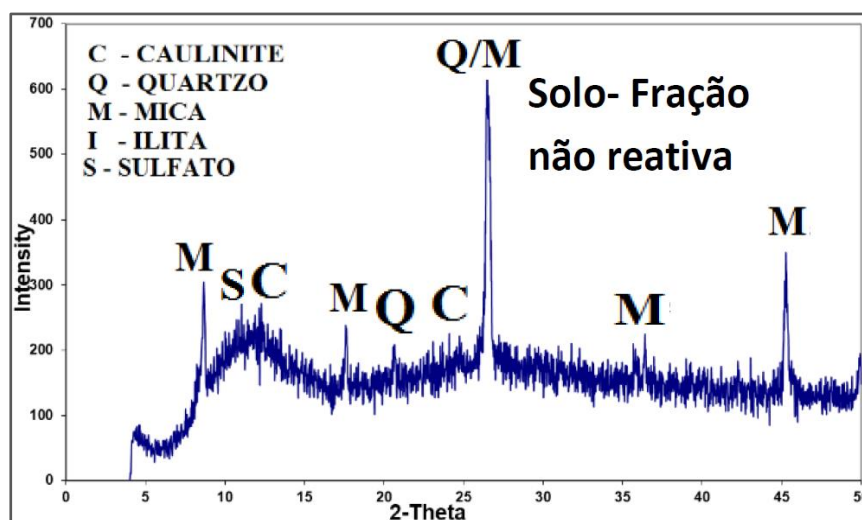


Figura 43. Difratoograma de raio X do solo da Mina de Jales, fração grosseira da amostra

No capítulo 4 foi referido que o solo de Jales contém precipitados de óxidos de ferro, atendendo ao facto de que a técnica de DRX não é a técnica mais apropriada para identificar a presença destes precipitados no solo. Optou-se por uma forma mais simples e genérica de verificar a presença dos tais óxidos de ferro. Foi colocado cerca de 50 gramas da amostra do solo numa proveta de 1L perfazendo-se o volume total com água destilada e ao fim de duas semanas foi feito o registo fotográfico da proveta Figura 44: (A)-representa a proveta após agitação, (B)-representa a mistura de água e solo em repouso e (C)- representa em pormenores o precipitado formado sobre a camada de solo no fundo da proveta. Em ambas as fotografias verifica-se uma cor alaranjada da água indicando a presença de óxidos de ferro no solo de Jales. Portanto confirma-se que uma grande parte dos óxidos de ferro ficam retidos na forma de precipitados ao entrarem em contacto com o solo.

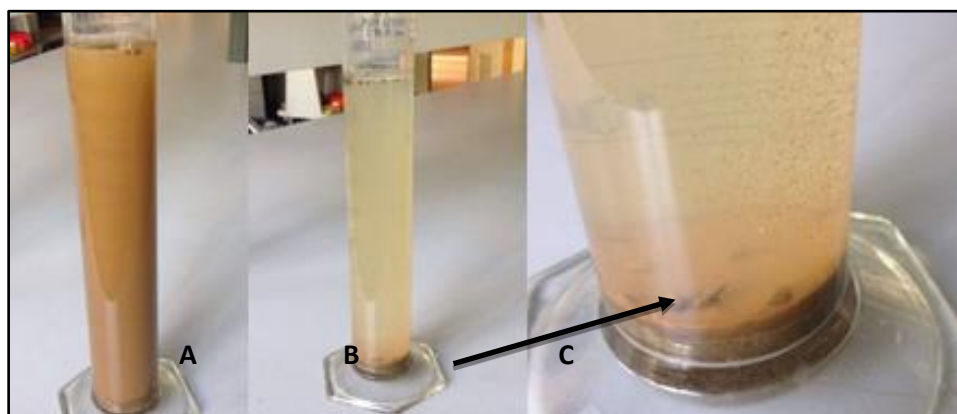


Figura 44. Mistura do solo de Jales com água destilada, A- Proveta após agitação, B- Proveta com água e solo em repouso, C- Precipitados em repouso no fundo da proveta

A amostra do material granular referido como escórias no subcapítulo 4.2 foi analisada por FTIR e obteve-se o seguinte espectro de vibração molecular (Figura 45). O espectro da amostra apresenta alguns planos de vibração para moléculas orgânicas de 1384-3421 cm^{-1} e um forte plano de vibração é verificado em 1058 cm^{-1} e 460 cm^{-1} relacionado com Si-O. Trata-se de um material rico em sílica amorfa, a qual tem um forte potencial de adsorção que contribui para a remoção dos iões de ferro do solo.

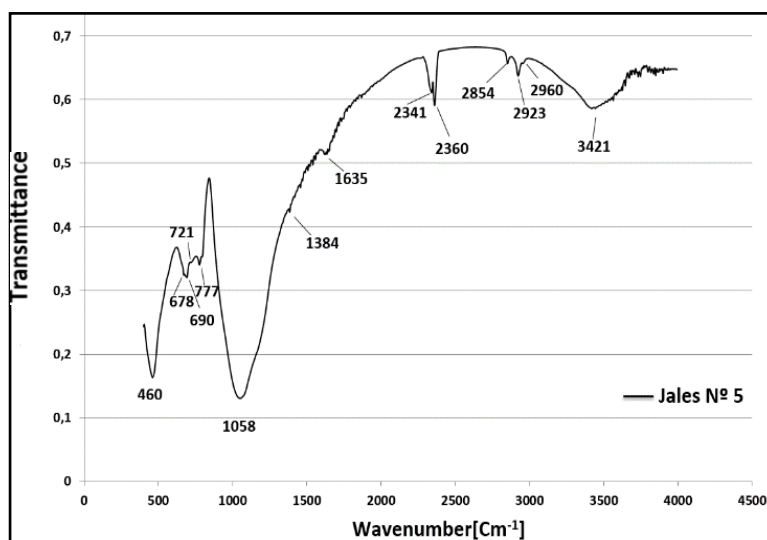


Figura 45. Espectro FTIR da amostra de escórias, amostra Jales Nº 5

2. Dinâmica do arsénio no início do sistema de tratamento passivo

A dinâmica do As, iniciando com o processo de oxidação de arsenopirite e o seu transporte pelas águas ácidas de minas foi estudada utilizando a técnica de FTIR. Os precipitados das águas ácidas de minas sobre o calcário presente no canal de escorrência foram selecionadas para análises de FTIR. Obteve-se dois espectros FTIR, um para o precipitado de cor castanho designado por Jales Nº1 (Figura 46) e um outro para o precipitado de cor laranja (Figura 47, designado Jales Nº2. Conforme o esperado, o espectro FTIR de ambas as amostras apresenta planos de vibração típicos do CaCO_3 com picos em 1434 cm^{-1} , 873 cm^{-1} e 711 cm^{-1} . Nos dois espectros (Jales Nº1 e Jales Nº2) verifica-se também planos de vibração com picos próximos de 1035 cm^{-1} associados ao complexo $\text{SO}_4^{2-}\text{—Fe}$; 671 cm^{-1} referente a um outro plano de vibração do sulfato; 464 cm^{-1} para Fe-O e 422 cm^{-1} associado ao plano de vibração de Fe-O.

Quanto ao plano de vibração do arsénio, este mostra-se em 854cm^{-1} para Jales N°1 e em 846cm^{-1} para Jales N°2, ambos referentes ao complexo As-OFe. No espectro de difração da amostra Jales N°1 verifica-se a existência de três planos de vibração os quais não se mostram para a amostra Jales N°2. Trata-se de picos em 540cm^{-1} provavelmente associado ao estiramento Fe-O, em 815cm^{-1} possivelmente devido à Al/Ca-OH e em 920cm^{-1} e 933cm^{-1} possivelmente associados à Al-OH.

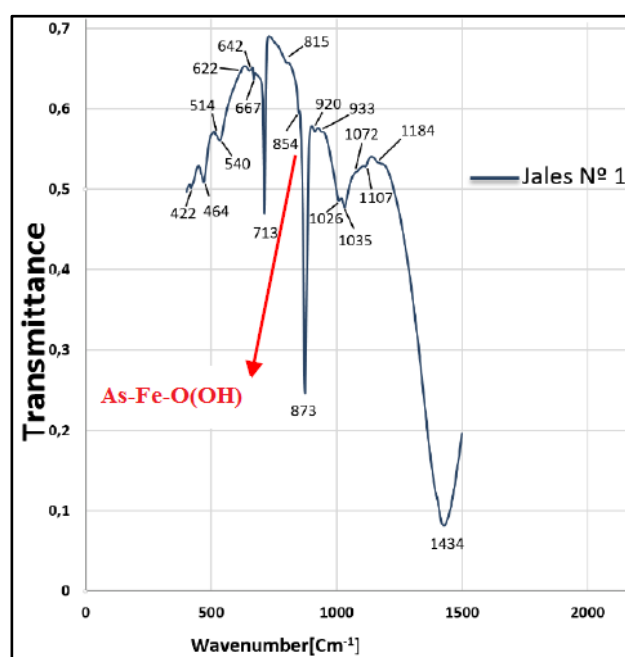


Figura 46. Espectro FTIR da amostra Jales N° 1

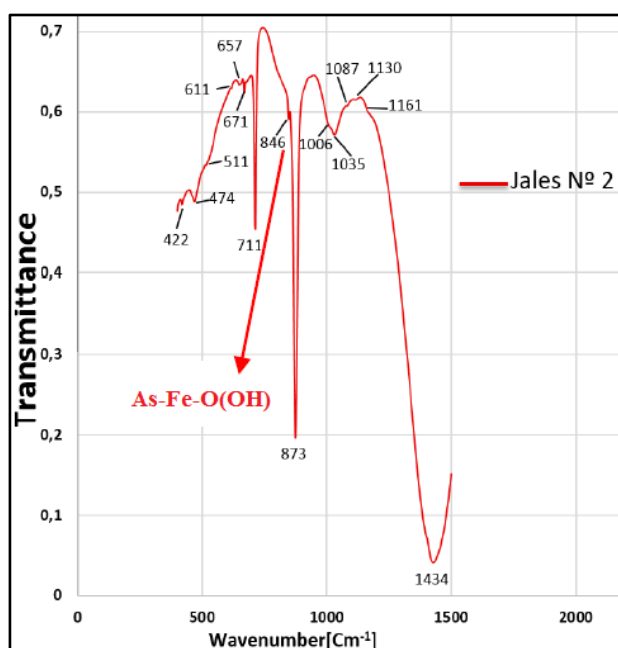


Figura 47. Espectro FTIR da amostra Jales N°2

O espectro de infravermelho FTIR da amostra do precipitado colhido na escada de arejamento (Figura 48) revela planos de vibração com sinais mais acentuados em 497cm^{-1} para o estiramento Fe-O, 837cm^{-1} associado ao complexo As-OFe e 1404cm^{-1} para o plano de vibração de CO_3^{2-} , verificando-se um ligeiro plano de vibração em 665cm^{-1} pertencente ao sulfato.

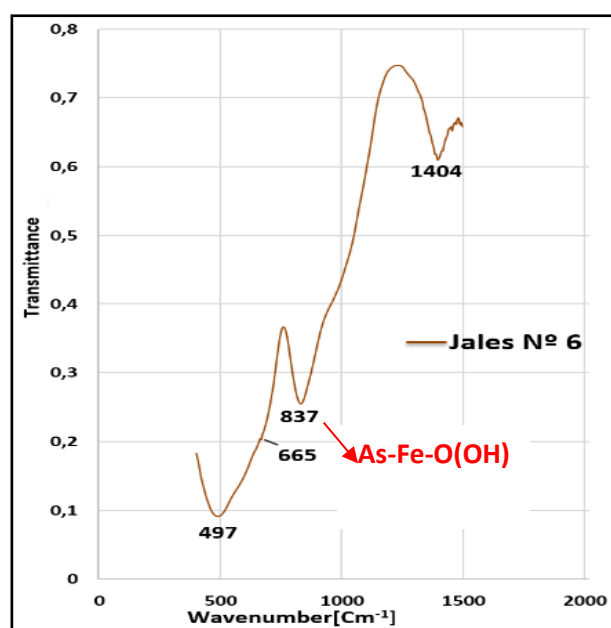


Figura 48. Espectro FTIR Jales N°6

No início do sistema de tratamento passivo da mina de Jales, o arsénio poderá apresentar diferentes espécies de complexos devido a presença de pedras de calcário em maior quantidade que atua na prévia correção do pH, criando condições favoráveis no sistema para que outros elementos presentes na água ácida possam interagir com o arsénio.

Feita uma breve análise nos espectros obtidos das amostras recolhidas no início do sistema de tratamento verifica-se que, para Jales N°6 o arsénio apresenta-se complexado essencialmente com óxidos de ferro, onde o pH nesta zona é próximo de 6. Segundo dados obtidos de Prudêncio et al. (2015) o pH das águas provenientes da galeria mineira de Jales acresce de 6.43 para 7.42 no verão e de 6.27 para 6.8 no inverno ao longo do sistema de tratamento. Com o aumento abrupto da alcalinidade (em jales N°1 e jales N°2) devido à forte presença de carbonato de cálcio nas pedras de calcário nota-se a diminuição da adsorção do arsénio em óxidos de ferro. Nestas condições provavelmente o arsénio interage com o sulfato, o cálcio e o alumínio dando origem a outras formas possíveis de complexos.

3. Dinâmica do arsénio nas wetlands

Para o conjunto de amostras colhidas nas bacias de tratamento obteve-se o espectro FTIR Jales N°3, o qual é referente ao precipitado da wetland N°1. Para a wetland N°2 temos dois espectros FTIR sendo Jales N°4 para a amostra colhida no verão e Jales N° 7 para a amostra colhida no inverno.

O espectro Jales N°3 (Figura 49), mostra sinais em 459 cm^{-1} para Fe-O, um ligeiro sinal em 661 cm^{-1} associado a sulfatos, um sinal em 833 cm^{-1} para As-OFe, um sinal de menor intensidade em 873 cm^{-1} para CaCO_3 , em 1384 cm^{-1} o sinal para C-O do CO_3^{2-} e em 918 cm^{-1} um sinal que se suspeita que seja do Al-OH.

Para a amostra Jales N°4 (Figura 50), os sinais estão em 482 cm^{-1} para Fe-O, em 671 cm^{-1} temos um plano de vibração pouco pronunciado ligado ao plano de vibração do sulfato, em 833 cm^{-1} surge o plano de vibração do complexo As-OFe e em 1400 cm^{-1} temos o plano de vibração do CO_3^{2-} .

A amostra Jales N° 7 (Figura 51), apresenta plano de vibração em 497 cm^{-1} , 842 cm^{-1} e 1404 cm^{-1} , tratando-se de sinais devido à Fe-O, As-OFe e CO_3^{2-} respetivamente.

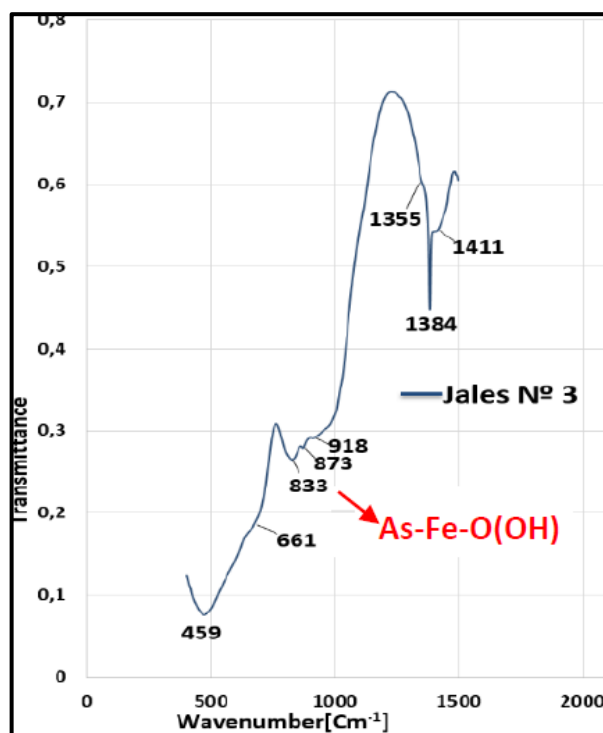


Figura 49. Espectro FTIR da amostra Jales N° 3

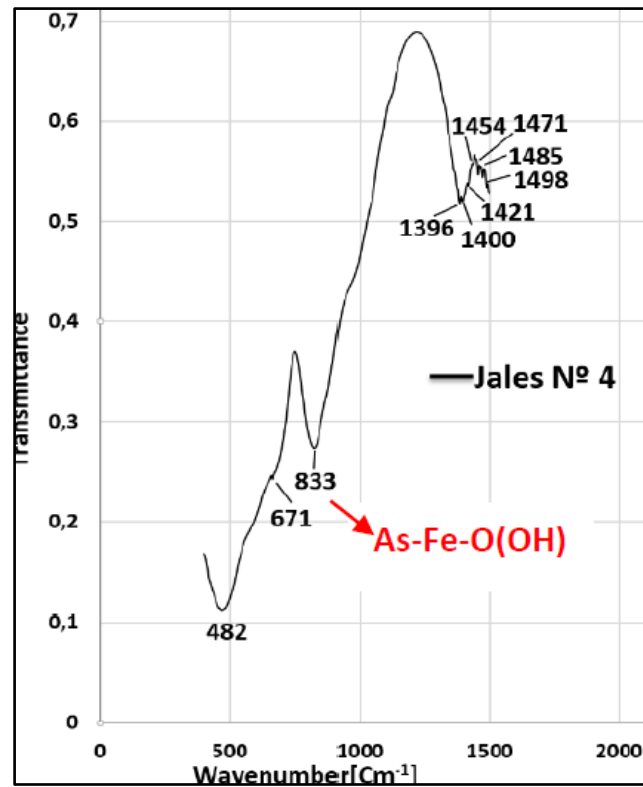


Figura 50. Espectro FTIR da amostra Jales Nº 4

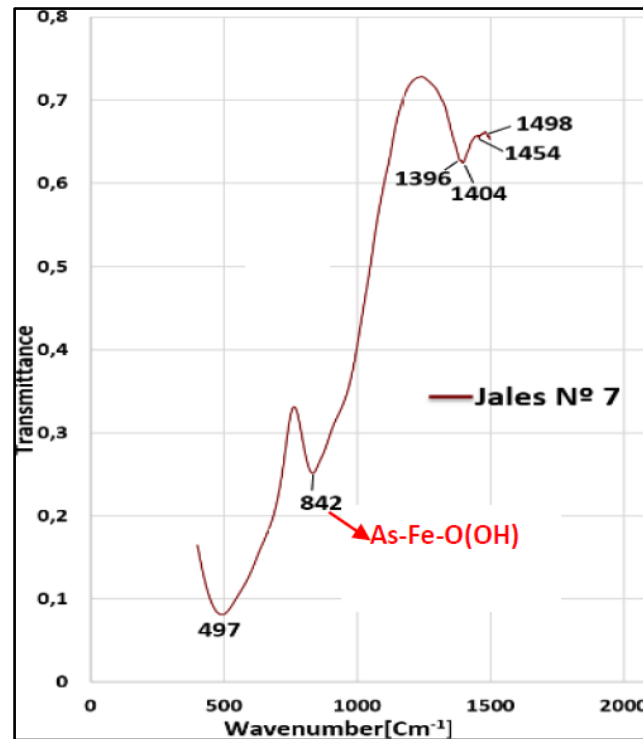


Figura 51. Espectro FTIR amostra Jales Nº7

A amostra colhida na wetland N°1 (Figura 50), apresenta uma maior quantidade de carbonatos comparado com a amostra colhida na wetland N°2 (Figura 51), facto que interfere na capacidade de adsorção do arsénio em óxidos de ferro. Com uma interferência reduzida por parte dos carbonatos dissolvidos na água verifica-se que a amostra proveniente da wetland N°2 (Figura 51), apresenta uma maior quantidade de complexos formados entre o arsénio e os óxidos de ferro.

Na amostra da wetland N°2 colhida no inverno (Jales N°7) verifica-se uma ligeira diminuição na adsorção de arsénio em óxidos de ferro comparando com a amostra da mesma wetland em época de verão (Jales N°4) devido ao facto de o pH ser ligeiramente alcalino no verão e no inverno tornar-se ligeiramente ácido nesta bacia de tratamento.

VII. CONCLUSÃO

A atenuação natural dos solos é conduzida por um conjunto de fatores biogeoquímicos em conjunto com a performance dos contaminantes no solo. Quanto à atenuação natural do solo da mina de Jales é possível referir com base nos dados obtidos acerca da composição mineralógica e sabendo que o solo apresenta pouca quantidade de matéria orgânica (facto que interfere nos processos biológicos do solo), que caso o solo de Jales esteja desprovido de intervenção tecnológica, este necessitará de um longo período de tempo para atenuar a contaminação do solo de forma natural. Nestas circunstâncias, as tecnologias de tratamento passivas funcionam como um “input” para recuperar a área contaminada em menor período de tempo.

Quanto ao tratamento da água ácida da mina conclui-se que este sofre interferências da hidrodinâmica do local e apresenta uma melhor performance no período de verão.

A interação do arsénio com os óxi-hidróxido de ferro dentro do sistema passivo de Jales depende das condições de pH do meio e da concentração de outras substâncias que possam estar presentes na água ácida. A adsorção do arsénio em óxidos de ferro é maior no verão onde o pH se torna ligeiramente alcalino à medida que a água flui no sistema. Há grande probabilidade do arsénio formar complexos com outros elementos químicos nos sistemas passivos, no entanto o arsénio na mina de Jales apresenta uma maior afinidade para adsorção com óxidos de ferro. Com o conjunto de dados obtidos neste trabalho verifica-se que a adsorção do arsénio em forma de complexos com óxidos de ferro reduz-se na presença de carbonatos.

BIBLIOGRAFIA

- Albers, A.P., Melchiades, F.G., Machado, R., Baldo, J.B., Boschi, A.O. (2002). Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. *Cerâmica*, 48, 305, 34-37.
- Antonio, P.S., Luna, I.P., López, S.L., Rios, M.V. (2014). Techniques to correct and prevent acid mine drainage: A review. *DYNA* 81, 184, 73-80
- Ashurst, K.G., Hancock, R.D. (1981). Characterization of Inner- and Outer-sphere Complexes by Thermodynamics and Absorption Spectra. Part 2. Chloro-complexes of Copper (II). *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1, 245-250.
- Bednar, A.J., Garbarino, J.R., Ranville, J.F., Wildeman, T.R. (2004). Effects of iron on arsenic speciation and redox chemistry in acid mine water. *Journal of Geochemical Exploration*, 85, 55 – 62.
- Bessler, K.E., Rodrigues, L.C. (2008). Os polimorfos de carbonato de cálcio- Uma síntese fácil de Aragonita. *Quim. Nova*, 31, 1, 178-180.
- Bezerra, P. S. S., Takiyama, L.R., Bezerra, C.W.B., (2009). Complexação de íons de metais por matéria orgânica dissolvida, modelagem e aplicação em sistemas reais. *Acta Amazonica*, 39, 3, 639 – 648.
- Bobos, I., Durães, N., Noronha, F. (2006) Mineralogy and geochemistry of mill tailings impoundments from Algares (Aljustrel), Portugal: Implications for acid sulfate mine waters formation. *Journal of Geochemical Exploration*, 88, 1 –5.
- Brechbuhl, Y., Christl, I., Elzinga, E.J., Krestschmar, R. (2012) Competitive sorption of carbonate and arsenic to hematite: Combine ATR-FTIR and batch experiments. *Journal of Colloid and Interface Science*, 377, 313-321.
- Campos, B., Carrillo, J.A., Algarra, M., Gonçalves, M.A., Castellón, E.R., Silva, J.C.G.E., Bobos, I. (2013) Adsorption of uranyl ions on kaolinite, montmorillonite, humic acid and composite clay material. *Applied Clay Science*, 85, 53–63.

- Castro, C.S., Guerreiro, M.C., Oliveira, L.C.A., Gonçalves, M. (2009). Remoção de compostos orgânicos em água empregando carvão ativado impregnado com óxido de ferro: Ação combinada de adsorção e oxidação em presença de H_2O_2 , *Quim. Nova*, Vol. 32, Nº. 6, 1561-1565.
- Dove, P.M., Rimstidt, J.D. (1985) The solubility and stability of scorodite, $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$. *American Mineralogist*, 70, 838-844.
- Durães, N., Bobos, I., Ferreira, E., Dekayir, A. (2015) Copper, zinc and lead biogeochemistry in aquatic and land plants from the Iberian Pyrite Belt (Portugal) and north of Morocco mining areas. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 3, 2087–2105
- Eggleston, C.M., Hug, S., Stumm, W., Sulzberger, B., Afonso, M.S. (1998). Surface complexation of sulfate by hematite surfaces: FTIR and STM observations, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 4, 585–593.
- Ferreira, B.C.S., Lima, R.M.F., Leão, V.A., (2011). Remoção de sulfato de efluentes industriais por precipitação. *Eng Sanit Ambient*, 16, 4, 361-368.
- Frost, Ray L., Reddy, B., Jagannadha, Keefe, Eloise C. (2010). Spectroscopy of selected copper group minerals: chalcophyllite and chenevixite implications for hydrogen bonding. *Spectrochimica Acta. Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 77, 388-396.
- Guan, X.H., Wang, J., Chusuei, C.C. (2008). Removal of arsenic from water using granular ferric hydroxide: Macroscopic and microscopic studies, *ScienceDirect, Journal of Hazardous Materials*, 156, 178-185.
- Jambor, J.L., Blowes, D.W., Ritchie, A.I.M. (2003) :Environmental Aspects of Mine wastes. *Mineralogical Association of Canada*, vol. 31, 361-373.
- Lancastre, D. (1966): As minas de Jales, Separata do Vol.3, Nº4 do Boletim de Minas.
- Ladeira, A.C., Paniago, E.B., Duarte, H.A., Caldeira, C.L., (2014). Especificação Química e sua Importância nos Processos de Extração Mineral e de Remediação Ambiental. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, Nº 8, 18-23.

- Lakovleva, E., Makila, E., Salonen, J., Sitarz, M., Wang, S., Sillanpaa, M., (2015). Acid mine drainage (AMD) treatment: Neutralization and toxic elements removal with unmodified and modified limestone. *Ecological Engineering*, 8, 30–40.
- Liu, Z., Yi Lei, H., Bai, T., Wang, W.Z., Chen, K., Chen, J.J., Hu, Q.W. (2015). Microwave-assisted arsenic removal and the magnetic effects of typical arsenopyrite-bearing mine tailings. *Chemical Engineering Journal*, 272, 1-11.
- Morris, M.C., McMurdie, H.F., Evans, E.H., Paretzkin, B., Groot, J.H. (1979). *Standard X-ray Diffraction Powder Patterns*, National Bureau of Standards Monograph 25, Section 16-Data for 86 Substances
- Myneni, S.C.B., Traina, S.J., Waychunas, G.A., Logan, T.J. (1998). Vibrational spectroscopy of functional group chemistry and arsenate coordination in ettringite, *Chemosphere et Cosmochimica Acta*, vol. 62, N° 21/22, 3499-3514.
- Novoselova, L.Y. (2016). Hematite nanopowder obtained from waste: Iron-removal sludge, *Powder Technology* 287, 364–372.
- Oceano (1998): *NATURÁLIA, A Terra, Geologia, Mineralogia*, Volume I.
- Povarennykh, A.S. (1978): The use of infrared spectra for the determination of minerals. *American Mineralogist*, 63, 956-959.
- Prudêncio, M.I., Valente, T., Marques, R., Braga, M. A. S., Pamplona J. (2015). Geochemistry of rare earth elements in a passive treatment system built for acid mine drainage remediation. *Chemosphere*, 138, 691-700.
- Pulisova, P., Masa, B., Michalkova, E., Vecernikova, E., Marikova, M., Bezdicka, P., Murafa, N., Subrt, J. (2014). Thermal behaviour of natural and synthetic iron precipitates from mine drainage. *Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry*, 116, 625–632.
- Peak, D., Ford, R.G., Sparks, D.L. (1999). An in Situ ATR-FTIR Investigation of Sulfate Bonding Mechanisms on Goethite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 218, 289–299.

- Ruiz, M.G., Hernández, J., Baño, L., Montes, J.N., García, M.E.R. (2009). Characterization of Calcium Carbonate, Calcium Oxide and Calcium Hydroxide as Starting Point to the Improvement of Lime for their Use in Construction. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 21, 11, 694-698.
- Saikia, B.J., Parthasarathy, G. (2010). Fourier Transform Infrared Spectroscopic Characterization of Kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India. *Journal of Modern Physics*, 1, 4, 206-210.
- Sabur, M.A., Goldberg, S., Gale, A., Kabengi, N., Hind A., Abadleh, A.I. (2015). Temperature-Dependent Infrared and Calorimetric Studies on Arsenicals Adsorption from Solution to Hematite Nanoparticles. *Langmuir*, 31, 2749-2760.
- Sahoo, S.K., Agarwal, K., Singh, A.K., Polke, B.G., Raha, K.C. (2010). Characterization of γ - and α -Fe₂O₃ nano powders synthesized by emulsion precipitation - calcination route and rheological behaviour of α -Fe₂O₃. *International Journal of Engineering, Science and Technology*, 2, 8, 118-126.
- Santos, P., Costa, A.C.S. (2013). Difractometria de raios-X e análise térmica das frações granulométricas de caulins. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, 34, 1, 09-22.
- So, H.U., Postma, D., Jakobsen, R., Larsen, F. (2012). Competitive adsorption of arsenate and phosphate onto calcite; experimental results and modeling with CCM and CD-MUSIC. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 93, 1-13.
- Soo ko, M., yong kim, J., Soo Lee, J., In ko, J., Woong kim, K. (2013). Arsenic immobilization in water and soil using acid mine drainage sludge. *Applied Geochemistry*, 35, 1-6.
- Thomas, J. E., Rhue, R. D., Reve, W.H. (2000). A Quick, Onsite Test for Delineating, Arsenic Contaminant Plumes in Soil. *Soil and Sediment Contamination*, 9, 6, 523-536.
- Wolkersdorfer, Ch. (2008): Water Management at Abandoned Flooded Underground Mines, Fundamentals, Tracer Tests, Modelling, Water Treatment, pp. 243-275.
- Yinqqun, M.A., Yanwen, Q., Binghui, Z., Lei, Z., Yanmin, Z. (2016). Arsenic release from the abiotic oxidation of arsenopyrite under the impact of waterborne H₂O₂: a SEM and XPS study. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 2, 1381-1390.

Relatórios públicos:

Almeida, T.L. (2007). Caracterização geológica do aterro sanitário de São Carlos.

Dissertação, disponível no repositório da universidade de São Paulo.

ADEC, (2000). Alaska Department of Environmental Conservation. Guidance on the selection of natural attenuation as a cleanup alternative for the restoration of soil and ground water at contaminated sites.

Bobos, I., Ávila, P.F., Silva, E.F., Durães, N. (2010). Visita ao campo mineiro de Jales.

Repositório do LNEG, GEOCIÊNCIAS, Ciência e Tecnologia Mineral – CTM, Comunicações em actas de encontros científicos Internacionais.

Bobos, Iuliu (2007). Águas Ácidas de Minas: Causas, Efeitos e Proteção Ambiental.

Documento disponível na biblioteca da Faculdade de Ciências da universidade do Porto.

Carvalho, D. (2005) - Entrevista. Empresa de Desenvolvimento Mineiro. Disponível em:

<http://www.edm.pt/html/noticia20051109.htm>

Carvalho, D. (2011). Monitorização de Áreas Mineiras Abandonadas, Metodologia de

Amostragem e Análise. Tese para o grau de Mestre em Ordenamento e Valorização de Recursos Geológicos. Disponível no repositório da Universidade do Minho.

Carabante, I. (2009). Study of Arsenate Adsorption on Iron Oxide by in situ ATR-FTIR Spectroscopy. Licentiate Thesis. Lulea University of Technology.

EDM (2011): A herança das Minas Abandonadas. O enquadramento e a atuação em Portugal. Disponível em:

http://ec.europa.eu/environment/waste/mining/pdf/Appendix_III_to_Annex3.pdf

EXMIN (2005). Companhia de indústria e serviços mineiros e ambientais SA, projeto de execução do tratamento de efluentes da mina de Jales, Memória descritiva e justificativa, volume I.

Figueiredo, S., Cruz, J. (2015). Gestão, Projeto, Construção e Encerramento de instalações de Resíduos mineiros, Seminário. Projeto de instalação de Resíduos o caso de Aljustrel. Seminário Lisboa 27 de Janeiro de 2015.

INAP - International Network for Acid Prevention.(2003). Treatment of Sulfate in Mine Effluents.

ITRC-Interstate Technology & Regulatory Council(2010).Technical/Regulatory Guidance, A Decision Framework for Applying Monitored Natural Attenuation Processes to Metals and Radionuclides in Groundwater.

Teixeira,S.R.(2012). Biorremediação de um efluente mineiro por Lemna Minor, Dissertação disponível no repositório da FCUP.

Trindade, R.,B., Soares,P.,S.(2004).Tecnologias de Sistemas Passivos para o Tratamento de drenagem Ácida de Minas. Série para tecnologia ambiental, CETEM, Rio de Janeiro.

Mateus, A., Noronha, F.(2010). Ciências Geológicas, Ensino , Investigação e sua História . Geologia aplicada, publicação comemorativa do “Ano internacional do planeta Terra”, associação portuguesa de Geólogos.

Martins, T.,(2009).Caracterização mineralógica e da matéria orgânica do solo por técnicas espectroscópicas e DRX. Dissertação de mestrado em Química Aplicada apresentada à Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Nasrazadani, S., Eureste, E.(2008). Application of FTIR for Quantitative Lime Analysis. University of North Texas, Report Number 5-9028-01-1, Project Number 5-9028-01.

Parikh, S. J., Goyne, k.w., Margenot, A.J., Mukome, F.N.D., Calderón, F.J.(2014). Soil Chemical Insights Provided through Vibrational Spectroscopy. University of Nebraska, Publications from USDA-ARS / UNL Faculty, U.S. Department of Agriculture: Agricultural Research Service.

Piramid Consortium (2003). Engineering guidelines for the passive remediation of acidic and/or metalliferous mine drainage and similar wastewaters.