



**UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR**  
Covilhã | Portugal

# **Recuperação de metais pesados em águas residuais**

**Donzília dos Santos Gonçalves**

Relatório de Estágio para obtenção do Grau de Mestre em  
**Química Industrial**  
(2º ciclo de estudos)

Orientador: Prof. Doutora Ana Maria Carreira Lopes

**Covilhã, Outubro de 2015**



“O espírito não pode estar sempre preocupado ou entregue a um trabalho violento, porque, de contrário, recusar-se-ia depressa a fazer a sua tarefa.”

P.<sup>E</sup> Manuel Vaz Leal

“- Deus compensou a pobreza da sua cultura com a riqueza do seu minério.”

P.<sup>E</sup> Manuel Vaz Leal



## Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço aos meus filhos, pais e irmãos todo o companheirismo nesta difícil caminhada.

Agradeço de uma maneira especial à minha orientadora, Prof. Doutora Ana Maria Carreira Lopes, pela sua ajuda nos momentos difíceis e disponibilidade demonstrada para ajudar a ultrapassar as dificuldades que surgiram neste percurso.

Devo agradecer às Minas da Panasqueira, por possibilitar a realização deste trabalho nas suas instalações.

Não poderia deixar de agradecer aos meus colegas de trabalho e amigos todo o apoio e o incentivo para a realização deste projeto.

Por último, mas não menos importante, quero agradecer aos meus os amigos que de uma forma especial nunca me deixaram desistir.



## Resumo

Os efluentes mineiros constituem um problema que surge desde o início da exploração até cessar a atividade.

A primeira parte deste trabalho consiste na descrição do processo de laboração da Mina da Panasqueira e na caracterização dos seus efluentes, antes e depois do seu tratamento na ETAM.

As águas provenientes do interior da mina caracterizam-se por baixos valores de pH (geralmente inferiores a 5) e elevada carga em metais pesados. A acidez e as elevadas concentrações em Fe, Cu, Zn, Mn e de metalóides, tal como o As, são, são devido às paragénese minerais associadas aos minérios explorados.

A ETAM da Mina da Panasqueira foi concebida aplicando as técnicas de um sistema ativo de tratamento de águas/drenagens ácidas com adição de cal e floculante. Para que ocorra a precipitação de todos os metais, sob a forma de hidróxidos, requer valores pH muito elevados, para além de elevados consumos de cal.

A segunda parte deste trabalho tinha como principal objetivo efetuar a recuperação dos iões de Fe, Cu, Mn e Zn, por eletrodeposição, presentes numa amostra de água da Mina da Panasqueira. A análise dos resultados obtidos permite-nos concluir que, para a amostra analisada, o potencial mais indicado para remover todos os iões, em simultâneo, foi o  $E = -0,75$  V. Podemos também concluir que o menos indicado é o  $E = -1,25$  V.

Para as condições estudadas, os melhores resultados de recuperação dos metais ao fim de 3 h foram:  $Fe^{2+}$  45% a  $E = -0,5$  V;  $Cu^{2+}$  45% a  $E = -0,5$  V;  $Mn^{2+}$  45% a  $E = -0,75$  V;  $Zn^{2+}$  75% a  $E = -1,0$  V.

Obtiveram-se resultados satisfatórios, o que nos permite concluir que a instalação de um sistema de eletrodeposição nos tanques existente no interior da mina poderia reduzir, num modo geral, 45% dos iões de Ferro, Cobre e Manganês e cerca de 75% dos iões de Zinco. A aplicação deste processo, nas instalações da Mina da Panasqueira, poderia ser uma mais-valia levando a uma grande diminuição do consumo de cal.

## Palavras-chave

ETAM; Mina da Panasqueira; Efluentes Mineiros; Eletrocoagulação.





## Abstract

Mining waste is a problem that arises in the early exploration and lasts during all the mining activity.

The first part of this work involves the description of the mining activities at Mina da Panasqueira and the characterization of the effluent before and after its treatment in the ETAM.

The water from the interior of the mine is characterized by low pH (generally less than 5) and high load in heavy metals. Acidity and high concentrations of Fe, Cu, Zn, Mn, and metalloids, such as As, due to the mineral parageneses, are associated with the operated ores.

The ETAM of the Mina da Panasqueira has been designed using the technique of an active treatment system water/acid drainage with added lime and flocculant. For the occurrence of precipitation of all metals in the form of hydroxides, it requires very high pH values, as well as high lime consumption.

The second part of this work had as main objective to recover Fe, Cu, Mn and Zn metal ions, by electrodeposition, present in a water sample from Mina da Panasqueira. The analysis of the obtained results allow us to conclude that for the analyzed samples, the potential most suitable to remove all the ions simultaneously was  $E = -0.75 \text{ V}$ .

For the conditions studied, the best results in recovery of metals after 3 h were:  $\text{Fe}^{2+}$  - 45% at  $E = -0.5 \text{ V}$ ;  $\text{Cu}^{2+}$  - 45% at  $E = -0.5 \text{ V}$ ;  $\text{Mn}^{2+}$  - 45% at  $E = -0.75 \text{ V}$ ;  $\text{Zn}^{2+}$  - 75% at  $E = -1.0 \text{ V}$ .

These are satisfactory results, which allows us to conclude that the installation of an electroplating system in the existing tanks inside the mine could reduce, in general, 45% of iron, copper and manganese ions and about 75% of the zinc ions. The application of this process at the premises of Mina da Panasqueira could be an added value leading to a large decrease in the lime consumption.

## Keywords

ETAM; Mina da Panasqueira; Miner effluents; Electrocoagulation.



# Índice

## Parte 1 - A Mina da Panasqueira

1	A MINA DA PANASQUEIRA.....	1
1.1	Contexto histórico da Mina da Panasqueira .....	1
1.2	Processo produtivo.....	5
1.3	Gestão dos Efluentes .....	10
2	IMPACTO DA INDÚSTRIA MINEIRA SOBRE OS RECURSOS AQUÍFEROS .....	13
2.1	Sistemas passivos de tratamento da drenagem ácida .....	14
2.1.1	Lagoas Aeróbias .....	14
2.1.2	Lagoas Anaeróbias (ou com composto) .....	15
2.1.3	Bio-reabilitação .....	15
2.1.4	Canais Abertos com Calcário.....	15
2.1.5	Poços de Desvio.....	16
2.1.6	Drenos Calcários Anóxicos.....	16
2.1.7	Reatores de Fluxo Vertical .....	16
2.1.8	Lagoas Calcárias .....	16
2.1.9	Calcário Granulado.....	16
2.2	Sistemas ativos de tratamento da drenagem ácida.....	17
2.2.1	Arejamento e Oxidação .....	18
2.2.2	Reagentes .....	19
2.2.3	Floculantes e Coagulantes .....	19
2.2.4	Oxidantes.....	19
2.2.5	Tempo de Residência nas Bacias e Geração de Flocos .....	20
3.	MÉTODOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS .....	21
4	ESTUDO DA ETAM.....	22
4.1	Valores dos parâmetros do efluente bruto .....	23
4.2	Valores do efluente tratado pela ETAM face os VLE em vigor.....	26
5	CONCLUSÕES.....	31

## Parte 2 - Estudo Laboratorial

1.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	1
1.1.	Eletrodeposição .....	1
1.2.	Diagramas de Pourbaix .....	3
2.	TÉCNICAS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS .....	6
2.1	Amostragem e caracterização das águas residuais da Mina .....	6

2.2	Reagentes e equipamento .....	7	
2.3	Ensaio de Oxidação Anódica .....	7	xii
2.4	Método de análise .....	8	
3	RESULTADOS EXPERIMENTAIS .....	10	
	TRATAMENTO E DICUSSÃO .....	10	
3.1	Determinação do ião Ferro .....	10	
3.2	Determinação do ião cobre .....	12	
3.3	Determinação do ião Manganês .....	14	
3.4	Determinação do ião Zinco .....	16	
4.	CONCLUSÕES.....	19	
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	0	

## Lista de Acrónimos

CWS	Crushing, Washing and Screening
HMS	Heavy Media Separation
ETAM	Estação de Tratamento de Águas da Mina
VLE	Valore Limite de Exposição
DMA	Drenagem Mineira Ácida
L	<i>Level</i>
CC	Designação dada às correias transportadoras de material



# Parte I

---

## A Mina da Panasqueira

---

O principal objetivo deste trabalho reside no estudo do funcionamento da estação de tratamento de águas (ETAM) da Mina da Panasqueira.

# 1 A MINA DA PANASQUEIRA

Nesta secção será primeiramente feita uma contextualização histórica da Mina da Panasqueira. De seguida, apresenta-se de uma forma resumida uma breve descrição do processo produtivo da Mina e da Lavaria.

## 1.1 Contexto histórico da Mina da Panasqueira

A *Sojitz Beralt Tin and Wolfram Portugal, S.A.* é uma empresa que se dedica à extração de minérios de volfrâmio, estanho e cobre. A sua concessão de exploração abrange uma área de 1913,6 hectares numa região montanhosa a sul da Serra da Estrela, mais concretamente na Barroca Grande, Aldeia de São Francisco de Assis, concelho da Covilhã.

A empresa tomou a presente designação em 2009 quando a quota pertencente à *Primary Metals Inc* foi adquirida pelo Grupo *Sojitz*, embora a extração de minério na região se desenvolva há mais de 100 anos.

A primeira licença de prospeção surgiu em 1886, mas apenas em 1888 apareceram as primeiras referências da existência de volfrâmio.

Em 1896, surge a primeira companhia mineira, como mina de volfrâmio para usos industriais. Esta companhia explorava os jazigos existentes em vários locais próximos ao lugar do Cabeço do Pião.

Em 25 de Novembro de 1898 foi publicado em Diário de Governo a 1.<sup>a</sup> autorização de concessão à firma **Almeida, Silva Pinto & Comandita**.

Mais tarde agregaram-se todas as concessões individuais num conjunto único, com o nome de "Couto Mineiro da Panasqueira", que cobria uma área semelhante à atual. A primeira exploração mineira subterrânea foi iniciada num local próximo da antiga Lavaria do Rio.

Em 1911 fundou-se a *Wolfram Mining and Smelting Company Limited*, que comprou os direitos de concessão para 125 hectares de terreno rural, edifícios e equipamento existente. Laboravam neste ano duas minas distintas, a da Panasqueira (a mais rica) e a do Cabeço de Pião (a de teores mais baixos).

Já em 1912, a nova companhia efetuou maiores investimentos em maquinaria, de forma a melhorar a Lavaria do Rio.

Com o início da Primeira Guerra Mundial, em 1914, registou-se uma grande procura de volfrâmio, que implicou um aumento substancial de produção, ampliação da Lavaria existente,



com o emprego direto de 800 operários. Para além dos operários da mina, mais de 1000 pessoas exploravam a superfície, recolhendo volfrâmio para posterior venda à companhia. Iniciam-se nesta altura a exploração por particulares dos filões aflorantes da Barroca Grande.

Desde o final da Primeira Guerra Mundial, entre 1918 e 1928, a atividade mineira permaneceu fortemente dependente do preço do volfrâmio no mercado europeu. Durante este período, o crescimento registado deveu-se essencialmente à produção de estanho.

Em 10 de Março de 1928 a companhia *Wolfram Mining and Smelting Ltd.*, com a entrada de novos acionistas, alterou a sua designação para ***Beralt Tin & Wolfram Company***.

Ainda em 1928 a procura de Volfrâmio aumenta, a exploração intensifica-se e produzem-se cerca de 30 ton mensais de concentrados de Volfrâmio. Procedeu-se à instalação do cabo aéreo entre o Vale das Freiras, Barroca, Alvoroso e Rio. Iniciou-se a exploração do Estanho no Vale das Freiras, Alvoroso, Corga Sêca e Barroca Grande. Ampliou-se as instalações de tratamento de minérios do Cabeço do Pião.

Em 28 de Outubro de 1930 é inaugurada a ponte do Rio sobre o Zêzere.

Entre 1931 e 1934 devido às condições desfavoráveis de mercado a produção esteve praticamente parada.

Em 1934, o preço do volfrâmio voltou a subir, mantendo-se elevado durante a toda a Segunda Guerra Mundial.

Na Barroca Grande aprofunda-se a galeria geral e liga-se esta às galerias 5 e 6 da Panasqueira. É construída uma nova central de ar comprimido com 2 compressores Belliss de 500 cv cada. Procedeu-se ainda à instalação de correias para o apuramento do minério por escolha manual “Hand Picking Plant”.

Nos anos de conflito atingiram-se picos notáveis de produção. A mão-de-obra em 1934 era constituída por 750 operários, tendo aumentado para 4450 em 1942 e 5790 em 1943. Para além destes, mais 4780 operários exploravam os terrenos circundantes à exploração, num total de 10570 operários.

Em 1942 foram construídas as duas escolas da Barroca Grande.

Em 20 de Maio de 1944 entrou em serviço o Hospital da Barroca Grande.

Em 1944 o total das exportações de Volfrâmio para a Alemanha eram suficientes para produzir mais de 250.000 ton de liga especial de tungsténio e aço, empregue no revestimento das balas antitanque. Não era importante a quantidade de Volfrâmio que se exportava de Portugal para a Alemanha, mas sim o número de munições antitanque que com aquela era possível fabricar (Mr. Goodwin, 1944 (Arquivo Salazar)).

Ainda em 1944, Winston Churchill envia uma carta a Salazar com o seguinte teor “Eu faltaria à franqueza, que é própria entre amigos e aliados, se lhe ocultasse que a continuação das exportações de volfrâmio para a Alemanha, nesta altura da guerra está causando crescente perplexidade e preocupação (...) Apelo a V.Ex<sup>a</sup> no intuito de eliminar este ponto de fricção entre nós. Poderei então assegurar à opinião pública neste país, que as perdas britânicas na Europa, não são da responsabilidade do nosso aliado português...” (Arquivo Salazar).

Em 12 de Junho de 1944 foi promulgado o Decreto-lei 33.707 que no seu artigo 1.º

suspendia a exploração de minérios de volfrâmio, tanto pela lavra regular de minas, como por trabalhos de outra natureza, dentro e fora das áreas das concessões mineiras; no seu artigo 2.º determinava que os minérios de volfrâmio extraídos até à data deste decreto, seriam adquiridos pela Comissão Reguladora do Comércio de Metais e no seu artigo 4.º proibia a exportação, circulação e trânsito de minérios de volfrâmio.

Em 1950 com a Guerra da Coreia, o preço do volfrâmio voltou a subir, conduzindo a um aumento da produção e a melhorias significativas do processo industrial. Estas assentaram na mecanização de muitos processos, que até então eram manuais. Estas melhorias foram efetuadas, tanto na mina, como na Lavaria. Ainda durante os anos 50, foi construída a estação de tratamento de água da Salgueira.

Entre 1957 e 1966 o preço do Volfrâmio regista uma acentuada queda e a produção decresce para minimização de custos.

Em 1962, iniciou-se na Lavaria a recuperação da calcopirite rejeitada na linha das lamas e a produção de concentrados de cobre.

Em 1966 verifica-se uma retoma do preço do Volfrâmio, atingindo um novo pico em 1970. Esta subida torna possível um grande desenvolvimento da Mina e Lavarias e aumento de produção.

Em 1967 a empresa **Charter Consolidated plc** do Reino Unido adquire um grande volume de ações, tornando-se proprietária das Minas da Panasqueira.

Em 1973 forma-se a **Beralt Tin & Wolfran (Portugal) S.A.** após a aquisição pelo IAPME (empresa estatal) de 19,8% do capital da Charter Consolidated plc.

Desde 1974, a companhia acelerou a mecanização dos processos de produção da mina, de modo a reduzir ao máximo os custos laborais. Procedeu-se ainda à alteração do método de lavra, sendo substituído o tradicional “Long Wall” por um “Câmaras e Pilares” mais mecanizado.

Em 1977 iniciou-se a abertura do Poço de Santa Bárbara, rampa que permitiria a extração do minério desde o Nível 2 até à Lavaria da Barroca Grande por correia transportadora.

Em 1979 iniciou-se a exploração do Nível 2 da Mina, embora só em 1982 se tenha iniciado a extração pelo Poço de Santa Bárbara.

Em 1983 o preço do Volfrâmio começa a descer e a Charter Consolidated plc vende a sua percentagem de ações (80%) à **Minorco S. A.**

Durante a década de 80 o preço do Volfrâmio continua a descer e a Minorco S. A. decide armazenar o concentrado produzido, na expectativa de uma retoma do mercado. Esta decisão leva a sérios problemas de tesouraria.

Em 1992 iniciou-se a exploração do Nível 3 da Mina.

No início da década de 90 não se verifica qualquer retoma do mercado e após graves prejuízos a Minorco S. A. fecha a mina no final de 1993 e coloca as suas ações à venda.

Em Junho de 1994 a empresa **Avocet Mining PLC** listada na bolsa de Vancouver, adquire a totalidade das ações da Minorco (80%) e em Março de 1995 adquire as ações portuguesas da IAPME (20%).

A mina é reaberta em Janeiro de 1995.

Em 1996 foi desativada a instalação de concentração final do Rio e os seus equipamentos foram transferidos para a Lavaria da Barroca Grande.

Em Abril de 1998 entra em funcionamento o novo poço vertical de extração interior (Poço Eng.º Cláudio dos Reis), fazendo a extração de todo o minério e escombro entre o nível 3 e o nível 2.

Em 2003 a empresa **Primary Metals Inc.** adquire 100% do capital das Minas da Panasqueira.

Em 2005 As Minas da Panasqueira passam a ser propriedade da **Almonty Company** quando esta adquire 100% do capital da Companhia.

Durante o primeiro semestre de 2007 a empresa Japonesa **Sojitz Ventures Inc.** adquire 100% das ações da Companhia e esta muda a sua designação para **Sojitz Beralt Tin & Wolfram (Portugal) S. A.**

Em 2008 recuperou-se a antiga infraestrutura do sul da mina no Nível 2.

Em 2009 recuperou-se a antiga infraestrutura do sul da mina no Nível 1 e alargaram-se todos os acessos a esta.

Em 2010 retomaram-se os trabalhos de preparação e desmonte nos antigos níveis 1 e 2 e iniciou-se uma nova rampa de acesso ao antigo nível 0, concluída em 2011.

Ainda em 2010 foi recuperada a Chaminé Principal de Ventilação do Vale da Ermida e instalados novos ventiladores de 200 kW cada, que iniciaram a atividade em Julho de 2011.

Em 2011 é ampliada a capacidade de tratamento de águas da Mina da Salgueira, com a instalação de uma nova unidade de tratamento com capacidade para 500 m<sup>3</sup>/hora.

Em 2012 iniciaram-se os trabalhos de ampliação da Barragem de Lamas n.º 2 e foi instalada a nova correia de estéreis na escombreira, com uma extensão de 500 metros.

## 1.2 Processo produtivo

As Minas da Panasqueira encontram-se divididas em dois grandes sectores: o subterrâneo (Mina) e a instalação de tratamento de minérios e respetivas instalações de resíduos (Lavaria). Na figura 1, está demonstrado o processo produtivo de uma forma resumida.

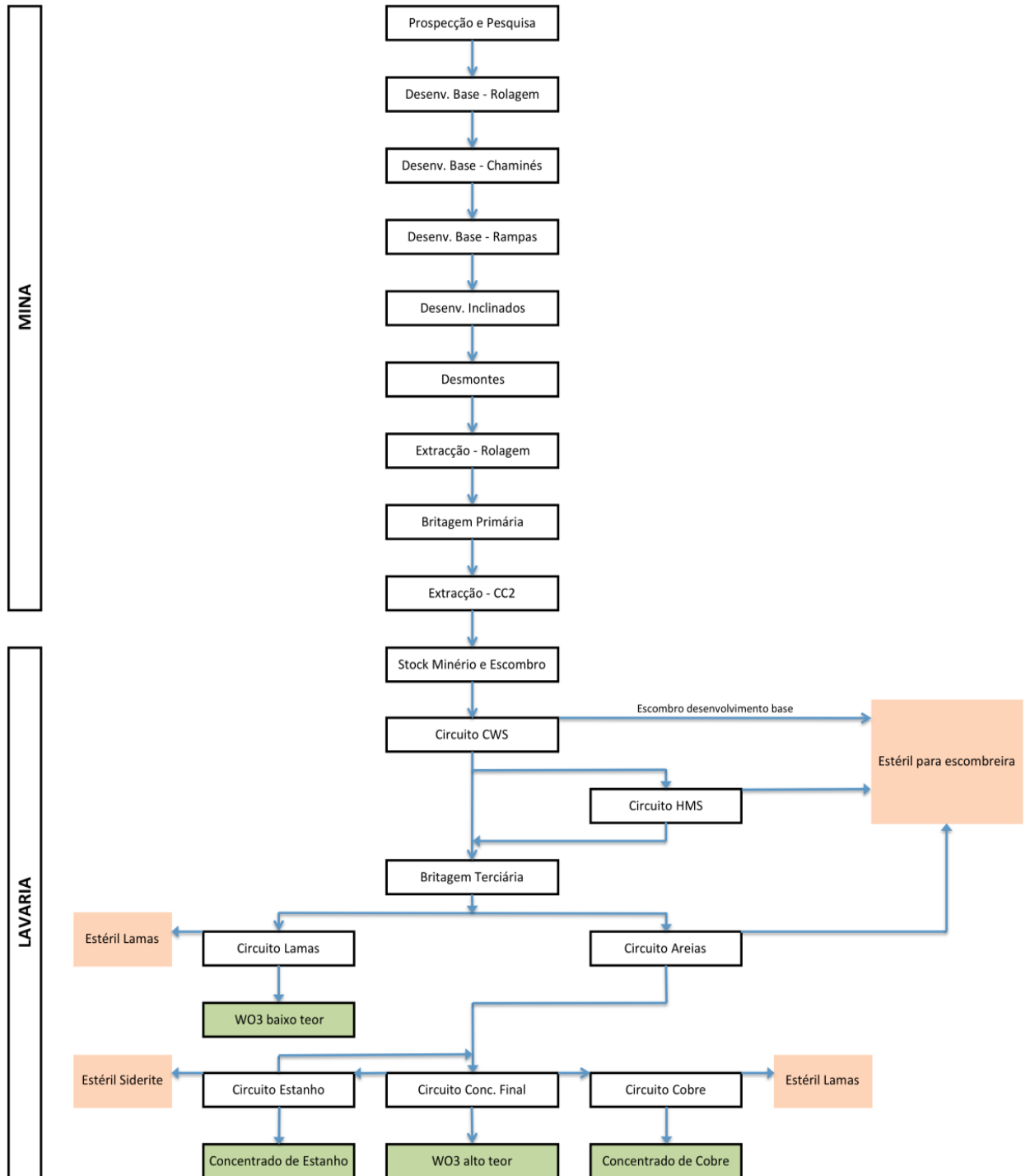


Figura 1.1- Esquema simplificado do processo produtivo.

O método de exploração utilizado é o método de câmaras e pilares mecanizado. Neste tipo de desmonte de abate controlado, existem várias fases, que poderão ser resumidas da seguinte forma:

- 1ª Fase: Abertura de inclinados;
- 2ª Fase: definição de pilares de 11 x 11 metros;
- 3ª Fase: corte dos pilares 11 x 11, definindo pilares de 3 x 11 metros;
- 4ª Fase: recorte dos pilares 3 x 11, definindo pilares de 3 x 3 metros;
- 5ª Fase: limpeza dos finos.

A **1ª fase** consiste na abertura de inclinados, a partir das intersecções de filões expostos nas rampas de ligação entre os principais níveis de exploração (galerias de rolagem ou extração), abrem-se galerias numa malha de 100 m por 100 m, ou 100 m por 50 m, com uma secção de 4,5 m de largura por 2,2 m de altura, seguindo o filão e a informação de sondagens na envolvente da escavação, com o objetivo de determinar o potencial desse filão em termos de teor. Esta escavação irá ligar as chaminés de extração localizadas ao longo das galerias de extração “Drives”, de forma a permitir a remoção, quer no avanço desta escavação, quer nas fases posteriores do desmonte. A medição dos teores nos filões expostos é realizada em contínuo durante esta fase de escavação, para avaliação do seu potencial para desmonte futuro.

Uma vez definido um bloco de 50 m por 100 m com a escavação referida acima e desde que o teor medido seja superior ao teor de corte, inicia-se a **2ª fase** do desmonte do recurso, com a escavação de galerias com uma secção de 4,5 m por 2,2 m, definindo pilares de 11 m por 11 m, rigorosamente sobrepostos a qualquer pilar definido num desmonte acima. Este processo repete-se até ser atingida a bordadura do desmonte, definida quer pela existência de filão, quer pelo seu teor. Durante toda esta fase, continua a ser realizada a medição de teores, para avaliação de reservas e definição de quais os pilares que serão desmontados numa fase posterior.

Definida a bordadura do desmonte e tendo em conta o teor atribuído a cada pilar, inicia-se em retirada da bordadura do desmonte para a entrada do mesmo, o corte dos pilares de 11 m por 11 m (**3ª fase**), com a escavação de galerias de secção idêntica à referida acima. Cada pilar de 11 m por 11 m é então substituído por dois pilares de 11 m por 3 m (Figura 1.2).

A **4ª fase** também é desenvolvida em retirada e consiste na escavação dos pilares definidos na fase anterior, resultando que cada pilar de 11 m por 3 m, fique reduzido a dois pilares de 3 m por 3 m, secção final de pilares para suporte do teto.

A última fase (**5ª fase**) de um desmonte consiste na limpeza em retirada com pequenas giratórias, do material mais fino deixado no piso do desmonte nas fases anteriores. Este minério é especialmente rico, devido à elevada densidade e friabilidade da volframite.

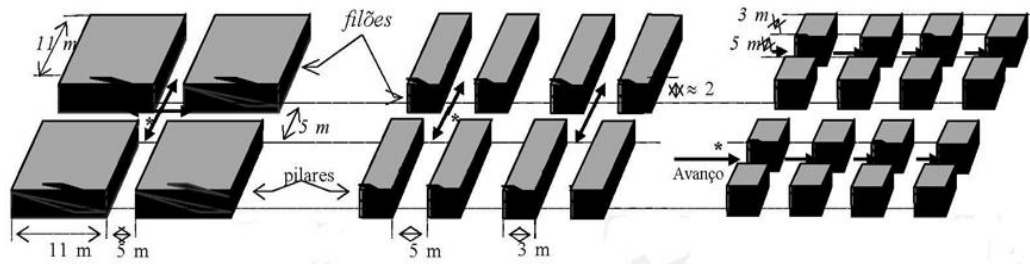


Figura 1.2- Método de desmonte, as três fases da definição de pilares.

Todo este tipo de desmonte permite uma recuperação do jazigo de aproximadamente 84%.

O minério e escombro produzido nas fases descritas anteriormente, é transportado das várias frentes de trabalho por LHD para as torvas (chaminés), para posterior remoção nas galerias de rolagem.

Todo o material desmontado, acima da galeria de base (rolagem) do nível 2 (L560), é transportado em vagão desde as chaminés até aos silos que alimentam a câmara de quebragem (L530). O material desmontado abaixo daquele nível, é também transportado na rolagem do nível 3 (L470) por vagão, desde as chaminés até ao poço vertical (Eng.º Cláudio dos Reis). Este faz o transporte vertical vagão a vagão, entre os níveis 3 e 2 (90 m). Posteriormente no nível 2, os vagões são levados com locomotivas desde o poço vertical até aos silos referidos acima (alimentação da câmara de quebragem). A alimentação da câmara de quebragem é feita por dois silos, um de minério e outro reservado para escombro. Aqui é efetuada a quebragem primária com um britador de maxilas Nordberg C100, que reduz o material proveniente das várias frentes de trabalho a uma granulometria inferior a 100 mm, de forma ao material poder ser transportado em correia transportadora até à superfície.

O poço de Santa Bárbara é efetivamente uma rampa com uma extensão de 1100 m, que liga o nível 530 (câmara de quebragem) à superfície. Neste existe uma correia transportadora (CC2), que transporta todo o material desmontado na mina, desde a câmara de quebragem até à superfície, onde é armazenado num de quatro silos existentes por baixo do escritório central. Estes constituem um volante entre o processo industrial em subterrâneo e o de superfície (tratamento de minérios) e separam as responsabilidades das duas direções de produção.

A **Lavaria** é o sector onde é realizado o tratamento de minérios. Fundamentalmente esta instalação destina-se à beneficiação do minério pela eliminação do material estéril presente.

Conforme exemplificado na figura 1 (diagrama resumido do processo produtivo), a instalação de tratamento de minérios é constituída por 7 circuitos principais: CWS, HMS, Areias, Lamas, Concentração Final, Cobre e Estanho.

O processo é maioritariamente gravítico, dada a densidade relativa dos produtos concentrados relativamente ao estéril e, numa pequena escala, utiliza-se também a flutuação e separação magnética.

No **CWS** procede-se à classificação e britagem secundária do material proveniente da mina, de forma a este poder alimentar os circuitos a jusante. O material com uma granulometria de 0,8 mm a 25 mm segue para o circuito do meio denso (HMS). As granulometrias 0 mm a 3 mm alimentam os circuitos de Areias e das Lamas.

O circuito **HMS** recebe a o material 0,8 mm a 25 mm do CWS e, utilizando uma polpa de ferro silício com uma densidade de 2,70, separa o material menos denso (estéril) do material mais denso (pré-concentrado). Os estéreis produzidos são enviados para a escombreira (parque de resíduos) por correia transportadora e *dumpers Volvo*. O pré-concentrado volta ao circuito do CWS, onde é classificado e moído para poder passar aos circuitos de Areias e Lamas.

No circuito **Areias**, a fração 0 mm a 3 mm proveniente do CWS é classificada num ciclone Mozley 10" e o underflow (+150  $\mu$ m) vai a uma classificadora dupla de rapetas, cuja fração grosseira constitui a alimentação deste circuito. A fração fina da classificadora de rapetas e o overflow do ciclone (- 150  $\mu$ m) constituem a alimentação do circuito de Lamas. A fração grosseira da classificadora de rapetas é classificada num Hydrosizer, definindo intervalos granulométricos para alimentação das mesas Hercules (0,5 a 3 mm) e Plat-O (-0,5 mm) deste circuito de areias. Os pré-concentrados produzidos nestas mesas seguem para o circuito de concentração final. Os mistos produzidos nestas mesas, são enviados para a classificadora dupla de rapetas referida acima. Os estéreis produzidos nestas mesas são enviados para a escombreira.

No circuito **Lamas**, é tratado todo o material com uma granulometria inferior a 150 micron. Este material começa por ser bombeado para uma bateria de cyclones Mozley 5", para ser retirada a fração não concentrável -10  $\mu$ m. Este *overflow* é enviado para o thickener de 50'. O *underflow* daqueles ciclones alimenta 4 mesas de concentração Bartles-Mozley. O pré-concentrado destas é apurado posteriormente em 4 mesas Plat-O e os estéreis são enviados para o thickener de 50'. Os mistos das mesas Plat-O alimentam uma mesa Duplex e os estéreis juntam-se aos das mesas Bartles e são enviados para o *thickener* de 50'.

O pré-concentrado da mesa Duplex junta-se ao pré-concentrado das mesas Plat-O e alimenta as 4 células de flutuação. O rejeitado da Duplex junta-se aos estéreis das Plat-O e vai também para o *thickener* de 50'.

O pré-concentrado das mesas Plat-O alimentam 4 células de flutuação onde se procura eliminar os sulfuretos. O flutuado destas células é enviado para o *thickener* de 50'. O afundado é apurado noutra mesa Duplex. Nesta, o rejeitado junta-se aos mistos das mesas Plat-O e o pré-concentrado é limpo em duas células de flutuação.

O afundado destas duas células de flutuação constitui o concentrado de baixo teor (low grade), enquanto o flutuado é enviado para o *thickener* de 50'.

Na **Concentração Final**, o pré-concentrado proveniente do circuito de areias é classificado e condicionado para ser apurado nas mesas James. Nestas, procede-se a uma flutuação dos sulfuretos com predominância da arsenopirite. Os estéreis produzidos nestas mesas têm uma quantidade apreciável de calcopirite, razão pela qual são enviados para o Circuito do Cobre.

O pré-concentrado produzido nas mesas James, de maior densidade, é constituído maioritariamente por volframite, cassiterite, siderite e pirite, sendo enviado para as estufas chinesas para secagem e posterior separação nas separadoras magnéticas de alta intensidade.

Depois de seco, o pré-concentrado é classificado num crivo em 3 lotes granulométricos +20#, +60# e -60#. Cada lote é enviado para um grupo de separadoras magnéticas de alta intensidade.

Aqui são apurados o ferro silício, a siderite e a volframite (concentrado de alto teor) e o produto não magnético com elevado teor de cassiterite, é enviado para o Circuito do Estanho.

No circuito do **Cobre**, os estéreis das mesas James provenientes da concentração final são desenlameados num classificador de rapetas e alimentam o moinho de bolas, onde é adicionada cal para correção do pH. O produto moído é classificado num ciclone Krebs, em que o *underflow* é reenviado para o moinho de bolas e o *overflow* é condicionado para alimentar uma bateria de sete células Denver. O concentrado das células Denver é encaminhado para um filtro de tambor Paxman, onde é seco para poder ser armazenado (concentrado de Cobre). Os estéreis nas células Denver são enviados para o *thickener* de 50'.

O material não magnético saído das separadoras magnéticas no circuito da concentração final, bem como a siderite aí apurada, constitui a alimentação do circuito do **Estanho**. Ambos os produtos são condicionados em sem-fins de forma a promover a flutuação em mesas James. O concentrado da mesa James, onde é flutuada a siderite, é enviado para as estufas chinesas da concentração final e o flutuado é enviado para os estéreis. Os mistos da mesa James que trata o produto -60# alimentam uma célula de flutuação em que o flutuado volta à mesa e o afundado vai para os estéreis.

Em todas as mesas James que tratam o produto não magnético (cassiterite), os estéreis são enviados para o circuito de lamas da Concentração Final e o concentrado é enviado para uma estufa chinesa, sendo posteriormente crivado e finalmente apurado nas separadoras magnéticas de alta intensidade, até ter as especificações para comercialização (3 a 5 passagens).

Existe ainda um pequeno sector de tratamento de águas residuais designado por **Estação de Tratamento de Água da Mina (ETAM)**, localizado na Salgueira.



### 1.3 Gestão dos Efluentes

A Estação de Tratamento de Água da Mina (ETAM) foi dimensionada para tratar no máximo 500 m<sup>3</sup>/h. As águas tratadas na ETAM são oriundas de três áreas (mina, lavaria e escombreciras).

As águas da mina provêm da superfície por infiltração e do processo produtivo, porque neste é utilizada uma grande quantidade de água durante a furação e na rega das frentes de trabalho. Estas águas são encaminhadas, nas galerias dos níveis superiores (L0, L1 e L2), por gravidade para a galeria que se encontra à cota 530 m no L2. À cota 530 localiza-se, também, a galeria principal de esgoto (denominada por galeria da Salgueira), que conduz por gravidade todas as águas provenientes do interior da mina. Para além, dos níveis já referidos, temos o nível 3. As águas deste nível inferior à galeria da Salgueira são bombeadas por uma instalação de bombagem para a galeria da Salgueira (figura 1.4). Esta instalação de bombagem encontra-se ligada a três tanques, que recebem a água que provem dos níveis superiores por gravidade e a água que é bombeada do L3. Estes tanques e a respetiva rampa de fundo, combinados têm uma capacidade estimada de 7000 m<sup>3</sup> (figura 1.3).



Figura 1.3 - Tanque de armazenamento de águas residuais da instalação de bombagem, no interior da mina.



Figura 1.4 - Estação de bombagem, no interior da mina.

A figura 1.5 apresenta a saída da galeria da salgueira e o canal que conduz a água proveniente da mina para o tanque de recepção (figura 1.6). Este tanque tem instalados três agitadores aos quais está associado um circuito de adição de cal.



Figura 1.5 - Saída da Galeria da Salgueira.

O canal e o tanque de recepção foram concebidos com o objetivo de converter iões relativamente solúveis, como o  $\text{Fe}^{2+}$  e o  $\text{Mn}^{2+}$ , nas respetivas formas oxidadas menos solúveis ( $\text{Fe}^{3+}$  e o  $\text{Mn}^{4+}$ ).



Figura 1.6 - Tanque de recepção.

Do tanque de recepção as águas são bombeadas para a instalação de tratamento, composta por quatro tanques com agitação mecânica nos quais é realizada a adição de floculante e cal. A adição de cal tem por objetivo incrementar o pH das águas ácidas e evitar uma possível descida do pH no momento em que os íons, como o  $\text{Fe}^{3+}$  e o  $\text{Mn}^{4+}$ , entre outros, precipitam sob a forma de hidróxidos. Os hidróxidos sólidos que são formados e se encontram em suspensão depositam-se no fundo do tanque, sendo bombeados para a barragem de lamas. Todo o sistema funciona em modo automático com a supervisão de um operador.



Figura 1.7 - Instalação de Tratamento de Águas da Mina.

## 2 IMPACTO DA INDÚSTRIA MINEIRA SOBRE OS RECURSOS AQUÍFEROS

A atividade mineira cria sempre alterações visíveis no meio físico circundante: a poeira, o rebaixamento do nível freático, as alterações topográficas, a desmatagem. Simultaneamente, a atividade mineira é também uma indústria de processo e tal como ela gera débitos enormes de subprodutos não utilizáveis, resíduos sólidos ou efluentes líquidos e gasosos. A ação ambiental destes produtos é, em muitos casos, enorme e não se esgota na vida útil da mina. Os resíduos sólidos podem ser, sob a ação dos agentes atmosféricos e da atividade microbiana, uma fonte permanente de geração, durante anos, ou dezenas de anos, de produtos nocivos.

Num projeto mineiro podemos distinguir vários tipos de impacto. No âmbito deste estudo é pertinente falar um pouco do impacto sobre as **águas**. Manifesta-se por uma contaminação química, que se reflete numa alteração da sua composição e por uma contaminação física resultante do arrastamento de finos. A primeira pode afetar tanto os cursos de água superficial como os aquíferos, enquanto a segunda apenas afeta a água superficial. No caso da mineração de carvões ou de minérios metálicos a contaminação química pode ser muito relevante, devido à oxidação da pirite produzindo ácido sulfúrico que por sua vez pode lixiviar alguns metais pesados. Além disso, formam-se precipitados amarelados a vermelhos de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  quando as águas ácidas encontram águas neutras das bacias hidrográficas. Estes precipitados cobrem os fundos e impedem o desenvolvimento de plantas aquáticas. A contaminação física por arrastamento de finos produz-se quando existe um lançamento de efluentes do tratamento em cursos de água. A contaminação por sólidos em suspensão afeta gravemente a população piscícola. A extração mineira a níveis inferiores ao nível freático originará, posteriormente, lâminas de água de grande extensão, com risco de depressão do aquífero por evaporação, de degradação da água por eutrofização e de contaminação química do aquífero (*Fiuza, 2014*).

A drenagem mineira ácida (DMA) caracteriza-se por apresentar um pH inferior a 5 e corresponde à situação mais comum. A formação da DMA relaciona-se com a presença de sulfuretos ( $\text{S}^{2-}$  e  $\text{S}_2^{2-}$ ), de enxofre (S) ou de tiossais ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) em contacto com a água e com o oxigénio atmosférico (condições oxidantes). As águas ácidas resultam da oxidação da pirite ( $\text{FeS}_2$ ), normalmente catalisada por bactérias. Outros sulfuretos como a blenda ( $\text{ZnS}$ ), a galena ( $\text{PbS}$ ), a calcopirite ( $\text{CuFeS}_2$ ), a pirrotite ( $\text{Fe}_7\text{S}_8$ ) e a arsenopirite ( $\text{FeAsS}$ ), podem também contribuir para o fenómeno de formação de águas ácidas. Geralmente, os efluentes ácidos apresentam elevadas concentrações em Fe, Mn e Al, e nos casos mais extremos, noutros metais pesados e elementos tóxicos (*Roque, 2009*).

## 2.1 Sistemas passivos de tratamento da drenagem ácida

Desde 1978 que se estudam a nível laboratorial e à escala piloto várias alternativas para o tratamento passivo das soluções originadas por drenagem ácida a partir de resíduos mineiros. Estes tratamentos têm com principal função permitir que as reações químicas e biológicas que ocorrem naturalmente participem no tratamento das soluções num ambiente controlado nas imediações da fonte e não no corpo de água recetor.

O tratamento passivo oferece conceptualmente uma série de vantagens relativamente a outros sistemas convencionais de tratamento ativo. Praticamente elimina-se a adição de reagentes químicos e o consumo de energia inerente aos processos ativos. Ao mesmo tempo, os custos operatórios e a manutenção dos sistemas passivos são consideravelmente inferiores ao custo dos sistemas ativos.

A primeira tecnologia passiva envolvia a utilização de lagoas *Sphagnum* naturais que melhoravam a qualidade da água gerada na Drenagem Mineira Ácida (DMA) sem provocar outros impactos ambientais no ecossistema. Apesar de esta conceção ter algumas limitações originou o desenvolvimento de outras tecnologias passivas que não seguem o paradigma da lagoa natural. Projetar um sistema passivo de tratamento para DMA exige a compreensão da química da geração dos drenados, conhecimento das técnicas disponíveis e experimentação. A amostragem analítica dos drenados é extremamente importante na seleção das tecnologias de tratamento apropriadas.

De seguida, apresentam-se as várias tecnologias de tratamento da drenagem ácida mineira:

- Lagoas Aeróbias;
- Lagoas Anaeróbias;
- Bio-reabilitação;
- Sistemas Produtores de Alcalinidade;
- Canais Abertos com Calcário;
- Poços de Desvio;
- Drenos Calcários Anóxicos;
- Reatores de Fluxo Vertical;
- Lagoas Calcárias;
- Calcário Granulado.

### 2.1.1 Lagoas Aeróbias

Uma lagoa aeróbia consiste numa larga superfície de água com movimento superficial na horizontal. A lagoa pode ser plantada com espécies vegetais aquáticas. Neste sistema, os metais precipitam através de reações de oxidação formando óxidos e hidróxidos. Este processo é mais eficiente quando o pH é superior a 5,5. O arejamento anterior à lagoa, através de

cascatas e quedas, aumenta a eficiência do processo de oxidação e portanto do processo de precipitação. As concentrações em ferro são eficientemente reduzidas neste sistema, mas o pH diminui como consequência das reações de oxidação. O  $\text{Fe}^{2+}$  existente em solução é oxidado e depositado na forma de  $\text{FeOOH}$ . A remoção do ferro varia entre 3300 e 6600 mg/dia por  $\text{m}^2$  de área da lagoa. Quando as águas são nitidamente alcalinas e o ferro não constitui um problema, as lagoas aeróbias também removem o Mn, mas as áreas necessárias são muito mais elevadas (Brodie et al, 1993).

### 2.1.2 Lagoas Anaeróbias (ou com composto)

Estas lagoas consistem numa área elevada com uma camada inferior de substrato orgânico. Geralmente usam-se compostos produzidos a partir de fungos, contendo 10% de carbonato de cálcio. Em geral, uma lagoa anaeróbia tem 30 a 60 cm de substrato orgânico e será plantada com vegetação aquática. Esta ajuda a estabilizar o substrato e fornece matéria orgânica adicional para perpetuar as reações de redução dos sulfatos.

As lagoas anaeróbias são utilizadas para tratar DMA provenientes de minas em atividade de modo a cumprir com as condições de descarga. Estas são concebidas para tratar efluentes que contêm oxigénio dissolvido,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  ou uma acidez inferior a 300mg/L (Fiuza, 2014)..

### 2.1.3 Bio-reabilitação

A bio-reabilitação das águas consiste na utilização de microrganismos que têm a função de acelerar as reações de oxidação dos metais e provocar a precipitação dos hidróxidos metálicos. Também existem microrganismos que promovem a redução dos metais e participam na formação e precipitação de sulfuretos metálicos. Estes microrganismos são muito usados em lagoas anaeróbias (Fiuza, 2014).

### 2.1.4 Canais Abertos com Calcário

Os canais abertos com calcário podem ser construídos usando dois métodos diferentes. Um método consiste em construir um rego de calcário e a água contaminada da DMA é recebida por esse rego. O outro método consiste em colocar fragmentos de calcário diretamente na corrente contaminada. A dissolução do calcário aumenta a alcalinidade da água e aumenta o pH. O revestimento do calcário por  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  e pelo  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  produzido pela neutralização reduzem a geração da alcalinidade, o que implica grandes quantidades de calcário para garantir o sucesso a longo prazo (Fiuza, 2014).

### 2.1.5 Poços de Desvio

A água acídica é transportada por uma tubagem para um “poço” que contém calcário fragmentado. A força hidráulica proveniente do transporte em tubo provoca uma agitação turbulenta do calcário fragmentado numa granulometria relativamente fina, evitando o seu revestimento. Estes poços de desvio necessitam de ser carregados com frequência para fornecer calcário limpo que garanta um tratamento contínuo (Fiuza, 2014).

### 2.1.6 Drenos Calcários Anóxicos

Um dreno calcário anóxico é um leito enterrado de calcário construído de forma a interceptar os escoamentos mineiros subterrâneos e prevenir o seu contacto com o oxigénio atmosférico. Evita o contacto da água com o oxigénio, previne a oxidação dos metais e o revestimento dos calcários. O processo de dissolução do calcário gera alcalinidade. Este método pode ser usado como pré-tratamento destinado a aumentar a alcalinidade e o pH antes da água entrar numa lagoa aeróbia. Neste processo usam-se, normalmente, tempos de retenção de 14 a 15 horas (Fiuza, 2014).

### 2.1.7 Reatores de Fluxo Vertical

Um reator de fluxo vertical consiste numa célula de tratamento constituído por uma base de calcário e com uma camada de substrato orgânico. A água flui verticalmente através do composto e do calcário e é recolhida e descarregada através de um sistema de tubagens. Estes sistemas aumentam a alcalinidade pela dissolução do calcário e pela redução bacteriana dos sulfatos. Geralmente, estes sistemas são usados depois de uma bacia de decantação ou de uma lagoa aeróbia, onde os metais são oxidados e precipitados. Para produzir a alcalinidade necessária é essencial um tempo de retenção 12 a 15 horas (Zipper et al, 2001).

### 2.1.8 Lagoas Calcárias

São lagoas construídas na zona de derrame de drenados ácidos ou em pontos de descarga da água subterrânea. A lagoa é dimensionada e projetada para reter água durante 1 a 2 dias, e para conter o derrame e o calcário debaixo de água. Estas lagoas são recomendadas para águas com baixas concentrações em oxigénio dissolvido e que não contenham  $Fe^{3+}$  ou  $Al^{3+}$ .

### 2.1.9 Calcário Granulado

A distribuição de calcário fragmentado a uma granulometria na classe das areias nas correntes de água ácida permite que estes fragmentos sejam transportados pela corrente e redistribuídos, neutralizando a corrente ácida. O movimento provocado pela corrente evita o

revestimento do calcário por partículas de precipitado de ferro, garantindo a existência de superfícies de calcário disponíveis para a reação.

## 2.2 Sistemas ativos de tratamento da drenagem ácida

Os sistemas ativos de tratamento as águas são processadas com o objetivo de aumentar o pH, neutralizar o ácido e precipitar os metais pesados em solução. São processos eficientes, mas podem apresentar um custo elevado, quando se considera o equipamento necessário, os reagentes e a mão-de-obra. Por outro lado o tratamento químico pode ser um processo lento, moroso e mesmo de duração indeterminada. Se os problemas com DMA ocorrerem durante a fase de produção, ou durante ou após a fase de reclamação é necessário desenvolver um plano de tratamento dos efluentes gerados. O tratamento inclui a neutralização da acidez e a precipitação dos iões metálicos de modo a que os efluentes satisfaçam as normas de descarga.

A seleção da tecnologia a instalar requer um conhecimento prévio de vários parâmetros: os débitos dos efluentes gerados, o pH, os sólidos totais suspensos, a acidez/alcalinidade na forma de  $\text{CaCO}_3$ , as concentrações em Fe e em Mn, os débitos do curso de água recetor, a disponibilidade de potência elétrica, a distância entre o local onde os reagentes são adicionados ao local em que as águas entram numa bacia de decantação e ainda o volume e a configuração da bacia de decantação. Após análise de todas as variáveis o operador pode estudar a economicidade de vários métodos possíveis de tratamento com diversos reagentes. A maior parte dos sistemas químicos ativos consistem ou numa tubagem de entrada, ou numa vala (rego), ou ainda numa bacia de armazenagem com arejamento quando os débitos são muito elevados, um tanque de armazenamento ou silo para armazenar o reagente químico, um sistema de controlo da reação química programada, uma bacia de decantação para receber os metais precipitados, e um ponto de descarga, tal como representado na figura 2.1. É no último ponto de descarga que se faz a monitorização do efluente (*Fiuza, 2014*).



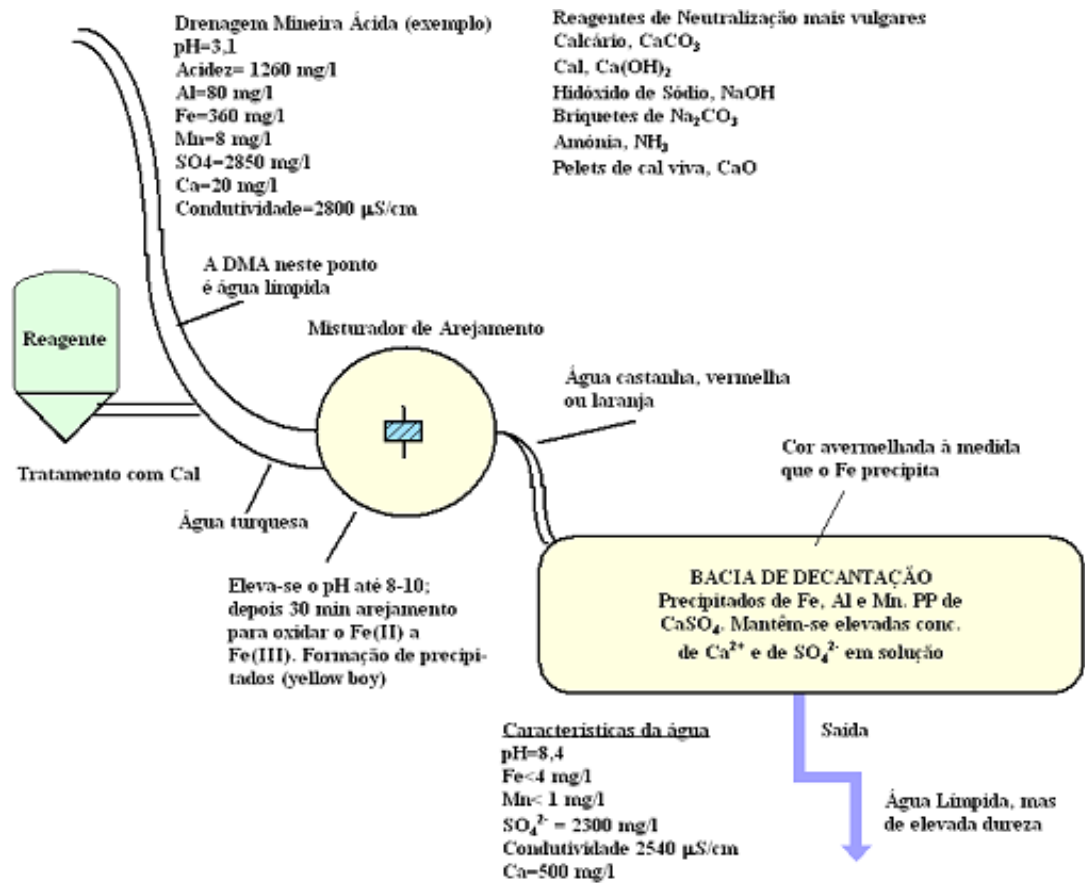


Figura 2.1 - Exemplo de um sistema ativo de tratamento de uma DMA (Fúza, 2014).

### 2.2.1 Arejamento e Oxidação

O arejamento tem como finalidade introduzir ar na água, uma vez que o oxigénio dissolvido na água através do ar permite oxidar os metais em solução, originando uma oxidação e, se o pH for baixo, uma precipitação.

Existem vários tipos de arejadores. O arejamento mecânico introduz o oxigénio na água através de lâminas rotativas colocadas debaixo de água. A turbulência criada pelo arejador dispersa as bolhas de ar e mantém os flocos de ferro em suspensão. O oxigénio é dissolvido na água e pode reagir com o ferro ferroso e outros compostos existentes em solução. Os arejadores mecânicos são os mais utilizados, encontram-se quase sempre nas instalações de tratamento com cal hidratada onde se tratam elevados débitos de efluentes. Os arejadores em linha utilizam bocais de *spray* de elevada velocidade para melhorar o contacto do ar com a água. Os sistemas de arejamento simples utilizam a gravidade para originar, através de quedas de água ou cascatas criadas num canal aberto, o arejamento das soluções. A eficiência do arejamento em oxidar o Fe<sup>2+</sup> depende do pH, porque a reação de oxidação inorgânica é lenta a pH inferiores a 5. Portanto, a oxidação é normalmente combinada com a adição de uma base para neutralizar o pH. Nos casos em que os efluentes são alcalinos o arejamento é suficiente.

## 2.2.2 Reagentes

Os reagentes mais utilizados no tratamento dos efluentes mineiros são os seguintes (tabela 2.1). Nesta tabela, o fator de conversão representa o consumo específico do reagente em ton/ton se este for sólido, ou em m<sup>3</sup>/ton se este for líquido. A eficiência da neutralização refere-se à eficiência relativa do reagente na neutralização da acidez contida no efluente.

Tabela 2.1 - Reagentes mais utilizados no tratamento de efluentes mineiros.

Nome Comercial	Fórmula Química	Fator de Conversão	Eficiência da Neutralização
Calcário (Carbonato de sódio)	CaCO <sub>3</sub>	1,00	50%
Cal Hidratada (Hidróxido de Sódio)	Ca(OH) <sub>2</sub>	0,74	95%
Cal Viva (Óxido de Cálcio)	CaO	0,56	90%
Carbonato de sódio	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,06	60%
Soda Cáustica, sólida (Hidróxido de Sódio)	NaOH	0,80	100%
Soda Cáustica, 20% (Hidróxido de Sódio)	NaOH	2,97	100%
Soda Cáustica, 50% (Hidróxido de Sódio)	NaOH	0,97	100%
Amoníaco	NH <sub>3</sub>	0,34	100%

## 2.2.3 Floculantes e Coagulantes

Os floculantes e os coagulantes aumentam a velocidade de sedimentação das partículas. São muito utilizados quando o arejamento e/ou o tempo de residência nas bacias de decantação são insuficientes para que exista uma precipitação metálica completa. Os coagulantes reduzem as forças eletrostáticas de repulsão entre as superfícies minerais, e portanto promovem a agregação de partículas de menor calibre em agregados de maior calibre. A floculação agrega as partículas ligando-as a moléculas químicas de elevada dimensão.

## 2.2.4 Oxidantes

A oxidação ocorre durante o arejamento. Por vezes este processo não é suficiente para que ocorra a precipitação dos metais, o que leva à utilização de oxidantes para aumentar a oxidação e a sua consequente precipitação de hidróxidos metálicos, reduzindo o volume dos flocos metálicos.

No tratamento de DMA são muito utilizados os oxidantes hipoclorito, peróxido de hidrogénio e permanganato de potássio, pois estes promovem oxidações muito eficientes.

### 2.2.5 Tempo de Residência nas Bacias e Geração de Flocos

Depois do tratamento químico, a água tratada flui para bacias de sedimentação de modo que os metais existentes em solução possam precipitar. Os metais da DMA precipitam na forma de estruturas soltas e abertas de pequenos grãos, e denominam-se flocos. Todos os reagentes que mencionámos utilizados no tratamento da DMA originam a formação de lamas ou flocos de hidróxidos metálicos. A água tem de ter um tempo de residência suficiente na bacia de decantação para que as partículas de precipitados sedimentem. O tempo de residência depende da área e do volume da bacia.

Ackman (1982) fez uma investigação sobre as características físicas e químicas dos flocos e conclui que a natureza do floco dependia da natureza do efluente, do reagente utilizado na neutralização e do dispositivo de mecânico de mistura e/ou de arejamento utilizado durante o tratamento. A propriedade física mais importante é a sedimentabilidade, que inclui quer a velocidade de sedimentação, quer o volume final do floco. Akman descobriu que o hidróxido de cálcio e o carbonato de sódio produzem flocos granulares e densos, enquanto o hidróxido de sódio e a amónia geram flocos mais gelatinosos e dispersos. A composição química dos flocos são oxi-hidróxidos hidratados ferrosos e férricos, gesso, óxidos de alumínio hidratados, carbonato e hidrogenocarbonato de cálcio e quantidades residuais de sílica, fosfatos, cobre e zinco.

Payette et al. (1991) descobriu que as DMA neutralizadas pelo hidróxido de cálcio resultavam na formação de gesso cristalino, além de vários hidróxidos metálicos amorfos. Os flocos são essencialmente amorfos 1 h após a sua formação, mas existem cristais após as 24 horas. Numa série de experiências Brown et al. (2002) verificou que:

- Produzem-se tantos mais flocos quanto maior for o aumento do pH provocado pelos reagentes químicos;
- A quantidade de flocos produzidos como função da quantidade de reagente adicionado (chamada “eficiência”) permaneceu constante dentro de toda a gama de pH para o  $\text{Ca(OH)}_2$ , NaOH e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . A amónia torna-se menos eficiente a elevado pH;
- A quantidade de carbonato de sódio requerida para elevar o pH para valores iguais ou superiores a 7,5 era maior do que para qualquer outro reagente.

## 3. MÉTODOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

A Licença Ambiental da Mina da Panasqueira impõem a monitorização do meio recetor e da descarga da EtAM. Estabelece também que a descarga da ETAM deve ser realizada por um laboratório externo, e esta permite que a monitorização do meio recetor seja feita pelo laboratório interno da empresa. Nas tabelas 3.1 e 3.2 identificam-se os métodos de análise usados nos laboratórios para análise dos vários parâmetros.

Tabela 3.1 - Métodos usados no laboratório interno da SBTW.

Parâmetro	Método Usado
pH	Potenciometria
Cu (mg/l); Zn (mg/l); Fe (mg/l); Mn (mg/l); As (mg/l); Pb (mg/l)	Espectrofotometria de Absorção Atômica

Tabela 3.2 - Métodos usados no laboratório externo para a determinação dos parâmetros no ponto de descarga da ETAM (ponto de monitorização EH1).

Parâmetro	Método Usado	Limite de Quantificação
H	SMEWW 4500 - H+ B	—
SST (mg/l) (oblig.)	SMEWW 2540 D	10 mg/l
CBO5 (mg/l)	PT-MET-27 (2011-05-31)	10 mg/l
CQO (mg/l)	PT-MET-32 (2010-07-18) (Baseado SMEWW 5220 B)	10 mg/l
N total (mg/l)	PT-MET-70 (2011-05-31)	0,23 mg/l
P total (mg/l)	SMEWW 4500 - P B, H	1 mg/l
Cu (mg/l) (oblig.)	PT-MET-26 (2013-05-16)	0.1 mg/l
Fe (mg/l) (oblig.)	PT-MET-26 (2013-05-16)	0.1 mg/l
Mn (mg/l)	PT-MET-26 (2013-05-16)	0.1 mg/l
As (mg/l) (oblig.)	W-METAXDG1	0.005 mg/l
Pb (mg/l) (oblig.)	PT-MET-26 (2013-05-16)	0.05 mg/l

## 4 ESTUDO DA ETAM

Neste capítulo, apresentam-se os valores do efluente bruto antes de entrar na instalação de tratamento de águas, ou seja, os resultados das análises realizadas às águas à saída da galeria da salgueira (efluente bruto). De seguida, apresenta-se uma análise aos dados do efluente tratado à saída da ETAM, com o objetivo de estudar a evolução dos vários parâmetros ao longo do tempo e comparar com os valores para os quais a instalação fora projetada, ou seja, cumprimento dos valores limite de descarga estabelecidos pela licença ambiental. A monitorização é realizada com uma periodicidade mensal, sempre que possível, feita pelos dois laboratórios nos mesmos dias. É importante referir que o nosso laboratório determina os metais dissolvidos, enquanto o laboratório externo determina os metais totais. Este estudo abrange os valores obtidos de Janeiro de 2014 até Junho 2015.

Tabela 4.1 - Valores limite de exposição para os parâmetros monitorizados.

Parâmetro	Valore Limite de Exposição (VLE)
pH	6-9
SST (mg/l) (oblig. <sup>1</sup> )	60
CBO5 (mg/l)	40
CQO (mg/l)	150
N total (mg/l)	15
P total (mg/l)	10
Cu (mg/l) (oblig.)	1
Fe (mg/l) (oblig.)	2
Mn (mg/l)	2
As (mg/l) (oblig.)	1
Pb (mg/l) (oblig.)	1

<sup>1</sup> VLE de cumprimento obrigatório estabelecido pela Licença Ambiental LA nº 347/2009.

## 4.1 Valores dos parâmetros do efluente bruto

Nas figuras 4.1 a 4.6 representa-se o pH e as concentrações de Cu, Zn, Fe, Mn e As, respetivamente, na vala de água à saída da galeria da salgueira ao longo do período de estudo. Uma vez que esta vala serve de canal de condução das águas provenientes do interior da mina para a ETAM, para este estudo vamos considerar estas águas como o nosso efluente bruto. Não são apresentados os resultados da monitorização do Chumbo (Pb) porque este apresenta valores inferiores ao limite de quantificação. Com base na análise da figura 4.1 podemos constatar que as águas provenientes do interior da mina têm um pH médio de 4.33, valor característico das águas mineiras. Apesar da dispersão de valores, é possível notar que as concentrações dos metais aumenta nos meses quentes, o que corresponde aos meses de caudal mais baixo. O As apresenta um pico no mês de março de 2015. No entanto, é um valor baixo quando comparado com o VLE estabelecido.

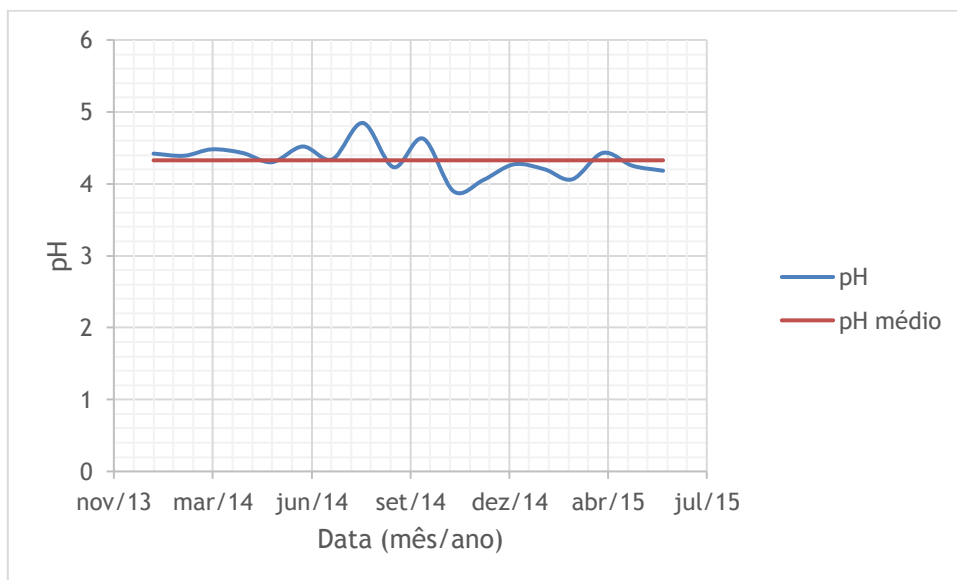


Figura 4.1 - Evolução do pH no efluente bruto ao longo do tempo.

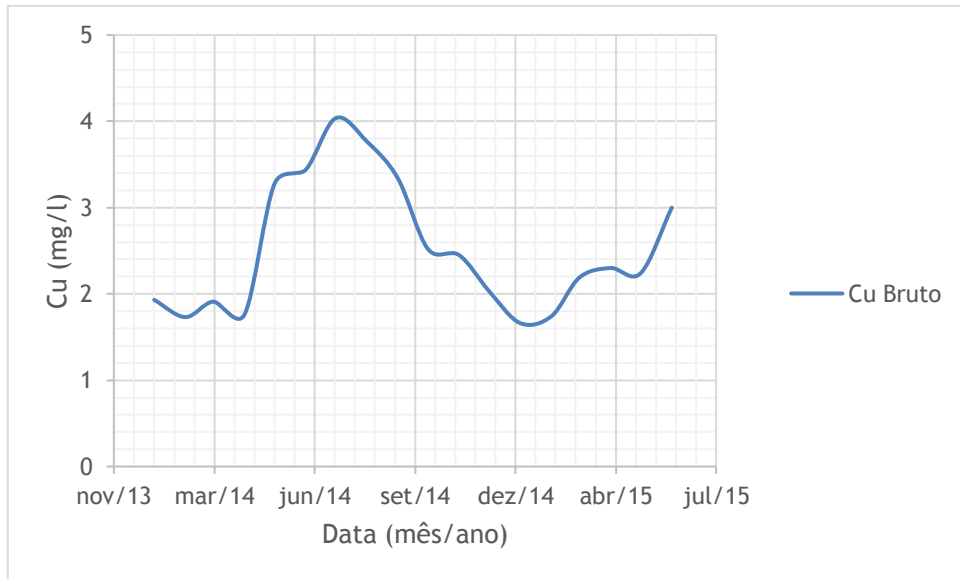


Figura 4.2 - Evolução do Cu no efluente bruto ao longo do tempo.

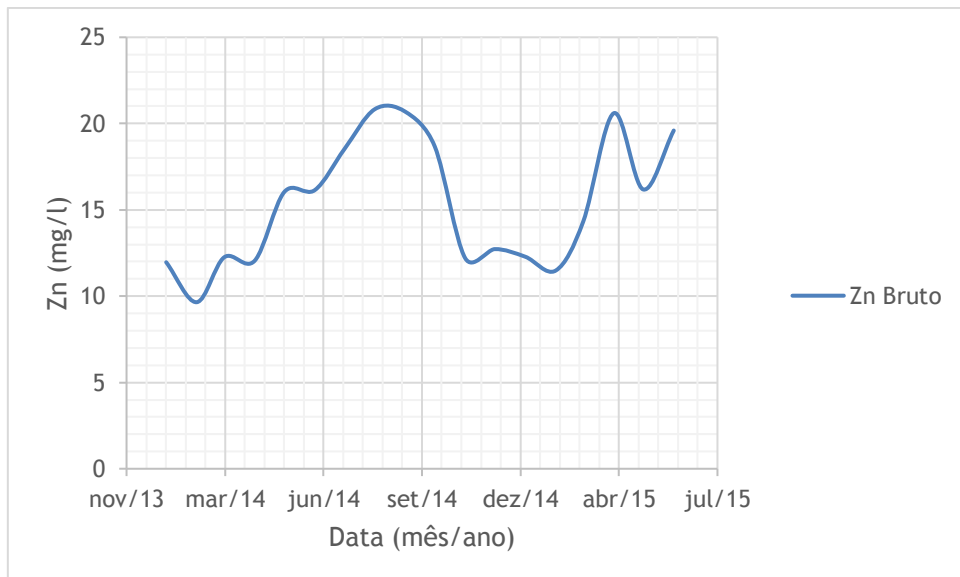


Figura 4.3 - Evolução do Zn no efluente bruto ao longo do tempo.

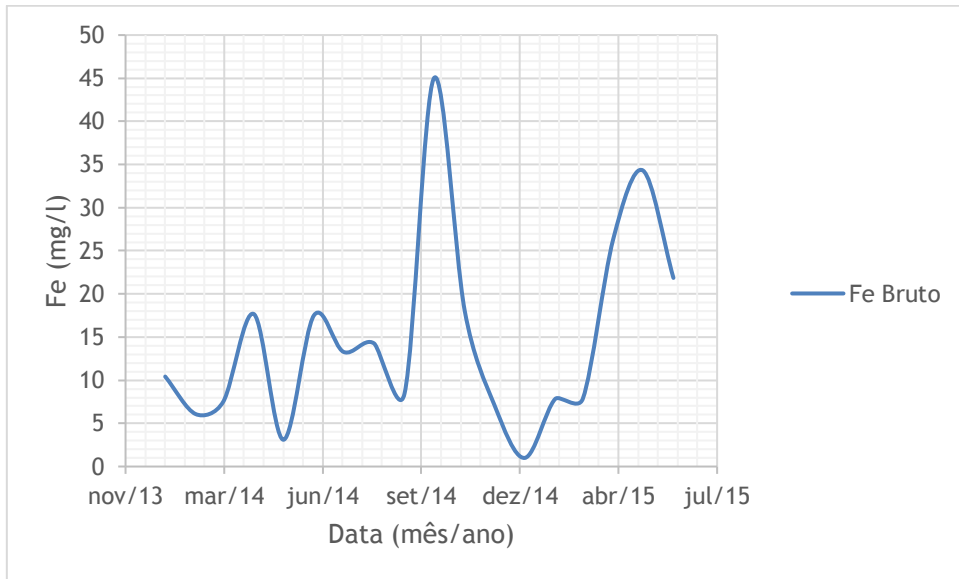


Figura 4.4 - Evolução do Fe no efluente bruto ao longo do tempo.

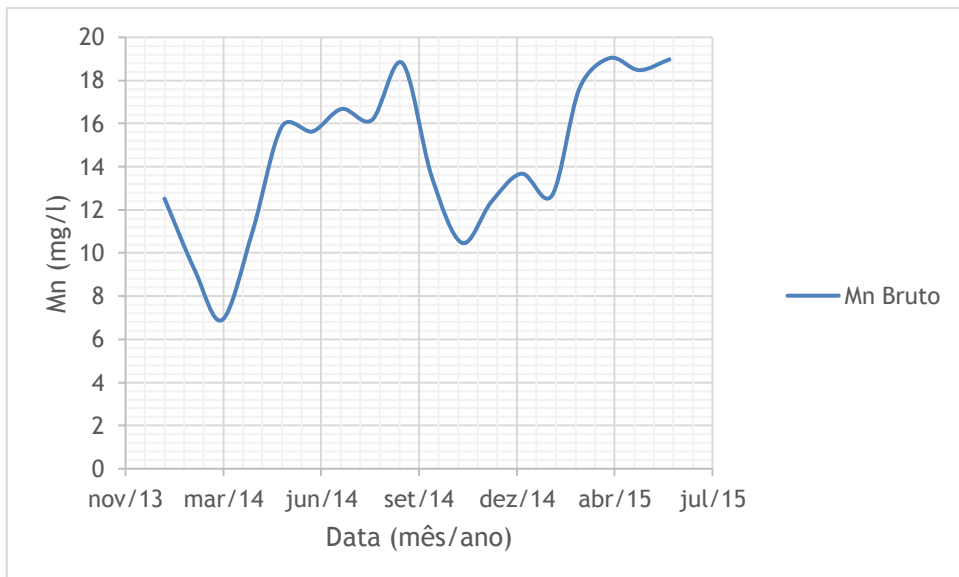


Figura 4.5 - Evolução do Mn no efluente bruto ao longo do tempo.



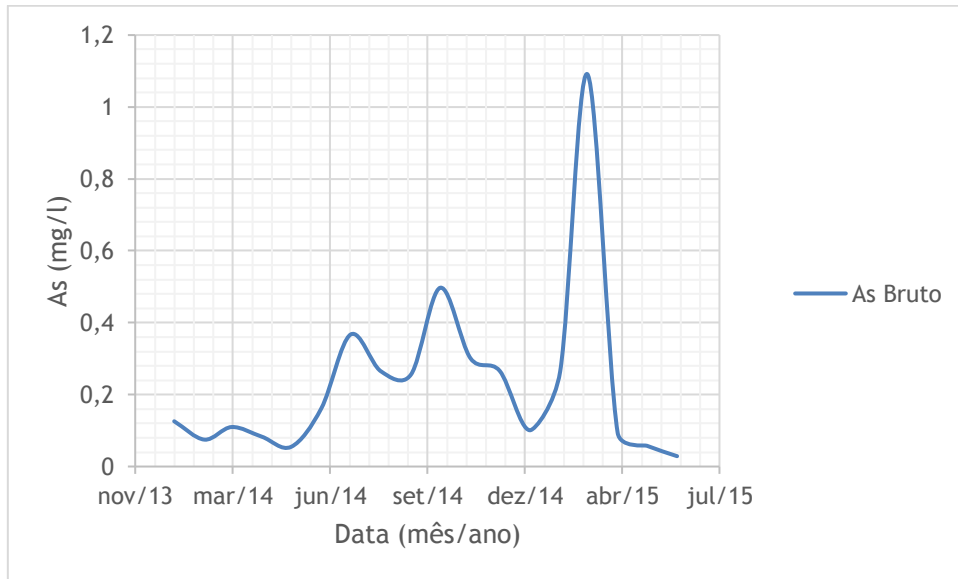


Figura 4.6 - Evolução do As no efluente bruto ao longo do tempo.

## 4.2 Valores do efluente tratado pela ETAM face os VLE em vigor

Nas figuras 4.7 a 4.9 temos a evolução das concentrações à saída da ETAM (no ponto EH1) de CBO<sub>5</sub>, CQO e SST, respetivamente, ao longo do tempo face aos valores limite de emissão. Podemos verificar que estes parâmetros são todos inferiores ao VLE estabelecidos nos referenciais legais em vigor.

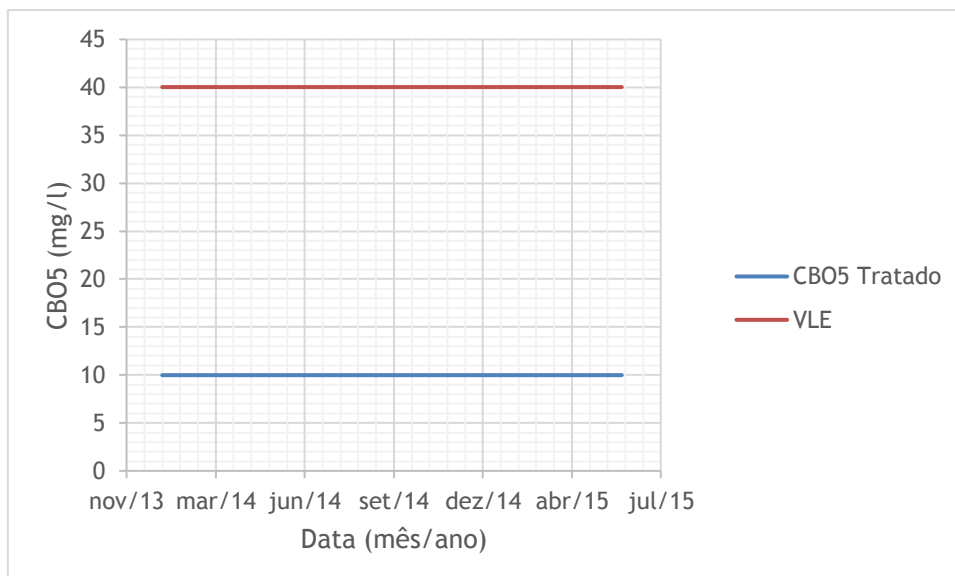


Figura 4.7 - Evolução do CBO<sub>5</sub> no efluente tratado ao longo do tempo face o VLE.

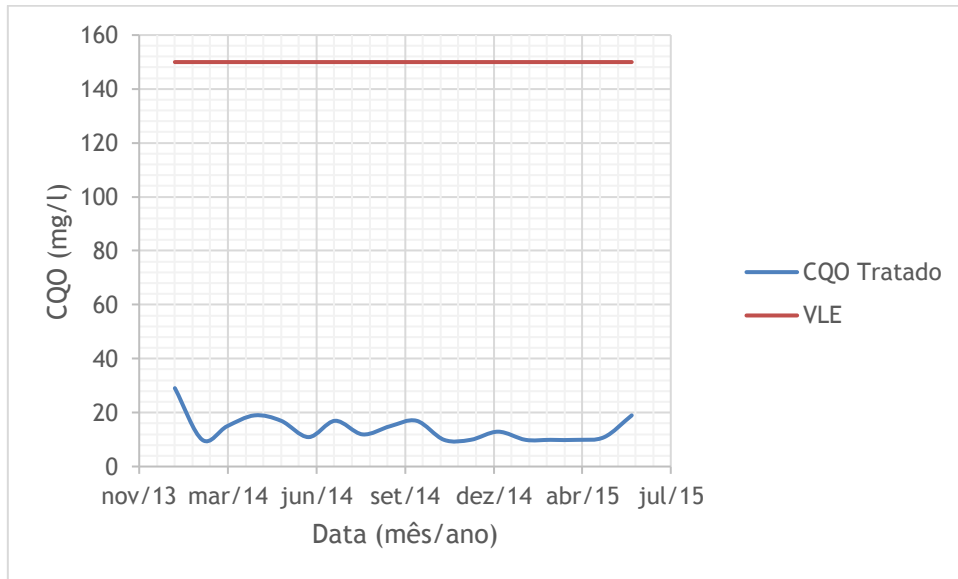


Figura 4.8 - Evolução do CQO no efluente tratado ao longo do tempo face o VLE.

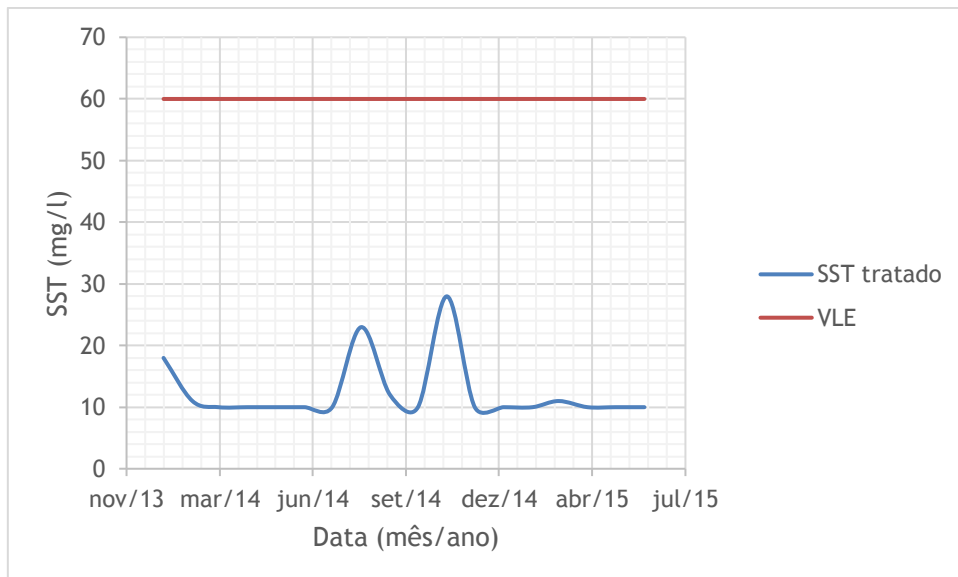


Figura 4.9 - Evolução dos SST no efluente tratado ao longo do tempo face o VLE.

É recomendável que o pH na descarga da ETAM esteja compreendido entre 6 e 9. No entanto, para que a remoção dos metais seja eficiente é necessário um pH entre 8 e 10.

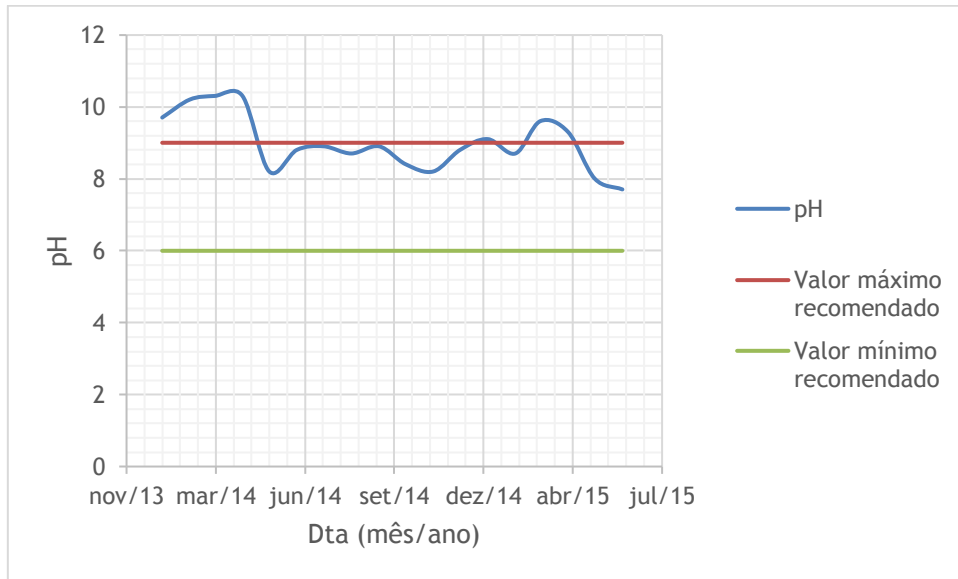


Figura 4.10 - Evolução do pH no efluente tratado ao longo do tempo face aos valores mínimo e máximo recomendado.

À exceção do manganês, Mn todos os metais analisados na descarga da ETAM apresentam uma concentração inferior ao VLE estabelecido. Este parâmetro não é de cumprimento obrigatório. No entanto, faz-se um esforço para ajustar a adição de cal de forma a aumentar o pH que subsequentemente diminui a concentração de Mn. Não são apresentados os resultados da monitorização do Chumbo e para o Fósforo porque estes parâmetros apresentam valores inferiores ao limite de quantificação.

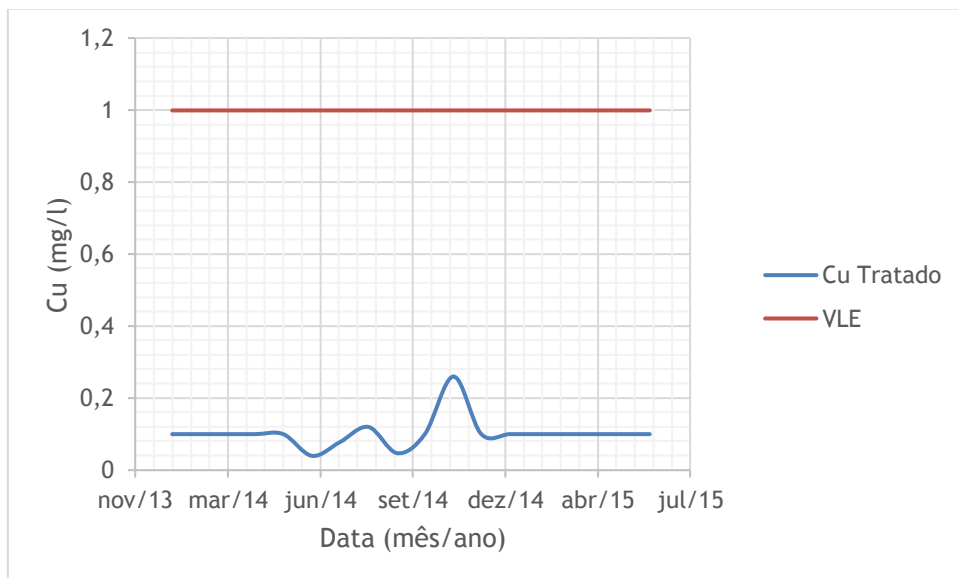


Figura 4.11 - Evolução do Cu no efluente tratado ao longo do tempo face o VLE.

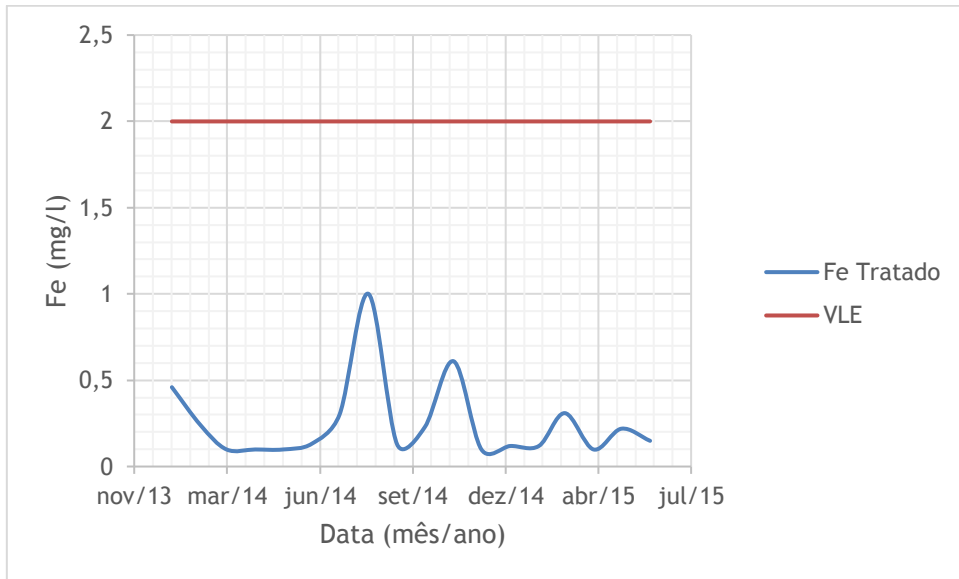


Figura 4.12 - Evolução do Fe no efluente tratado ao longo do tempo face o VLE.

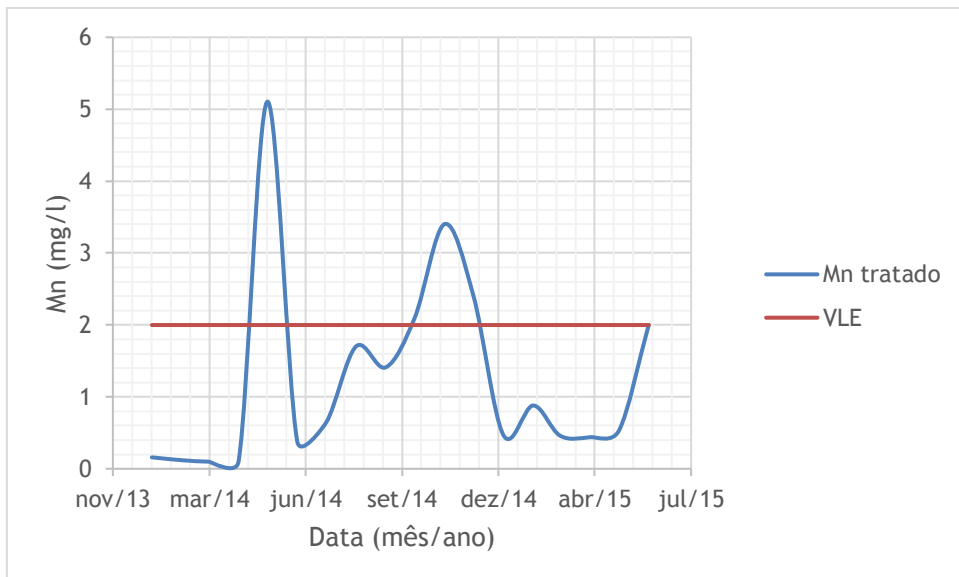


Figura 4.13 - Evolução do Mn no efluente tratado ao longo do tempo face o VLE.

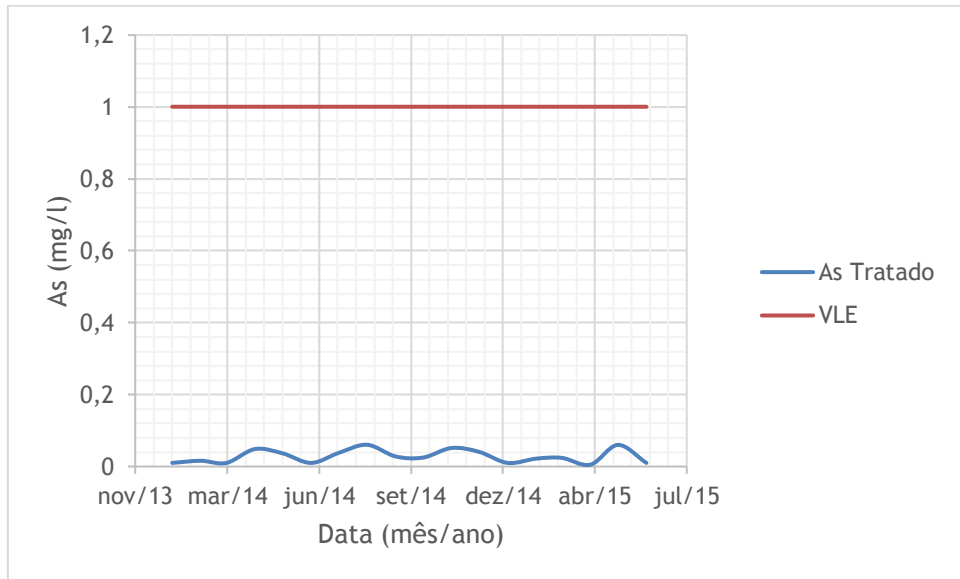


Figura 4.14 - Evolução do As no efluente tratado ao longo do tempo face o VLE.

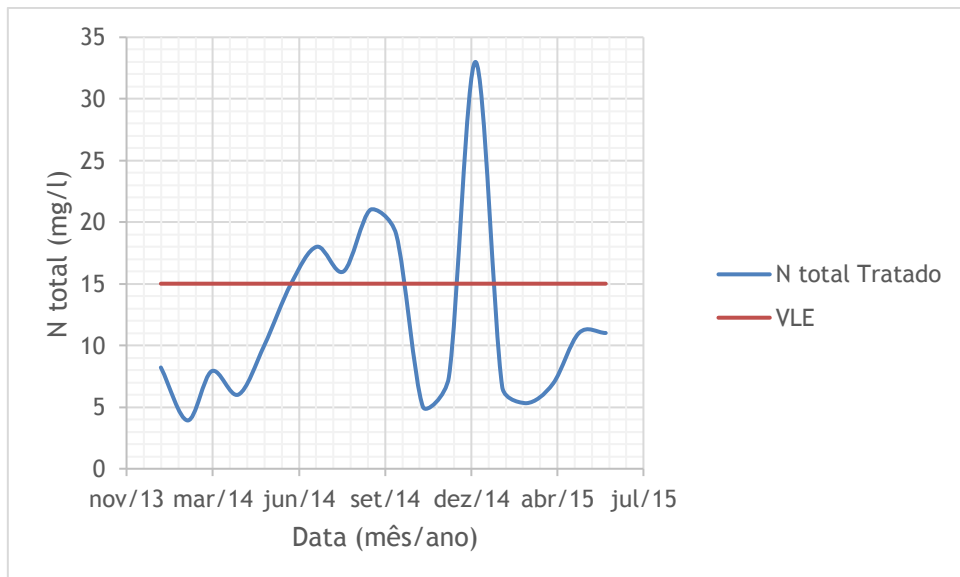


Figura 4.15 - Evolução do N total no efluente tratado ao longo do tempo face o VLE.

## 5 CONCLUSÕES

Os problemas associados aos efluentes mineiros constituem um problema que surge desde o início da exploração até cessar a atividade.

As águas provenientes do interior da mina caracterizam-se por baixos valores de pH (geralmente inferiores a 5) e elevada carga em metais pesados.

A acidez e as elevadas concentrações de Fe, Cu, Zn, Mn e de metalóides, tal como o As são, são devido às paragéneses minerais associadas aos minérios explorados. A dispersão de valores das concentrações destes metais nas águas provenientes do interior da mina é influenciado pelas características das rochas e filões em exploração. Pois essas águas são oriundas da furação da rocha (que é feita com água), da rega das frentes e da percolação do exterior para o interior da mina.

A ETAM da Mina da Panasqueira foi concebida aplicando as técnicas de um sistema ativo de tratamento de águas/drenagens ácidas com adição de cal e floculante. Para que ocorra a precipitação de todos os metais, sob a forma de hidróxidos, requer pH muito elevados (elevados consumos de cal). Geralmente, precisamos ter um pH entre 8 e 10 para a instalação ter capacidade para remover o Mn pois para remover este elemento é necessário ter um pH mais alto (próximo de 10). A análise dos vários elementos à saída da ETAM permite verificar que todos os elementos se encontram em concentrações abaixo do VLE estabelecido, à exceção do Mn que por ser necessário um pH muito elevado nem sempre é possível a sua remoção.

Os sistemas de tratamento passivo aplicáveis aos problemas da acidez e dos teores em Fe não se revelam muito eficazes para a remoção de outros elementos, como o Cu, o Zn, o Mn, o As, e os sulfatos, embora, a sua presença possa ser atenuada. Para se conseguir uma taxa de remoção semelhante, seria necessário conceber sistemas com dimensões demasiado excessivas, tornadas estas soluções despropositadas.

# Parte II

---

## Estudo Laboratorial

---

Este trabalho tem como principal objetivo determinar os potenciais a partir dos quais se dá a redução, sobre um cátodo de aço, dos íons Fe, Cu, Mn e Zn presentes numa amostra de água, da Mina da Panasqueira. Este estudo, também tem o objetivo de verificar se é possível remover todos os íons dissolvidos, em simultâneo, nas águas mineiras por um sistema de eletrodeposição e as condições mais favoráveis para cumprir esse objetivo.

Sendo a água um bem essencial, todas as ações que minimizem a contaminação deste recurso natural assumem uma enorme importância.

## 1.1. Eletrodeposição

Nos dias de hoje a eletrolise é um dos processos de tratamento de águas residuais industriais, para a remoção, através da eletrodeposição, dos íons metálicos dissolvidos na água, por fenómenos elétricos que ocorrem na superfície dos elétrodos. A deposição dos íons metálicos dissolvidos dá-se por reações redox, ou seja, por semi-reações de redução que ocorrem no cátodo, correndo em simultâneo outras semi-reações de oxidação no ânodo. A eletrodeposição é realizada através da imersão de elétrodos de um material condutor num eletrólito, ocorrendo a migração dos íons quando é aplicada uma diferença de potencial.

É necessário aplicar uma diferença de potencial superior ao potencial zero, ou seja, ao potencial dado pela soma da diferença de potencial entre os dois elétrodos e pela queda de potencial correspondente à corrente que atravessa o eletrólito.

Pela aplicação das Leis de Faraday é possível prever a quantidade de eletricidade necessária para se obter determinada quantidade de substância, e o tempo durante o qual se realiza a eletrólise, supondo que não há processos paralelos. Na prática podem ocorrer reações secundárias que alteram os resultados obtidos, nomeadamente devido à possibilidade da água ser oxidada ou reduzida, podendo ocorrer em simultâneo a libertação de oxigénio (ânodo) e/ou hidrogénio (cátodo). Na tabela 1.1, apresentam-se os potenciais normais de redução de diversos elementos à temperatura de 25 °C.



Tabela 1.1 - Potenciais normais de redução para alguns metais e o hidrogénio (Fonte <http://www.colegioweb.com.br/> )

Potencial de redução ( $E_{red}^0$ )	Estado reduzido	Estado oxidado	Potencial de oxidação ( $E_{oxid}^0$ )
-3,04	Li	$Li^+ + e^-$	+3,04
-2,92	K	$K^+ + e^-$	+2,92
-2,90	Ba	$Ba^{2+} + 2e^-$	+2,90
-2,89	Sr	$Sr^{2+} + 2e^-$	+2,89
-2,87	Ca	$Ca^{2+} + 2e^-$	+2,87
-2,71	Na	$Na^+ + e^-$	+2,71
-2,37	Mg	$Mg^{2+} + 2e^-$	+2,37
-1,66	Al	$Al^{3+} + 3e^-$	+1,66
-1,18	Mn	$Mn^{2+} + 2e^-$	+1,18
-0,83	$H_2 + 2(OH)^-$	$2 H_2O + 2e^-$	+0,83
-0,76	Zn	$Zn^{2+} + 2e^-$	+0,76
-0,74	Cr	$Cr^{3+} + 3e^-$	+0,74
-0,48	$S^{2-}$	$S + 2e^-$	+0,48
-0,44	Fe	$Fe^{2+} + 2e^-$	+0,44
-0,28	Co	$Co^{2+} + 2e^-$	+0,28
-0,23	Ni	$Ni^{2+} + 2e^-$	+0,23
-0,13	Pb	$Pb^{2+} + 2e^-$	+0,13
0,00	$H_2$	$2H^+ + 2e^-$	0,00
+0,15	$Cu^+$	$Cu^{2+} + e^-$	-0,15
+0,34	Cu	$Cu^{2+} + 2e^-$	-0,34
+0,40	$2(OH)^-$	$H_2O + 1/2 O_2 + 2e^-$	-0,40
+0,52	Cu	$Cu^+ + e^-$	-0,52
+0,54	$2I^-$	$I_2 + 2e^-$	-0,54
+0,77	$Fe^{2+}$	$Fe^{3+} + e^-$	-0,77
+0,80	Ag	$Ag^+ + e^-$	-0,80
+0,85	Hg	$Hg^{2+} + 2e^-$	-0,85
+1,09	$2 Br^-$	$Br_2 + 2e^-$	-1,09
+1,23	$H_2O$	$2H^+ + 1/2 O_2 + 2e^-$	-1,23
+1,36	$2 Cl^-$	$Cl_2 + 2e^-$	-1,36
+2,87	$2 F^-$	$F_2 + 2e^-$	-2,87

ORDEM CRESCENTE DE AÇÃO OXIDANTE

ORDEM CRESCENTE DE AÇÃO REDUTORA

Para se poder garantir que ocorre uma eletrodeposição contínua de um metal é necessário aplicar uma diferença de potencial superior à tensão de deposição,  $E_d$ , desse metal. A tensão de deposição, à temperatura de 25°C, é dada pela Equação de Nernst simplificada (Eq. 1):

$$E_d = E_o + \frac{0,059}{n} \log[M^{n+}] \quad (1)$$

Onde  $E_o$  é o potencial de redução padrão (V) e  $n$  o nº de eletrões transferidos na semi-reação de redução.

## 1.2. Diagramas de Pourbaix

Os diagramas de Pourbaix, desenvolvidos por Marcel Pourbaix, relacionam o potencial de um dado metal com o pH da solução aquosa em contacto, permitindo assim prever a tendência para a corrosão do metal nesse meio. Este tipo de representação permite englobar num único diagrama todos os estados de oxidação-redução referentes a todas as formas oxidadas e reduzidas que um mesmo elemento químico pode formar com um dado reagente em função do potencial de eléctrodo e do pH.

As linhas retas representam as condições de equilíbrio entre duas formas, podendo este equilíbrio ser do tipo ácido-base ou do tipo oxidação-redução. Estas linhas delimitam zonas de estabilidade de cada tipo de formas, sendo uma das particularidades mais importantes destes diagramas.

Na Figura 1.1, apresenta-se o diagrama de Pourbaix do sistema cobre-água.

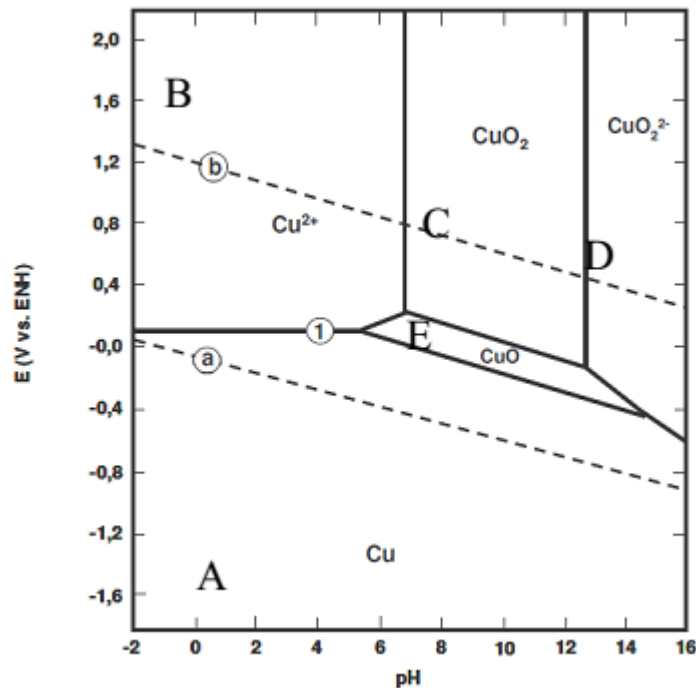


Figura 1.1 - Diagrama de Pourbaix para o sistema cobre-água (Pourbaix, 1963)

Da observação do diagrama anterior podemos identificar várias regiões (A a E), às quais corresponde uma maior estabilidade termodinâmica para um determinado composto metálico. A região A corresponde assim à situação na qual o composto mais estável é o cobre (Cu), para a região B o composto mais estável é o íon  $\text{Cu}^{2+}$ , para a região C o  $\text{CuO}_2$ . Podem-se caracterizar as várias áreas de acordo com a espécie predominante por (Pourbaix, 1963):

- **Zona de imunidade:** zona onde as reações não são termodinamicamente possíveis. Nesta zona não ocorre corrosão visto que o material apresenta um comportamento inerte, ou seja, tende a manter-se na sua forma metálica (Cu). (A)
- **Zona de corrosão:** zonas onde é possível ocorrerem reações com conseqüente destruição metálica. Nestas zonas as formas mais estáveis são as iônicas ( $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{CuO}_2^{2-}$ ). (B e D)
- **Zona de passivação:** Zonas onde é possível ocorrerem reações que levam a formação de óxidos (ou hidróxidos) metálicos, estáveis e com função protetora ( $\text{CuO}$  e  $\text{CuO}_2$ ). Nestas zonas a corrosão metálica é quase inexistente devido á formação de películas de óxidos protetores. (C e E)

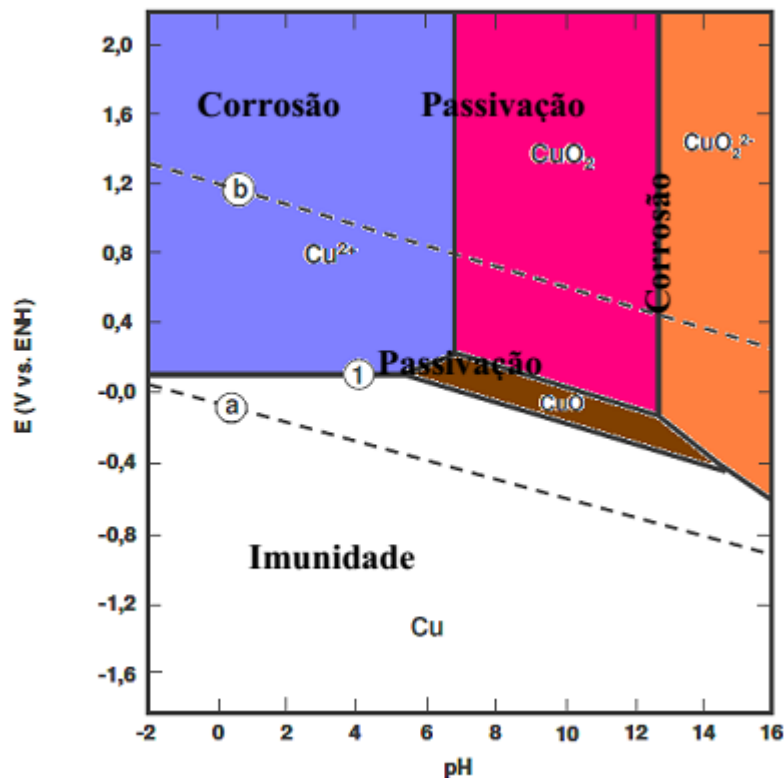
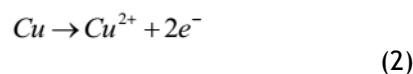


Figura 1.2 - Diagrama de Pourbaix para o cobre com identificação de zonas de corrosão, passivação e imunidade (adaptado de Pourbaix, 1963).

As linhas que delimitam as várias regiões de estabilidade traduzem os equilíbrios químicos e eletroquímicos que podem existir entre o metal e o eletrólito. Para o diagrama do cobre, figura 1.1, a reta 1 define a fronteira entre as espécies Cu e  $\text{Cu}^{2+}$ , correspondente ao equilíbrio eletroquímico entre essas duas espécies, traduzido na seguinte semi-equação:



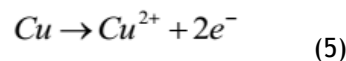
Para a obtenção do potencial eletroquímico associado a esta reacção, recorreremos à equação de Nernst: **tens que numerar todas as equações**

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = \frac{E^0}{0.337} + \frac{0.0592}{2} \log \frac{Cu^{2+}}{Cu}$$

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = 0.337 + 0.0296 \cdot \log(Cu^{2+})$$

(3) e (4)

Assim, se tivermos uma concentração de iões de  $Cu^{2+}$  inferior a 1M o cobre será dissolvido até que o equilíbrio seja atingido novamente:



Esta evolução não é mais do que a corrosão do metal.

Da análise do diagrama da figura 1, verificamos que para um pH=10 o metal se encontra recoberto por uma película de filme passivo de  $(CuO_2)$  ocorrendo a sua dissolução para valores de pH inferiores a 6.5. Deste modo poderemos ter uma das seguintes situações:

- Reacções eletroquímicas que não envolvem  $H^+$  - originam linhas horizontais;
- Reacções eletroquímicas que envolvem  $H^+$  - originam linhas oblíquas;
- Reacções químicas - originam linhas verticais.

Os diagramas de Pourbaix possibilitam definir zonas de imunidade, de corrosão e de passivação permitindo a avaliação do comportamento do metal em contacto com o meio agressivo.

Para o caso do cobre, o metal não está sujeito à corrosão quando se encontra na zona de imunidade, ou nas zonas de passivação. Para valores de pH e valores de potencial que se encontrem fora destas zonas estará suscetível a ocorrer corrosão.

As retas correspondentes ao equilíbrio das equações anteriores, estão representadas no diagrama pelas retas a e b respetivamente. A direção oblíqua destas retas deve-se ao facto de envolverem a presença de iões  $H^+$ . Na região entre estas 2 linhas a solução aquosa é estável, enquanto abaixo da linha a se verifica a libertação de  $H_2$  e acima da linha b se verifica a libertação de  $O_2$ . No caso do cobre a reta que traduz o processo catódico típico nas soluções desarejadas (reta a) apresenta um potencial inferior ao da linha 1, isto é,  $E_{Cu^{2+}/Cu} > E_{2H^+/H_2}$ . Mas se a solução agressiva for oxigenada, o cobre irá corroer na gama de pH ácidos. Assim, a reta b situa-se acima do potencial de equilíbrio  $Cu^{2+}/Cu$ .

Os diagramas de Pourbaix assumem uma grande importância em aplicações de engenharia, nomeadamente, ao nível da seleção de materiais ou escolha do par metal/meio agressivo. No entanto, apresentam algumas limitações e não permitem explicar todos os fenómenos químicos e eletroquímicos que ocorrem na interface metal-meio.

## 2. TÉCNICAS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Nesta secção pretende-se fazer uma descrição sumária das características da amostra de água que se pretende estudar. Faz-se referência aos reagentes, equipamentos e métodos usados durante o presente trabalho.

### 2.1 Amostragem e caracterização das águas residuais da Mina

A amostra de água, utilizada para a realização deste trabalho, foi recolhida nos tanques de retenção de águas residuais anexos à estação de bombagem da mina. Todas as águas provenientes do processo produtivo e de percolação (mais evidente em meses de maior pluviosidade) são encaminhadas para a estação de bombagem. De seguida, estas águas seguem pela galeria da salgueira, que serve de canal de transporte das águas residuais do interior da mina para a ETAM. Na tabela 2.1, estão apresentadas as principais características das águas residuais provenientes do interior da mina.

Tabela 2.1 - Características das águas provenientes do interior da mina, sem qualquer tratamento.

Parâmetro	Valore médio
pH	4,33
Condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	1800
Zn (mg/l)	15,34
Cu (mg/l)	2,52
Fe (mg/l)	14,88
Mn (mg/l)	14,42
As (mg/l)	0,23
Pb (mg/l)	<0,1

## 2.2 Reagentes e equipamento

Na realização dos ensaios de recuperação de metais foram usados os reagentes e os equipamentos enumerados nas tabelas 2.2 e 2.3.

Tabela 2.2 - Reagentes utilizados na parte experimental.

Nome	Marca	Segurança
Tin Standard Solution (Sn=1,000+-0.002g/L AA)	Panreac (313180.1208)	Glass/PG: 8/III
Copper Standard Solution (Cu=1,000+-0.002g/L AA)	Panreac (313178.1208)	Glass/PG: 8/III
Iron Standard for AAS (Fe Sn=1,000+-0.002g/L AA)	Fluka Analytical (16596-250)	Não definido
Zinc Standard Solution (Zn=1,000+-0.002g/L AA)	_____	Não definido
Ácido Nítrico (HNO <sub>3</sub> ), 65 % (v/v)	Panreac (133255.1612)	Corrosivo R: 35 S: 2, 23, 26, 27
Ácido Clorídrico (HCl), 37 % (v/v)	VWR - BDH Prolabo (20252.290)	R: 34-37 S: 26-45

Tabela 2.3 - Equipamentos utilizados na parte experimental.

Nome	Marca	Modelo
Espectrofotômetro de Absorção Atômica	Philips	PYE UNICAM SP9
Potenciostato-galvanostato	VoltaLab	PGZ 301
Conduvímetro	METTLER TOLEDO	Seven Easy
Medidor de Ph	Hanna Instruments	HI 931400
Placas de agitação/aquecimento	P Selecta	Agimatic-N

## 2.3 Ensaio de Redução Catódica

Os ensaios de redução catódica foram realizados numa célula convencional de 3 elétrodos: um cátodo de aço inox, de 10 cm<sup>2</sup>, um ânodo de BDD, de 10 cm<sup>2</sup>, e um eletrodo de referência de Ag/AgCl, KCl<sub>sat</sub>. Os ensaios decorreram em modo potencioestático, sendo o potencial entre o eletrodo de referência e o cátodo estabelecido através de um potenciostat/galvanostat, VoltaLab brand, model PGN 301. Foram realizados ensaios a potenciais de que variaram entre -500 mV e -2500 mV. O volume de amostra usado em cada

ensaio foi de 200 mL e a duração dos ensaios foi de 6 h. Foram recolhidas amostras às 3 e às 6 h de ensaio.

## 2.4 Método de análise

A espectrofotometria de absorção atômica de chama foi o método de análise usado para monitorizar os metais nas amostras de água. Para a determinação do teor total de metais, é necessário solubilizar os elementos a analisar. Assim, o procedimento analítico utilizado para a determinação dos metais na amostra, antes e após o tratamento eletroquímico, compreende duas fases distintas, primeiro faz-se a digestão da amostra e depois a análise instrumental por espectroscopia de absorção atômica (EAA).

Antes da realização de análises de absorção atômica de chama, as amostras foram submetidas a um ataque/tratamento, ou seja é feita uma digestão ácida da amostra com recurso a uma mistura de HNO<sub>3</sub>-HCl. No presente trabalho, foi efetuada a otimização deste método tendo como base o procedimento 3030F descrito no *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (Eaton et al., 2005)*.

O método de digestão consistiu na dissolução da amostra. Assim, transferiu-se, para um copo, um volume de 10 mL de amostra e adicionou-se 3 mL de ácido nítrico concentrado. Colocou-se o copo numa placa de aquecimento para promover a redução de volume, até cerca de 5 mL, tomando precaução para não deixar a amostra ferver. Posteriormente, deixou-se arrefecer a solução, e, seguidamente, lavaram-se as paredes do copo com água millipore e adicionou-se 5mL de ácido nítrico concentrado. Colocaram-se reguladores de ebulição, tapou-se o copo com um vidro de relógio e colocou-se de novo a aquecer para permitir que ocorresse refluxo da amostra (durante 30 minutos). Deixou-se arrefecer, de seguida, adicionou-se 10 mL de uma solução ácido clorídrico (HCl concentrado diluído 2 vezes) e realizou-se de novo refluxo (durante de 15 min). Por fim procedeu-se à filtração da solução e lavagem com água millipore, para um balão de 100 mL.

Todo o material utilizado nas análises foi previamente limpo e lavado com ácido nítrico antes da sua utilização. Realizaram-se dois ensaios em branco para cada série de ensaios para controlo da qualidade dos reagentes e do material que se utilizou.

A segunda fase deste trabalho consistiu na análise das amostras por espectroscopia de absorção atômica. Deste modo, foram medidas absorvências das amostras de água, que sofreram previamente a digestão ácida, de forma a monitorizar os metais Fe, Cu, Mn e Zn, usando a EAA com chama de ar/acetileno.

Para determinar a concentração total de metais por EAA com chama, usou-se o método de padrões externos para traçar a curva de calibração. Os padrões foram previamente preparados por diluição, a partir de soluções comerciais de 1000 mg/L, com adição de ácido nítrico 0,01 M. Na tabela 2.4, identificam-se os intervalos de concentração das soluções padrão preparadas para cada elemento.

Tabela 2.4 - Intervalos de concentração das soluções padrão.

Elemento	Intervalo de concentração (mg/L)
Ferro (Fe)	1,0 - 15,0
Cobre (Cu)	1,0 - 15,0
Manganês (Mn)	1,0 - 15,0
Zinco (Zn)	0,1 - 2,5



# 3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

## TRATAMENTO E DICUSSÃO

Nesta secção, apresentam-se os resultados experimentais, tratamento e discussão dos mesmos, referentes aos ensaios de eletrodeposição dos metais Fe, Cu, Mn e Zn, a partir da amostra de água recolhida na Mina da Panasqueira, sob várias condições experimentais.

Em todos os ensaios foram retiradas amostras de 10 mL de solução, com intervalos de 3 h, para posterior análise e determinação de concentração dos iões presentes na solução, usando o método de espectroscopia de absorção atómica.

### 3.1 Determinação do ião Ferro

Prepararam-se soluções padrão no intervalo de linearidade para esta técnica e característico de cada metal, neste caso o ferro. Na tabela 3.1 apresentam-se os resultados obtidos por absorção atómica para as soluções padrão de ferro, e a respetiva curva de calibração está representada na figura 3.1.

Tabela 3.1 - Valores de absorvência, obtidos por absorção atómica, para as soluções de ferro.

Padrão	[Fe] / mg.L <sup>-1</sup>	Absorvência /UA
0	0	0
1	1	0,014
2	2,5	0,038
3	5	0,076
4	7,5	0,110
5	10	0,147
6	15	0,210

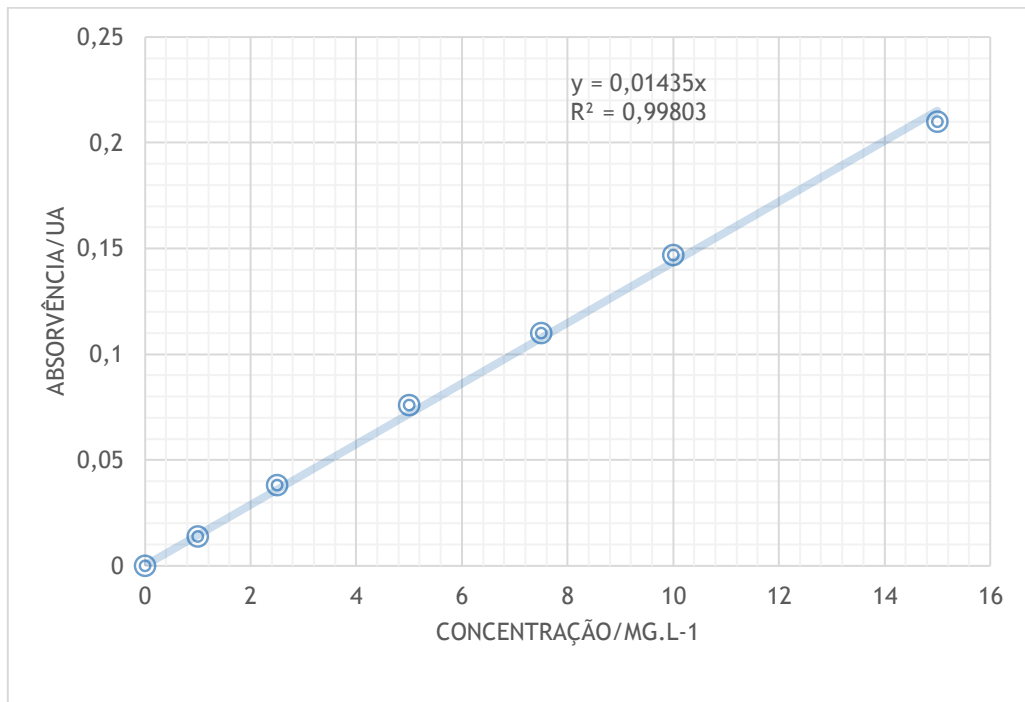


Figura 3.1 - Reta de calibração referente a soluções padrão de íon ferro, obtida por medidas de absorção atômica.

A partir da equação da reta obtida e da leitura das absorvências das amostras retiradas ao longo dos ensaios de eletrodeposição aos vários potenciais aplicados, procedeu-se à determinação da concentração de cada elemento presente na amostra. Procedeu-se à diluição das amostras de modo a que os valores de absorvências se encontrassem dentro do intervalo de linearidade da curva de calibração do metal. A partir desses valores determinou-se o rendimento da remoção do metal, usando a equação 3.1. Os resultados são apresentados respetivamente, nas tabelas 3.2, 3.2, 3.4 e 3.5.

O cálculo do rendimento a partir dos valores obtidos por espectroscopia de absorção atômica foi feito usando a equação 3.1:

$$\eta = \left( \frac{C_{t=0h} - C_{t=0h}}{C_{t=0h}} \right) \times 100\% \quad (\text{equação 3.1})$$

Tabela 3.2 - Valores de absorvência, fator de diluição, concentração mássica e rendimento da remoção de íon ferro, para as amostras referentes à eletrodeposição ao potencial de -500 mV.

Tempo/h	Fator de diluição	[Fe] / mg.L <sup>-1</sup>	Rendimento/%
0	1:10	22,2	—
3	1:10	12,2	45,1
6	1:10	16,9	24,2

Tabela 3.3 - Valores de absorvência, fator de diluição, concentração mássica e rendimento da remoção de ião ferro, para as amostras referentes à eletrodeposição ao potencial de -750 mV.

Tempo/h	Fator de diluição	[Fe] / mg.L <sup>-1</sup>	Rendimento/%
0	1:10	22,2	—
3	1:10	20,0	10,2
6	1:10	6,6	70,5

Tabela 3.4 - Valores de absorvência, fator de diluição, concentração mássica e rendimento da remoção de ião ferro, para as amostras referentes à eletrodeposição ao potencial de -1000 mV.

Tempo/h	Fator de diluição	[Fe] / mg.L <sup>-1</sup>	Rendimento/%
0	1:10	22,2	—
3	1:10	16,3	26,8
6	1:10	9,6	56,7

Tabela 3.5 - Valores de absorvência, fator de diluição, concentração mássica e rendimento da remoção de ião ferro, para as amostras referentes à eletrodeposição ao potencial de -1250 mV.

Tempo/h	Fator de diluição	[Fe] / mg.L <sup>-1</sup>	Rendimento/%
0	1:10	22,2	—
6	1:20	17,2	22,8

Por análise dos resultados das tabelas 3.3 e com base no descrito na literatura (*Pourbaix 1963*), para o potencial menos catódico o ferro ficou na forma Fe<sup>2+</sup> em solução. Pode concluir-se que o ião ferro, nas restantes condições estudadas, foi removido na sua metálica (Fe). Analisando o rendimento obtido em todos os ensaios podemos verificar que o rendimento de remoção deste ião é maior para o ensaio de 6h com -750mV.

## 3.2 Determinação do ião cobre

Na tabela 3.6 apresentam-se os resultados obtidos, por absorção atômica para as soluções padrão de cobre, e a respetiva curva de calibração representada na figura 3.2.

Tabela 3.6 - Valores de absorvência, obtidos por absorção atômica, para as soluções de cobre.

Padrão	[Cu] / mg.L <sup>-1</sup>	Absorvência/UA
0	0	0
1	1	0,03
2	2,5	0,076
3	5	0,152
4	7,5	0,223
5	10	0,293
6	15	0,418

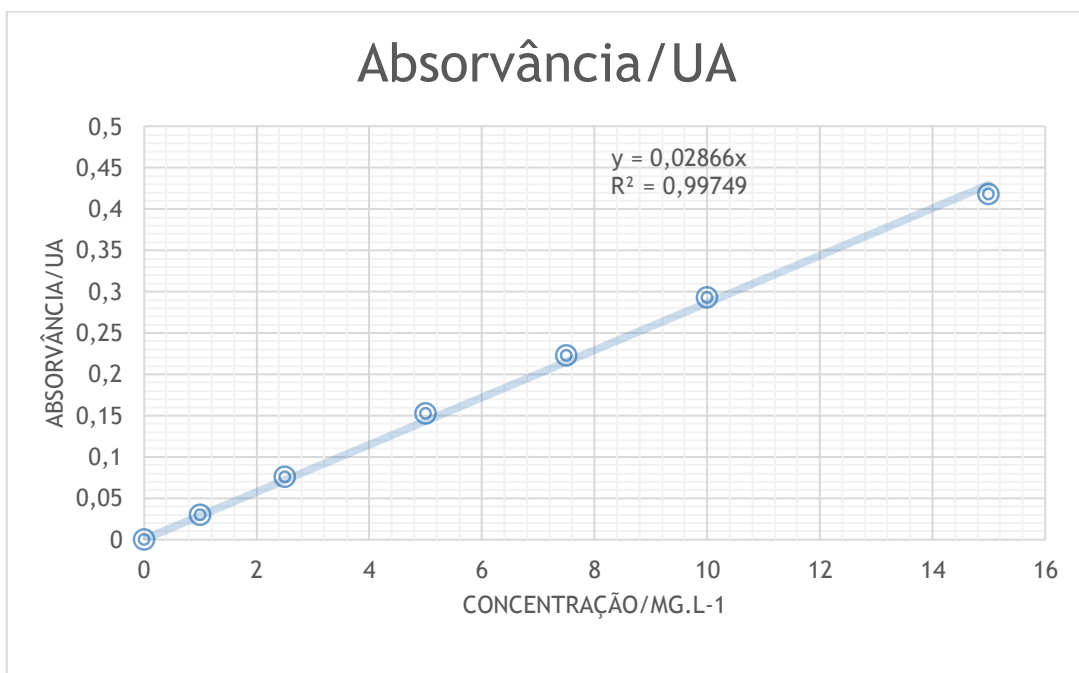


Figura 3.2 - Reta de calibração referente a soluções padrão de íon cobre, obtida por medidas de absorção atômica.

A partir da equação da reta obtida e da leitura das absorvências das amostras retiradas ao longo dos ensaios de eletrodeposição aos vários potenciais aplicados, determinou-se o rendimento da remoção do cobre, usando a equação 3.1. Os resultados são apresentados respetivamente, nas tabelas 3.7 e 3.8.

Tabela 3.7 - Valores de absorvência, fator de diluição, concentração mássica e rendimento da remoção de ião cobre, para as amostras referentes à eletrodeposição ao potencial de -500 mV.

Tempo/h	Fator de diluição	[Cu] / mg.L <sup>-1</sup>	Rendimento/%
0	1:10	0,7	—
3	1:10	0,4	45,7
6	1:10	0,4	45,7

Tabela 3.8 - Valores de absorvência, fator de diluição, concentração mássica e rendimento da remoção de ião cobre, para as amostras referentes à eletrodeposição ao potencial de -750 mV.

Tempo/h	Fator de diluição	[Cu] / mg.L <sup>-1</sup>	Rendimento/%
0	1:10	0,7	—
3	1:10	0,5	34,3
6	1:10	0,1	84,3

A análise dos resultados permite-nos concluir que a remoção do cobre é quase total no último ensaio (84%). Podemos considerar que este é facilmente removido a potenciais menos catódicos. Temos um rendimento de remoção do ião cobre, aproximadamente, de 46% nos primeiros ensaios.

Para as condições estudadas, o ião cobre foi sempre removido na forma metálica (Cu). Estes resultados estão de acordo com o diagrama de Pourbaix para o cobre (Poubaix, 1963).

### 3.3 Determinação do ião Manganês

Apresentam-se os resultados obtidos, por absorção atômica para as soluções padrão de manganês na tabela 3.9, e a respetiva curva de calibração representada na figura 3.3.

Tabela 3.9 - Valores de absorvência, obtidos por absorção atômica, para as soluções de manganês.

Padrão	[Mn]/ mg.L <sup>-1</sup>	Absorvência/UA
0	0	0
1	1	0,035
2	5	0,18
3	7,5	0,243
4	10	0,318
5	15	0,454

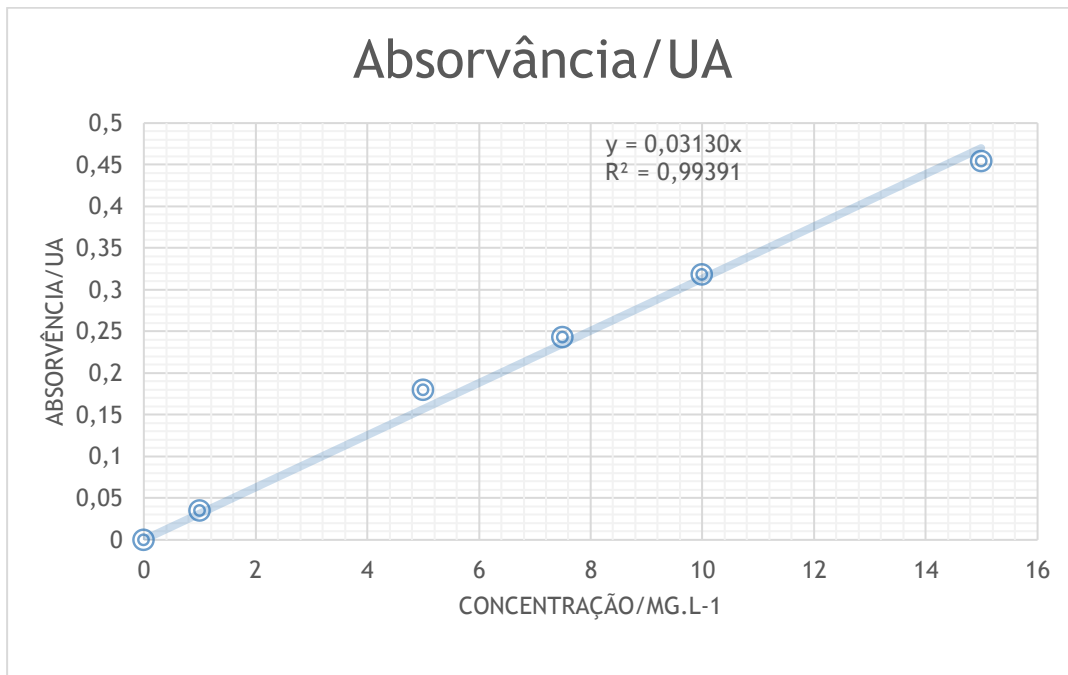


Figura 3.3 - Reta de calibração referente a soluções padrão de ião manganês, obtida por medidas de absorção atômica.

A partir da equação da reta obtida e da leitura das absorvâncias das amostras retiradas ao longo dos ensaios de eletrodeposição aos vários potenciais aplicados, determinou-se o rendimento da remoção do manganês, usando a equação 3.1. Os resultados são apresentados respetivamente, nas tabelas 3.10, 3.11, 3.12 e 3.13.

Tabela 3.10 - Valores de absorvência, fator de diluição, concentração mássica e rendimento da remoção de ião manganês, para as amostras referentes à eletrodeposição ao potencial de -500 mV.

Tempo/h	Fator de diluição	[Mn] / mg.L <sup>-1</sup>	Rendimento/%
0	1:10	10,1	—
3	1:10	8,3	18,2
6	1:10	7,4	26,4

Tabela 3.11 - Valores de absorvência, fator de diluição, concentração mássica e rendimento da remoção de ião manganês, para as amostras referentes à eletrodeposição ao potencial de -750 mV.

Tempo/h	Fator de diluição	[Mn] / mg.L <sup>-1</sup>	Rendimento/%
0	1:10	10,1	—
3	1:10	5,6	45,0
6	1:10	3,2	68,1

Tabela 3.12 - Valores de absorvência, fator de diluição, concentração mássica e rendimento da remoção de ião manganês, para as amostras referentes à eletrodeposição ao potencial de -1000 mV.

Tempo/h	Fator de diluição	[Mn] / mg.L <sup>-1</sup>	Rendimento/%
0	1:10	10,1	—
3	1:10	7,0	30,7
6	1:10	2,5	75,7

Tabela 3.13 - Valores de absorvência, fator de diluição, concentração mássica e rendimento da remoção de ião manganês, para as amostras referentes à eletrodeposição ao potencial de -1250 mV.

Tempo/h	Fator de diluição	[Mn] / mg.L <sup>-1</sup>	Rendimento/%
0	1:10	10,1	—
3	1:20	7,6	25,0
6	01:20	6,9	31,5

O ião manganês em solução, nas condições estudadas, fica em solução na forma de Mn<sup>2+</sup>. Relativamente ao rendimento de remoção, verifica-se que é sempre superior nos ensaios de 6 h. Pode-se considerar que se obtêm valores muito satisfatórios com -750 mV

### 3.4 Determinação do ião Zinco

Na tabela 3.14 apresentam-se os resultados obtidos, por absorção atômica para as soluções padrão de zinco, e a respetiva curva de calibração representada na figura 3.4.

Tabela 3.14 - Valores de absorvência, obtidos por absorção atômica, para as soluções de zinco.

Padrão	[Zn] / mg.L <sup>-1</sup>	Absorvência/UA
0	0	0
1	0,1	0,016
2	0,5	0,068
3	1	0,135
4	1,5	0,199
5	2	0,256
6	2,5	0,313

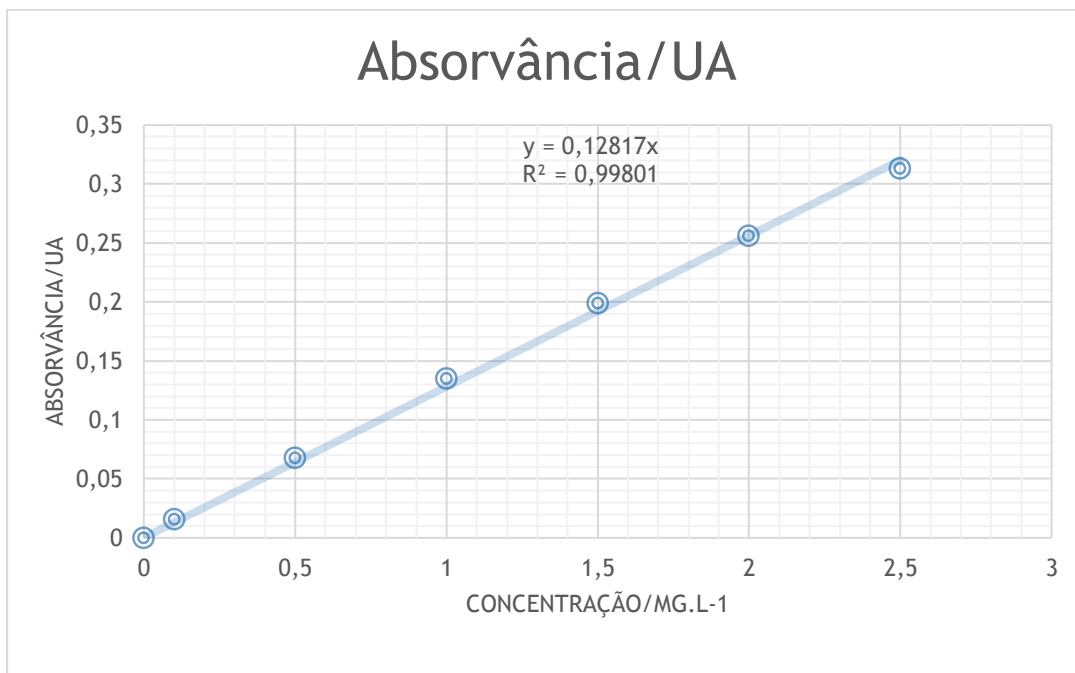


Figura 3.4 - Reta de calibração referente a soluções padrão de ião zinco, obtida por medidas de absorção atômica.

A partir da equação da reta obtida e da leitura das absorvências das amostras retiradas ao longo dos ensaios de eletrodeposição aos vários potenciais aplicados, determinou-se o rendimento da remoção do zinco, usando a equação 3.1. Os resultados são apresentados respetivamente, nas tabelas 3.14, 3.15, 3.16 e 3.17.

Tabela 3.14 - Valores de absorvência, fator de diluição, concentração mássica e rendimento da remoção de ião zinco, para as amostras referentes à eletrodeposição ao potencial de -500 mV.

Tempo/h	Fator de diluição	[Zn] / mg.L <sup>-1</sup>	Rendimento/%
0	1:10	17,3	—
3	1:10	8,0	54,0
6	1:10	15,8	12,5

Tabela 3.15 - Valores de absorvência, fator de diluição, concentração mássica e rendimento da remoção de ião zinco, para as amostras referentes à eletrodeposição ao potencial de -750 mV.

Tempo/h	Fator de diluição	[Zn] / mg.L <sup>-1</sup>	Rendimento/%
0	1:10	17,3	—
3	1:10	6,6	61,7
6	1:10	15,1	12,9



Tabela 3.16 - Valores de absorvência, fator de diluição, concentração mássica e rendimento da remoção de íão zinco, para as amostras referentes à eletrodeposição ao potencial de -1000 mV.

Tempo/h	Fator de diluição	[Zn] / mg.L <sup>-1</sup>	Rendimento/%
0	1:10	17,3	—
3	1:10	4,4	74,6
6	1:10	3,1	82,0

Tabela 3.17 - Valores de absorvência, fator de diluição, concentração mássica e rendimento da remoção de íão zinco, para as amostras referentes à eletrodeposição ao potencial de -1250 mV.

Tempo/h	Fator de diluição	[Zn] / mg.L <sup>-1</sup>	Rendimento/%
0	1:10	17,3	—
3	1:10	8,0	53,6
6	1:10	7,5	56,8

O potencial para o qual se verificou maior remoção do zinco foi o de -1000mV, pois tem a remoção é de cerca de 75% ao fim de 3h e de 82% no fim de 6h. No entanto, para potenciais mais catódicos, é beneficiada a formação de hidrogénio o que se torna prejudicial a remoção do zinco. O íão zinco nas condições estudadas para os potenciais -500 mV e -750mV este foi removido na forma de Zn<sup>2+</sup>. Para os restantes potenciais foi removido sua forma metálica (Zn). Para potenciais mais catódicos, a reação de hidrogénio é muito extensa competindo com a redução do íão zinco e conduzindo a uma baixa remoção deste metal.

## 4. CONCLUSÕES

O principal objetivo deste estudo baseava-se na recuperação dos iões de Fe, Cu, Mn e Zn presentes numa amostra de água, da Mina da Panasqueira, por eletrodeposição. Por análise dos resultados podemos considerar que este foi alcançado.

A análise dos resultados permite-nos concluir que, para a amostra analisada, o potencial mais indicado para remover todo os iões, em simultâneo, foi o  $E = -0,75$  V. Podemos também concluir que o menos indicado é o  $E = -1,25$  V.

Para as condições estudadas, os melhores resultados de recuperação dos metais ao fim de 3 h foram:  $Fe^{2+}$  45% a  $E = -0,5$  V;  $Cu^{2+}$  45% a  $E = -0,5$  V;  $Mn^{2+}$  44% a  $E = -0,75$  V;  $Zn^{2+}$  74% a  $E = -1,0$  V. Este estudo, também tinha o objetivo de verificar se é possível remover todos os iões dissolvidos, em simultâneo, nas águas mineiras por um sistema de eletrodeposição. Estes resultados são satisfatórios para o objetivo inicial, pois permitem concluir que a instalação de um sistema de eletrodeposição nos tanques existente no interior da mina poderia reduzir, num modo geral, 45% dos iões de Ferro, Cobre e Manganês e cerca de 75% dos iões de Zinco. A aplicação deste processo, nas instalações da Mina da Panasqueira, poderia ser uma mais-valia pois poderá incrementar uma grande diminuição do consumo de cal. Atendendo que, estas águas têm um pH muito baixo (4,33), nunca se poderia pensar num sistema destes isolado, mas com a adição de cal para correção do pH para valores aceitáveis poderiam ser removidos os metais ainda dissolvidos após este tratamento, sem ter que recorrer a pH muito elevados para garantir o cumprimento dos valores impostos nas licenças de descarga da ETAM para o meio recetor.

Como perspetivas futuras dos trabalhos realizados, aponta-se a possibilidade de aplicar a abordagem do estudo proposta num âmbito mais alargado de ensaios laboratoriais, com aplicação de outros potenciais e tempos de ensaio.

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Eaton, A., Clesceri, L., Greenberg, A., *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, 21<sup>st</sup> ed., American Public health Association, Washington, 2005.

Ackman, T. E., *Sludge Disposal from Acid Mine Drainage Treatment*, U. S. Department of the Interior, Bureau of Mines, 1982.

Brodie, G.A., C. R. Britt, T.M. Tomaszewski, and H. N. Taylor., *Anoxic limestone drains to enhance performance of aerobic acid drainage treatment wetlands: experiences of the Tennessee Valley Authority. in Constructed Wetlands for Water Quality Improvement*, G. A. Moshiri (ed.). CRC Press, Boca Raton, 1993.

Brown, M., Barley, B., Wood, H., *Minewater Treatment: Technology, Application and Policy*, IWA Publishing, Dorchester (UK), 2002.

DGEG, EDM, *A herança das Minas Abandonadas, Gar - Gestão de Artes Gráficas*, Lisboa, 2011.

Fiúza, A.M.A., *Impacte Ambiental Mineiro*, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2014.

Licença Ambiental - Minas da Panasqueira - Beralt Tin & Wolfram (Portugal), LA n.º 347/2009.

Payette, N. F., *Deep and Copper Creeks Timber Sale: Environmental Impact Statement*, Northwestern University, United States, 1991.

Roque, M.C.R., *Estudos de caracterização de áreas mineiras degradadas. Proposta de metodologia com aplicação à área mineira de Santo António, Penedono*, Tese de Doutoramento em Geologia (Especialidade em Geotecnia), Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências, Departamento de Geologia, Lisboa, 2009.

Pourbaix, P., *Atlas D`equilibres Electrochimiques à 25°C, 1ere ed*, Gauthier-Villars Et Cie Éditeur, Paris, 1963.

Zipper C., Jage C., *Passive Treatment of Acid-Mine Drainage with Vertical Flow Systems, Powell River Project*, Virginia State University, Publication 460-133, 2001.