



Ana Catarina Varandas Ferraz

Licenciada em Engenharia Geológica

Identificação de possíveis recursos em três tipos distintos de resíduos mineiros da Faixa Piritosa Ibérica com técnicas de fluorescência de raios-X

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Geológica

Orientadora: Doutora Sofia Verónica Trindade Barbosa, Prof.^a Auxiliar, FCT-UNL

Co-orientador: Doutor António Alberto Dias, Prof. Auxiliar, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Doutora Ana Paula Fernandes da Silva, Prof.^a Auxiliar, FCT-UNL

Vogais: Doutora Maria da Graça Azevedo de Brito, Prof.^a Auxiliar
Doutora Sofia Verónica Trindade Barbosa, Prof.^a Auxiliar, FCT-UNL

Junho, 2021



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Identificação de possíveis recursos em três tipos distintos de resíduos mineiros da Faixa Piritosa Ibérica com técnicas de fluorescência de raios-x

Copyright © Ana Catarina Varandas Ferraz, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Em memória do meu avô Zé e tio Artur

Agradecimentos

Aos meus orientadoras Professora Sofia e Professor António, pelo apoio, paciência e disponibilidade, muito obrigada.

Ao departamento Ciências da Terra e de Física pela possibilidade e disponibilidade para realização dos ensaios laboratoriais.

À Eduarda pelas conversas e companhia no laboratório.

Ao Alexandre Piçarra pela sua ajuda e ocasionais piadas.

Aos meus amigos Ana, Tat, Leo, Jo, Patrícia, Pedro, Mari, Veronica, Raquel e Dione. Sempre estiveram comigo nos melhores e piores momentos que passei ao longo deste percurso, uns mais tempo e outros menos mas sei que vos vou levar no meu coração para o resto da vida. Obrigada por todo o apoio, amizade, companhia e bons momentos, sem vocês teria sido muito mais difícil.

E por último, mas o mais importante, à minha família. À minha mãe pelo interminável apoio mesmo quando eu queria desistir, pelo seu carinho e força emocional para me erguer a moral. Ao meu pai pela sua paciência e calma, à minha irmã pela sua própria maneira de me alegrar, à minha avó por me fazer sempre tentar ver o lado positivo e acreditar, e por fim, ao meu Marley pela companhia e amor.

Resumo

O conceito de economia circular consiste num sistema de produção e consumo que promove o uso sustentável dos recursos, em ciclos fechados energizados por fontes renováveis, de forma a eliminar desperdícios. Na economia circular, os resíduos são materiais que devem ser considerados com o potencial de serem reintroduzidos (reciclados) nos circuitos da cadeia de valor, sendo considerados como Matérias-Primas Secundárias (SRM-*Secondary Raw Materials*). Atualmente, e de forma geral, apenas uma pequena percentagem dos resíduos é reciclada e é integrada neste grupo comparativamente às necessidades reais de consumo. De acordo com sua definição tradicional, SRM's são materiais que foram usados em produtos e são recicláveis e, portanto, podem ser injetados de volta na economia como novas matérias-primas. A definição do EIT (European Institute of Technology) considera igualmente SRM's como todos os materiais de origem mineral que ainda não foram processados ou usados, mas já foram extraídos da crosta terrestre. Nesta perspetiva, os resíduos mineiros são potencialmente recursos de minerais metálicos e minerais, ou seja, os resíduos mineiros são SRM's. De facto, e de acordo com suas características, os resíduos mineiros podem ser considerados inclusivamente como fontes múltiplas de matérias-primas distintas e/ou matérias-primas críticas (CRM's).

Nesta perspetiva, o principal objetivo deste estudo foi proceder à identificação dos elementos metálicos presentes em três tipos distintos de resíduos de uma antiga minada Faixa Piritosa Ibérica (FPI), localizada na Região Sul do Alentejo em Portugal (São Domingos). Para tal, foram consideradas análises de fluorescência e microfluorescência de raios-X para identificar elementos químicos presentes nos distintos tipos de resíduos mineiros.

Em resíduos de períodos da história mineira distintos, os métodos de exploração variaram ao longo dos anos, tendo alterado a composição e potencialidades das escombreyras resultantes da exploração mineira. De referir, que a riqueza de história mineira desta área faz com que alguns desses resíduos fossem classificados como património arqueológico-industrial.

As análises realizadas no XRF-Fluorescência de raios-x permitiram concluir sobre o potencial económico existente quanto aos elementos Sb, Sn, Bi, Pb, P, Au e Ag nos resíduos de cinzas piriticas, Zn, Cu e Mn em escórias das décadas 50/60 (60's) e Al, Ti, Cr e Pb em antigos escoriais Romanos (*Roman*), sendo que nestes últimos esta informação será mais propriamente uma curiosidade do que uma potencialidade em termos de exploração em virtude do valor arqueológico associado. Com as análises no μ -XRF (micro-fluorescência de raios-x) foi possível concluir o potencial económico dos elementos Sb, Pb e Sn nos resíduos do tipo *Greywaste*, Cu e Zn nos 60's e Ti nos *Roman*.

As análises realizadas permitiram concluir sobre a ocorrência de diferentes tipos de elementos que poderão representar algum potencial económico devendo este estudo ser entendido como um contributo na aplicação do conceito de economia circular à atividade mineira.

Palavras-Chave: XRF, μ -XRF, resíduos mineiros, economia circular, Faixa Piritosa Ibérica

Abstract

The concept of circular economy consists of a production and consumption system that promotes the sustainable use of resources, in closed cycles powered by renewable sources, in order to eliminate waste. In the circular economy, wastes are materials that have the potential to be reintroduced (recycled) in value chain circuits, being considered as Secondary Raw Materials (SRM-Secondary Raw Materials). Currently, and in general, only a small percentage of waste is recycled and is included in this group compared to real consumption needs. According to their traditional definition, SRM's are materials that have been used in products and are recyclable and therefore can be injected back into the economy as new raw materials. The definition of the EIT (European Institute of Technology) also considers SRM's as all materials of mineral origin that have not yet been processed or used, but that have already been extracted from the earth's crust. In this perspective, mining residues are potentially resources of metallic minerals and minerals, that is, mining residues are SRM's. In fact, and according to its characteristics, mining residues can even be considered as multiple sources of different raw materials and/or critical raw materials (CRM's).

In this perspective, the main objective of this study was to identify the metallic elements present in three different types of waste from an old mined Iberian Pyrite Belt (FPI), located in the southern region of Alentejo in Portugal (São Domingos). To this end, X-ray fluorescence and microfluorescence analyzes were considered to identify chemical elements present in different types of mining waste.

In residues from different periods of mining history, exploration methods have varied over the years, having changed the composition and potential of the heaps resulting from mining. It should be noted that the richness of the mining history of this area means that some of this waste is classified as archaeological-industrial heritage.

The analyzes carried out in XRF-X-ray fluorescence allowed to conclude on the existing economic potential for the elements Sb, Sn, Bi, Pb, P, Au and Ag in pyritic ash residues, Zn, Cu and Mn in slag from decades 50/60 (60's) and Al, Ti, Cr and Pb in ancient Roman slags (Roman), and in the latter this information will be more a curiosity than a potential in terms of exploration due to the associated archaeological value. -adopted. With the analysis in μ -XRF (X-ray micro-fluorescence) it was possible to conclude the economic potential of the Sb, Pb and Sn elements in Greywaste, Cu and Zn in 60's and Ti in Roman residues.

The analyzes carried out allowed us to conclude on the occurrence of different types of elements that could represent some economic potential and this study should be understood as a contribution to the application of the concept of circular economy to mining activity.

Keywords: XRF, μ -XRF, mine waste, circular economy, Iberian Pyrite Belt

Índice

RESUMO	I
ABSTRACT	III
ÍNDICE DE FIGURAS	VII
ÍNDICE DE TABELAS	IX
LISTA DE ABREVIATURAS.....	XI
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. ENQUADRAMENTO DO PROBLEMA.....	1
1.2. IDENTIFICAÇÃO DOS OBJETIVOS	1
2. ESTADO DE ARTE.....	2
2.1. ECONOMIA CIRCULAR, SRM's E RESÍDUOS MINEIROS	2
2.2. IMPLICAÇÕES AMBIENTAIS DAS OPERAÇÕES DE REPROCESSAMENTO DE RESÍDUOS	6
2.3. CINZAS E ESCÓRIAS RESULTANTES DO PROCESSAMENTO DE PIRITES E OUTROS SULFURETOS.....	8
3. CASO DE ESTUDO: RESÍDUOS MINEIROS DA ANTIGA ÁREA MINEIRA DE SÃO DOMINGOS	11
3.1. LOCALIZAÇÃO, ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO E SÍNTESE DA HISTÓRIA DA EXPLORAÇÃO MINEIRA	11
3.2. CONTEXTO MINERALÓGICO E GEOQUÍMICO DA ÁREA DE ESTUDO	14
4. MATERIAIS E MÉTODOS	19
4.1. METODOLOGIA GERAL	19
4.2. RECOLHA E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	19
4.3. ANÁLISE DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X.....	23
4.4. ANÁLISE DE MICRO FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (TORNADO) E MAPEAMENTO.....	25
4.4.1. Quantificação.....	27
4.4.2. Limites de detecção.....	28
4.4.3. Amostragem Pontual	28
5. ANÁLISE DE RESULTADOS	31
5.1. IDENTIFICAÇÃO SEMIQUANTITATIVA ELEMENTAR	31
5.2. ANÁLISE DE RESULTADOS POR MICRO FLUORESCÊNCIA	39
5.2.1. Análise Univariada.....	39
5.2.2. Análise Bivariada.....	43
5.2.3. Análise Multivariada – Análise das Componentes Principais	46
5.2.4. Análise Hierárquica	49
5.3. ANÁLISE INTERPRETATIVA CONJUNTA DOS RESULTADOS.....	52
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	56
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	58
ANEXO I – CARTA MINEIRA E GEOLÓGICA DA ÁREA DE SÃO DOMINGOS	64
ANEXO II – TABELAS DE ÓXIDOS E DE LIMITES DE DETECÇÃO	65

ANEXO III- ESPECTROS.....	67
---------------------------	----

Índice de Figuras

FIGURA 2.1 - DIAGRAMA CÍCLICO DO MODELO DA ECONOMIA CIRCULAR (HTTPS://WWW.ERA-MIN.EU/).....	3
FIGURA 2.2 - ELEMENTOS E CORRESPONDENTE TAXA DE RECICLAGEM (MATHIEUX <i>ET.AL.</i> ,2017)	4
FIGURA 3.1 - LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA DA MINA DE SÃO DOMINGOS (FONTE: HTTPS://PHILAQ.UPM.ES ; WWW.INFRAESTRUTURASDEPORTUGAL.PT (ADAPTADO)).....	11
FIGURA 3.2 - LOCALIZAÇÃO DA MINA DE SÃO DOMINGOS NA ZONA SUL PORTUGUESA (ZSP) (VIEIRA,2015)	12
FIGURA 4.3 - LOCAIS DA RECOLHA DOS RESÍDUOS. <i>ROMAN</i> (CANTO SUP. ESQ.); <i>GREYWASTE</i> (CANTO SUP. DIR.) E 60's (BASE) (AUTORIA: SOFIA BARBOSA)	20
FIGURA 4.4 - EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NA UNIFORMIZAÇÃO DAS AMOSTRAS. BRITADOR DE MAXILAS(ESQ.) E MOINHO DE BOLAS (DIR.).....	21
FIGURA 4.5 - PRENSA HIDRÁULICA(ESQ.) E FRASCO DE MOVIOLO (DIR.)	21
FIGURA 4.6 - AMOSTRAS ENCAPSULADAS <i>ROMAN</i>	22
FIGURA 4.7 - AMOSTRAS ENCAPSULADAS 60's	22
FIGURA 4.8 - AMOSTRAS ENCAPSULADAS <i>GREYWASTE</i>	23
FIGURA 4.4.9 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DA INCIDÊNCIA DE RADIAÇÃO X E O SEU EFEITO NOS ÁTOMOS (YERLY,2014) .	23
FIGURA 4.10 - TABELA PERIÓDICA. ELEMENTOS DETETÁVEIS (AZUL), ELEMENTOS NÃO DETETÁVEIS (CINZENTO)) (<i>THERMO SCIENTIFIC</i> ,2015).....	24
FIGURA 4.11 - ESPECTRÓMETRO DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X EM LABORATÓRIO	24
FIGURA 4.12 - ESQUEMA DO FUNCIONAMENTO DO XRF PORTÁTIL (YERLY,2014)	25
FIGURA 4.13 - ESPECTRÓMETRO M4 TORNADO	26
FIGURA 4.14 - POSIÇÃO DO FILTRO ENTRE A AMOSTRA E A RADIAÇÃO (<i>PORTABLE SPECTRAL SERVICES</i> . 2021).....	29
FIGURA 4.15 - DESCONVOLUÇÃO DE Zr E Rh NO ESPECTRO	29
FIGURA 4.16 - ESPECTRO FINAL DA AMOSTRA R5 COM O FILTRO AL12.5.....	30
FIGURA 5.1 - <i>BOXPLOTS</i> DOS ELEMENTOS ENCONTRADOS NO GRUPO <i>ROMAN</i>	36
FIGURA 5.2 - <i>BOXPLOTS</i> DOS ELEMENTOS ENCONTRADOS NO GRUPO 60's.....	37
FIGURA 5.3 - <i>BOXPLOTS</i> DOS ELEMENTOS ENCONTRADOS NO GRUPO <i>GREYWASTE</i>	37
FIGURA 5.4 - <i>BOXPLOTS</i> COM AS CONCENTRAÇÕES TOTAIS DOS ELEMENTOS.....	38
FIGURA 5.5 - <i>BOXPLOTS</i> DOS ELEMENTOS DO GRUPO <i>ROMAN</i>	41
FIGURA 5.6 - <i>BOXPLOTS</i> DOS ELEMENTOS DO GRUPO 60's	42
FIGURA 5.7 - <i>BOXPLOTS</i> DOS ELEMENTOS DO GRUPO <i>GREYWASTE</i>	42
FIGURA 5.8 - GRÁFICO DE DISPERSÃO DO PAR Fe/Mn DO GRUPO <i>ROMAN</i>	44
FIGURA 5.9 - GRÁFICOS DE DISPERSÃO DE CORRELAÇÕES MUITO FORTES DO GRUPO 60's	45
FIGURA 5.10 - GRÁFICOS DE CORRELAÇÕES MUITO FORTE DO GRUPO <i>GREYWASTE</i>	45
FIGURA 5.11 - REPRESENTAÇÃO DAS CORRELAÇÕES COMO COORDENADAS PARA OS EIXOS CP1 E CP2 (ESQ.) E CP1 E CP3 (DIR.) PARA OS ELEMENTOS DETETADOS.....	47
FIGURA 5.12 - REPRESENTAÇÃO DAS CORRELAÇÕES COMO COORDENADAS PARA OS EIXOS CP1 E CP2	48
FIGURA 5.13 - REPRESENTAÇÃO DAS CORRELAÇÕES COMO COORDENADAS PARA OS EIXOS CP1 E CP2	49
FIGURA 5.14 - DENDROGRAMA <i>ROMAN</i> CONFORME O NÍVEL DE CORTE E RESPECTIVOS CLUSTERS	50
FIGURA 5.16 - DENDROGRAMA 60's CONFORME O PRIMEIRO CORTE E RESPECTIVOS CLUSTERS.....	51
FIGURA 5.17 - DENDROGRAMA 60's CONFORME O SEGUNDO NÍVEL DE CORTE E RESPECTIVOS CLUSTERS	51
FIGURA 5.19 - DENDROGRAMA <i>GREYWASTE</i> CONFORME O NÍVEL DE CORTE E RESPECTIVOS CLUSTERS	52
FIGURA 5.21 - GRÁFICOS EXPLICATIVOS SOBRE ACP E ANÁLISE HIERÁRQUICA <i>ROMAN</i>	54
FIGURA 5.22 - GRÁFICOS EXPLICATIVOS SOBRE ACP E ANÁLISE HIERÁRQUICA 60's.....	54

FIGURA 5.23 - GRÁFICOS EXPLICATIVOS SOBRE ACP E ANÁLISE HIERÁRQUICA <i>GREYWASTE</i>	55
FIGURA I.1 - CARTA MINEIRA E GEOLÓGICA DA ÁREA DE S. DOMINGOS (ADAPTADO DE ÁLVAREZ ET AL. 2008): <i>RESÍDUOS</i> <i>MINEIROS</i> : E1- ESCÓRIAS MODERNAS; E2- ESCÓRIAS ROMANAS; E3- GOSSAN; E4 - VULCANITOS E XISTOS; E5 - XISTOS; E6- PIRITE BRITADA; E7 - PIRITE QUEIMADA (CINZAS); E8 -ÓXIDOS DE FERRO. <i>ATERROS E OUTRAS</i> <i>INFRAESTRUTURAS</i> : F - MATERIAIS LIXIVIADOS- ATERROS; U- ATERROS URBANOS CONTAMINADOS; AMD - ÁREA AFETADA PELA DRENAGEM ÁCIDA: LF- 3-ÁGUAS ÁCIDAS; 4- ÁGUA LÍMPIDA; 5 - TANQUES DE CEMENTAÇÃO DE CU; 6- FORNOS DA QUEIMA; 7 - ESTAÇÃO FERROVIÁRIA; 8-CENTRAL ELÉTRICA; 9 - CAMINHO DE FERRO ABANDONADO; 10- CANAL; 11- LINHA DE ÁGUA	64

Índice de Tabelas

TABELA 3.1 - CRUZAMENTO DE DADOS MINERAIS SOBRE O TIPO DE RESÍDUO CONSOANTE ESTUDOS ANTERIORES	17
TABELA 5.1 - LISTA DE <i>CRITICAL RAW MATERIALS</i> PARA A UNIÃO EUROPEIA DE 2020 (EC.EUROPE.EU).....	31
TABELA 5.2 - ESTATÍSTICOS BÁSICOS DO GRUPO <i>CRITICAL RAW MATERIALS</i>	32
TABELA 5.3 - ESTATÍSTICOS BÁSICOS DO GRUPO <i>NON CRITICAL RAW MATERIALS</i>	33
TABELA 5.4 - ESTATÍSTICOS BÁSICOS DO GRUPO DOS RESTANTES ELEMENTOS.....	34
TABELA 5.5 - VALORES LIMITE DE CONCENTRAÇÃO DE METAIS PESADOS NOS SOLOS EM FUNÇÃO DO SEU PH (ADAPTADA DO DECRETO-LEI Nº276/2009)	38
TABELA 5.6 - ESTATÍSTICOS DESCRITIVOS BÁSICOS DE CADA ELEMENTO CONSOANTE O TIPO DE AMOSTRA.....	39
TABELA 5.7 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO DO GRUPO <i>ROMAN</i>	43
TABELA 5.8 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO DO GRUPO 60'S.....	43
TABELA 5.9 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO DO GRUPO <i>GREYWASTE</i>	43
TABELA 5.10 - CLASSIFICAÇÃO DO COEFICIENTE DE PEARSON (SÍLVIA & SHIMAKURA,2006).....	44
TABELA 5.11 - VALORES PRÓPRIOS DOS 8 EIXOS FATORIAIS OBTIDOS, % DE EXPLICAÇÃO DE CADA EIXO E % ACUMULADA DO GRUPO <i>ROMAN</i>	46
TABELA 5.12 - COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO ENTRE OS EIXOS FATORIAIS E OS ELEMENTOS PRESENTES NO GRUPO <i>ROMAN</i>	46
TABELA 5.13 - VALORES PRÓPRIOS DOS 7 EIXOS FATORIAIS, % DE EXPLICAÇÃO E DE ACUMULADA DE CADA EIXO NAS AMOSTRAS 60'S	47
TABELA 5.14 - COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO ENTRE OS EIXOS FATORIAIS E OS ELEMENTOS PRESENTES NO GRUPO 60S ...	48
TABELA 5.15 - VALORES PRÓPRIOS DOS 8 EIXOS FATORIAIS OBTIDOS, % DE EXPLICAÇÃO DE CADA EIXO E % ACUMULADA DO GRUPO <i>GREYWASTE</i>	48
TABELA 5.16 - COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO ENTRE OS EIXOS FATORIAIS E OS ELEMENTOS PRESENTES NO GRUPO <i>GREYWASTE</i>	49
TABELA 5.17 - TABELA DE CRUZAMENTO DE CONCLUSÕES RETIRADAS CONSOANTE CADA TIPO DE ANÁLISE ESTATÍSTICA	ERRO! MARCADOR NÃO DEFINIDO.

Lista de abreviaturas

μ-XRF – Micro fluorescência de raios-X
Ag – Prata
Al – Alumínio
As – Arsénio
Au – Ouro
Be - Berílio
Bi – Bismuto
CaF₂ – Fluoreto de Cálcio
Cd – Cádmiio
Co - Cobalto
CPU – *Central Processing Unit*
Cr – Crómio
CRM's – *Critical Raw Materials*
Cu - Cobre
CVS – Complexo Vulcano-Sedimentar
EOL-RIR - *End-of-life recycling input rate*
Fe –Ferro
FE-SEM – *Field Emission Scanning Electron Microscopes*
Ga – Gálio
Ge - Germânio
Hg – Mercúrio
HR-TEM – *High Resolution Transmission Electron Microscopy*
In - Índio
La - Lantânio
Mg - Magnésio
Mn - Manganês
Mo - Molibdénio
Nb - Nióbio
Ni - Níquel
Pb - Chumbo
PGM – *Platinum Group Metals*
Ppb – Partes por bilhão
Ppm – partes por milhão
Re - Rénio
REE – *Rare Earth Elements*
S - Enxofre
Sb - Antimónio
SDD - *Silicion Drift Detector*
Se - Selénio
Si - Silício
Sn – Estanho
SO₄ - Sulfato
Sr - Estrôncio

SRM's – *Secondary Raw Materials*

T – Tonelada

Ta - Tântalo

Ti - Titânio

U - Urânio

V – Vanádio

W – Tungstênio

XRD – *X-Ray Power Diffraction*

XRF – Fluorescência de raios-X

Zn - Zinco

Zr – Zircônio

1. Introdução

1.1. Enquadramento do problema

Atualmente o crescimento populacional no mundo reivindica uma maior concorrência e procura de recursos finitos causando uma má administração e escassez uma vez que a descoberta de novos depósitos mineiras não consegue acompanhar este crescimento exponencial.

O presente modelo económico linear baseado no sistema de extração, produção, consumo e “deitar fora” não é de todo o modelo mais adaptado para o mundo em que vivemos. É imprescindível uma transição para uma economia mais circular que permitirá uma melhor sustentabilidade e gestão dos recursos no sentido da sua perpetuação e garantia de disponibilidade para as gerações futuras. (European Comission,2015)

Com o aumento da procura, as explorações mineiras vão produzindo cada vez mais resíduos e depositando-os em escombreiras e barragens de rejeitados sem que lhes seja dada alguma utilidade. O reprocessamento destes materiais poderá constituir uma relevante contribuição no sentido do aumento das disponibilidades de certos elementos escassos e críticos e igualmente de outro que são abundantes. (Feller *et.al.*,2017)

Quando a cotação de determinado metal atinge determinados valores, as escombreiras antigas e atuais de minas podem revelar-se interessantes para serem reexploradas. As tecnologias atuais de exploração possibilitam explorações com valores de teores bastante mais baixos do que no passado (Matos,2016).

Estes resíduos poderão ter uma certa dualidade, ou seja, apresentarem concentrações elevadas de matérias primas críticas e de metais tóxicos como o caso do Arsénio.

1.2. Identificação dos objetivos

A presente dissertação tem como objetivo contribuir para a identificação de potenciais recursos presentes em resíduos na antiga área mineira de São Domingos que sejam possíveis de reprocessar e revalorizar. E nesse processo contribuir para a gestão dos recursos, a redução de impactes ambientais e perigos para a saúde pública. Neste estudo são duas técnicas distintas de análise elementar não destrutiva (XRF e μ -XRF) no reconhecimento de recursos em resíduos. Foram recolhidas e analisadas amostras de três tipos distintivos de resíduos e avaliar o seu potencial para a recuperação dos elementos metálicos identificados.

2. Estado de Arte

2.1. Economia Circular, SRM's e Resíduos Mineiros

No último século o crescimento contínuo do consumo global de recursos e uma má administração dos recursos tem levado a um esgotamento de *stock* de alguns recursos finitos, tendo resultado num aumento da procura de matérias-primas assim como no aumento dos preços das *commodities* levando a uma preocupação crescente da disponibilidade limitada dos recursos naturais, tais como os recursos minerais. Apesar dos esforços existentes na descoberta de novos depósitos, sugere-se propostas como maior eficiência no uso de recursos, substituição de matérias-primas críticas e na reciclagem de materiais de forma a superar o potencial perigo de escassez dos recursos. Em contexto mineiro, são diversas as aplicações de investigação, de desenvolvimento tecnológico e aplicação *in loco* no sentido da redução dos resíduos mineiros produzidos e do reprocessamento dos que ao longo de décadas têm vindo a ser acumulados em depósitos e escombrelas um pouco por todo o mundo. (Feller *et.al.*,2017; Iacovidou *et.al.*,2017).

Segundo Zhijun (2004) citado em Zhijun & Nailing (2006) o conceito de Economia Circular define-se como um modo de desenvolvimento económico baseado na circulação ecológica de matérias naturais, exigindo o cumprimento de leis ecológicas e boa utilização dos recursos naturais para alcançar o desenvolvimento económico. Este novo modelo económico promove um uso ambientalmente correto e mais adequado dos recursos finitos e uma gestão de resíduos mais apropriada (Ghisellini *et.al.*, 2016).

Este sistema adotado permite manter o valor agregado dos produtos durante o maior tempo possível, minimizando o desperdício e o uso dos recursos, centrando-se no uso de restauração dos recursos, em que as matérias-primas não são mais transformadas em resíduos (European Commission,2015; Geisendorf & Pietrulla, 2017).

Os benefícios de um sistema económico circular incluem redução da procura de matérias-primas críticas e, portanto, uma menor despesa em recursos materiais, impactes ambientais reduzidos, incluindo a procura de energia e emissões de gases de efeito de estufa, menores volumes de resíduos, e em particular, menor espaço de aterro necessário, uma redução significativa das importações de matérias-primas (Feller *et.al.*,2017)

O seguinte diagrama demonstra de uma maneira simplificada as principais fases do modelo da Economia Circular, em que cada uma apresenta oportunidades em termos de redução de custos e dependência em recursos naturais bem como limitação dos resíduos e emissões nocivas para o ambiente. Todas as fases estão interligadas, pois o objetivo base é evitar por todas as formas possíveis que os recursos escapem do circuito, de modo que o sistema funcione de uma forma otimizada (European Commission,2014).

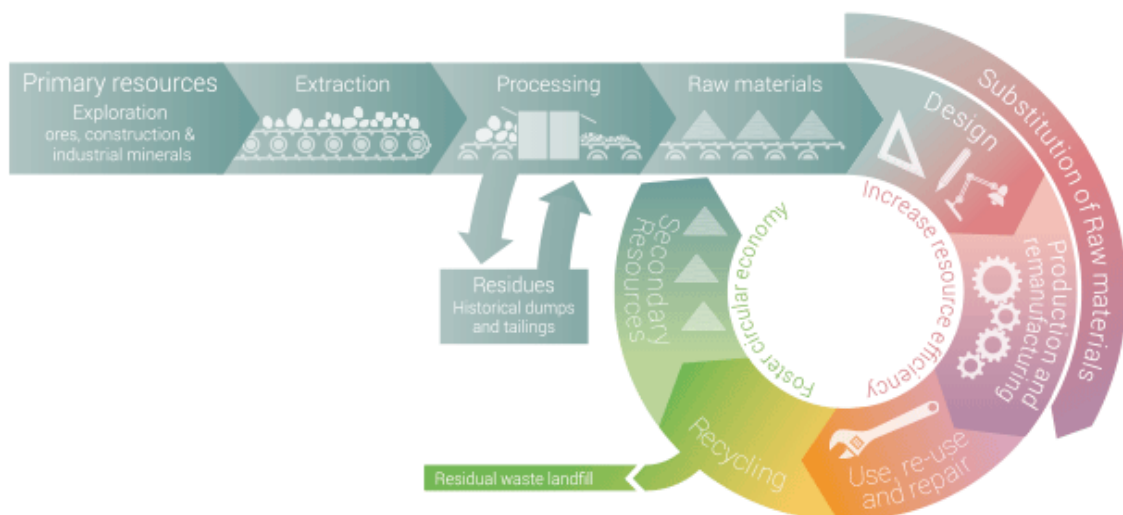


Figura 2.1- Diagrama cíclico do modelo da Economia Circular (<https://www.era-min.eu/>)

Esta nova economia ecológica segue os princípios da política dos 4R's – “Reduzir, Reutiliza, Reciclar e Recuperar”. A redução do uso de recursos significa alcançar os objetivos estabelecidos para a produção e consumo, usando o mínimo de matérias-primas e energia, levando a um corte na poluição logo no início do sistema. (Zhijun & Nailing, 2006). Este princípio visa a minimizar a entrada de energia primária, matérias-primas e resíduos através da melhoria da eficiência na produção (Ghisellini *et.al.*, 2016).

O princípio de reciclagem refere-se a “qualquer operação de recuperação pela qual” os resíduos sejam reprocessados em produtos, materiais ou substâncias, seja para o propósito original ou para outras finalidades. Inclui o reprocessamento de material orgânico, mas não inclui a recuperação de energia e o reprocessamento em matérias dadas como combustíveis ou para operação de aterro (Comissão Europeia, 2020).

Embora a economia circular seja frequentemente identificada com o princípio da reciclagem é necessário sublinhar que pode nem sempre ser a solução mais sustentável pois certos resíduos são recicláveis até determinado ponto ou até mesmo não ser possível realizar a sua reciclagem. Os benefícios da reciclagem de matérias tendem a diminuir até que seja alcançado um ponto de corte em que esta pode ser ambiental ou economicamente cara para fornecer um benefício (Ghisellini *et.al.*, 2016)

Na economia circular, os materiais que podem ser reciclados são injetados de volta no circuito como *Secondary Raw Materials* (SRM's) podendo aumentar as reservas de segurança e serem comercializadas como matérias primárias. Atualmente, considera-se mais lucrativo importar CRM's de países como a China, Índia, etc, onde tais são abundantes e a sua exploração é mais facilitada devido a regulamentações menos rigorosas em relação a questões ambientais, direitos sociais e salários mais baixos. (Dodick & Kauffman, 2017; Rossetti *et.al.*, 2017).

Apesar dos SRM's serem muito apelativos para combater a escassez de certos materiais na Europa, estes representam uma pequena proporção dos materiais utilizados devido a problemas de qualidade ou uma taxa de reciclagem baixa. Embora diversas matérias primas críticas apresentarem

um potencial de reciclagem elevado, o seu EOL-RIR (*End-of-life recycling input rate*) (fig.2.2) é geralmente baixo. Isso pode ser explicado por vários fatores: as tecnologias de classificação e reciclagem para muitas CRM's ainda não estão disponíveis a custos competitivos, é impossível atingir a recuperação em materiais em uso dissipados, o fornecimento de muitos CRM's está atualmente fechado em ativos de longa duração, implicando atrasos entre a manufatura e sucatas logo influenciando diretamente a taxa de entrada de reciclagem. (Mathieux *et.al.*,2017)

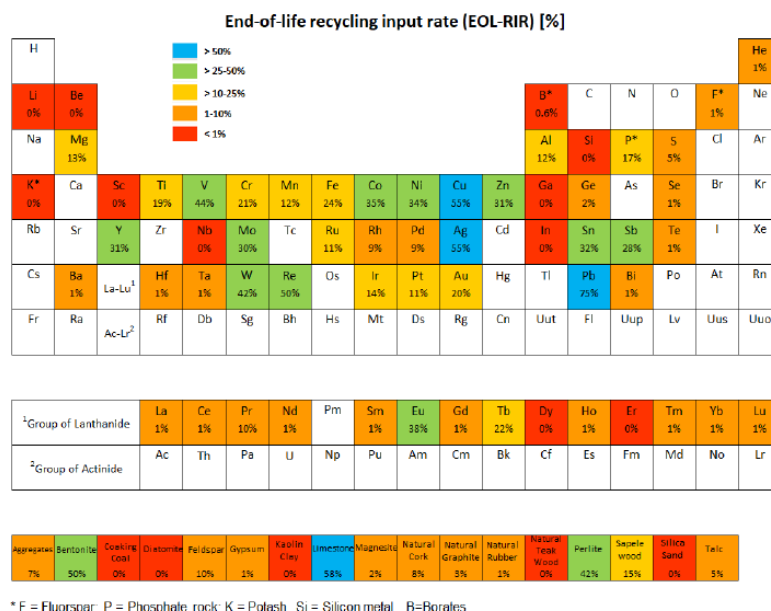


Figura 2.2 - Elementos e correspondente taxa de reciclagem (Mathieux *et.al.*,2017)

Os resíduos mineiros são normalmente reprocessados por meio de técnicas de processamento mineiro. Estas incluem técnicas de cominuição, ou seja, trituração, moagem, peneiração, e técnicas de beneficiamento como triagem, concentração por gravidade, separação magnética, separação eletroestática, flutuação e lixiviação. Pode ser particularmente relevante no caso de sítios abandonados, uma vez que os resíduos extrativos residuais gerados pelo reprocessamento serão devidamente gerenciados, permitindo, por sua vez o encerramento adequado da mina. (*Op. Cit.*)

Outra característica é a reabilitação do local que ajuda a reduzir os impactos ambientais da mina anteriormente abandonada. Há que salientar que a ocorrência de matérias primas críticas não pode, por si só, justificar uma atividade de reexploração. Ao determinar que parte dos resíduos extrativos depositados pode ser considerada numa estimativa de recursos minerais, a avaliação do grau de corte pode incluir tanto as matérias-primas críticas como outras matérias valiosas a serem recuperadas. Além disso, a recuperação de CRM's e outras matérias valiosas pode não ser nem económica ou sustentável sem resolver a questão dos resíduos extrativos residuais. (*Op. Cit.*)

Os resíduos mineiros podem incluir resíduos de escavação mineral (p.e. sobrecarga ou rocha residual), resíduos de processamento/tratamento mineral (p.e. rejeitados, areia residual, argilas e cascalho) e lamas de perfuração e outros resíduos de perfuração como por exemplo resíduos de perfuração descartados. (*Op. Cit.*)

Estes são uma fonte potencial de materiais valiosos que atualmente não são recuperados rotineiramente, incluindo matérias-primas críticas. Em certos casos, os resíduos de extração, como rejeitados, podem conter CRM's em quantidades e concentração relevantes que poderiam ser recuperados com lucro, desde que a procura no mercado exista e o preço da mercadoria torne o reprocessamento economicamente viável. As variáveis de influência com importância são as quantidades de CRM's, a sua concentração, a composição mineralógica dos resíduos de extração tal como a classificação dos resíduos de extração que resultaram dos processos de tratamento realizados anteriormente. Nesta fase a recuperação de CRM's a partir de resíduos extrativos na EU é bastante baixa devido a barreiras económicas e tecnológicas. (*Op. Cit.*)

Os CRM's que acabam em resíduos extrativos variam significativamente entre os grupos. Por exemplo, a extração e processamento de agregados e vários minerais industriais normalmente geram quantidades limitadas de resíduos extrativos. Em contraste, a extração e especialmente o processamento de certos minérios com baixas concentrações de metais (na gama de ppm ou menos) são acompanhados de volumes de resíduos extrativos com ordens de magnitude superior, gerando quantidades possivelmente significativas de resíduos extrativos. (*Op. Cit.*)

Nas minas antigas é comum que minerais e/ou elementos associados, não conhecidos ou explorados durante as atividades mineiras, ainda estejam presentes (e potencialmente exploráveis) nas antigas áreas de deposição de rejeitados e resíduos. Além disso, minérios com concentrações abaixo do teor de corte na altura da exploração mineira podem tornar-se valiosos e a sua extração tornar-se económica devido a mudanças tecnológicas, e preços de mercado elevados para os metais contidos no minério. (*Op. Cit.*)

Uma vez que os rejeitados mineiros já foram processados, o custo de extração de metais residuais é frequentemente mais atrativo economicamente do que a extração de um corpo de minério primário enterrado em profundidade. O aumento da procura de metais, associado às reservas de minérios primários de alta qualidade, tem significado que os resíduos de minas históricas (por exemplo o caso de São Domingos) podem ter maiores conteúdos metálicos do que os minérios primários atualmente em escavação (Falagán *et.al.*,2016)

Através da reconciliação entre sustentabilidade e exploração mineira é possível otimizar o uso dos recursos finitos, utilizando o conceito de exploração mineira sustentável que se define como a minimização de impactes ambientais, sociais e económicos negativos associados às atividades de exploração mineira e processamento e ao mesmo tempo uma limitação de extração que não excede as capacidades para estabelecer novas fontes, substituir ou reciclar qualquer material para não comprometer as necessidades das futuras gerações. (Gorman & Dzomba,2018; Allan,1995)

2.2. Implicações ambientais das operações de reprocessamento de resíduos

Nas últimas décadas, quantidades significativas de resíduos mineiros, têm crescido drasticamente em paralelo com a extração, processamento e utilização anual de recursos minerais (Wu *et. al.*, 2019 citado por Xu *et. al.*, 2019). A literatura sugere que a quantidade de resíduos sólidos produzidos corresponde aproximadamente a 97-99% do minério total processado, enquanto que apenas 1-3% é concentrado (Adiansyah *et al.* 2015). Segundo Edrakia *et.al.* (2014) estima-se que 5 a 7 bilhões de toneladas de rejeitados de minas sejam produzidos a cada ano em todo o mundo.

O objetivo principal para os resíduos de exploração e processamento mineiro deve ser garantir que estes permaneçam em contexto físico, geográfico, químico e radiologicamente estáveis e inertes e, se isso não for possível, os resíduos devem ser separados e impedidos de interagir com o ecossistema. O reaproveitamento de resíduos mineiros ajuda a reduzir a sua exposição ao meio ambiente e, em alguns casos, pode maximizar a eficiência mineral alvo. (Bian *et. al.*, 2012)

Além de conservar recursos energéticos, a reciclagem de metais também reduz as atividades de exploração mineira e beneficiação que perturbam os ecossistemas. Embora a área usada para a extração de metais primários represente menos de 0,1% da superfície terrestre, a atividade de exploração pode afetar os ecossistemas envoltantes devido às infraestruturas necessárias e pela dispersão de compostos metálicos no meio ambiente, seja partículas transportadas pelo ar ou iões em soluções aquosas (*Op. Cit.*)

Algumas medidas de reutilização e reciclagem podem causar problemas graves em termos ambientais. Os custos ambientais podem ser avaliados por várias abordagens, como avaliação de risco ecológico, avaliação do ciclo de vida, avaliação das operações de sustentabilidade e estimativas da pegada ecológica (Citado em Bian *et.al.*, 2012).

A análise económica de custo-benefício, no entanto, é o impulsor final em termos de viabilidade de uma tecnologia de reutilização específica. Se os custos de extração do material alvo final ou método de reutilização de resíduos de mina forem economicamente proibidos, mesmo os métodos de processo mais ecologicamente corretos serão difíceis de implementar sem regulamentação ou subsídios governamentais. (Bian *et.al.*, 2012)

Uma abordagem para minimizar os custos é melhorar a eficiência do processamento de resíduos, que depende da otimização da disponibilidade de recursos para minimizar os efeitos ambientais, ao mesmo tempo que maximiza a quantidade de resíduos processados e os benefícios associados. Evitar o desperdício é o método mais favorável para aumentar a eficiência do processamento de resíduos, porque tem o menor impacto ambiental e possivelmente envolve a menor quantidade de energia gasta na eliminação de resíduos, no entanto, também é o mais difícil de realizar.

A utilização de resíduos mineiros como material de aterro e estabilização na exploração subterrânea de carvão é uma boa maneira de aumentar a eficiência, mas o benefício não é direto por causa dos custos de energia relacionados com as operações adicionais de túneis para mover o material (*Op. Cit.*)

Os ganhos económicos da recuperação de CRMs vêm com os benefícios adicionais de redução do volume de resíduos da mina. Estes benefícios podem ser alcançados se, como resultado do processamento dos rejeitados da mina, conseguirem ser estabilizados química e fisicamente, reduzindo os custos de encerramento da mina ao diminuir o impacto ambiental e as consequências para a saúde. Uma vantagem significativa é recuperar água para reutilização na exploração mineira dos resíduos, diminuindo a dependência da água do mar (Cisternas & Gálvez, 2018a; Ramírez *et.al.*, 2017). Outro fator essencial é a redução do consumo de energia e das emissões de gases de efeito estufa envolvidos na bombagem de água do mar a grandes altitudes para locais hiperáridos, onde as empresas de exploração mineira estão localizadas (Araya *et.al.*, 2018; Ramírez *et.al.*, 2019). Também é fundamental que a obtenção de CRMs dos resíduos mineiros reduza o processamento das etapas de cominuição (Falagán *et.al.*, 2017), minimizando o consumo de energia e as emissões de gases de efeito estufa. Notavelmente, a emissão de gases de efeito estufa podem variar conforme cada CRM. (Araya *et.al.*, 2021)

Na exploração de metais, a dessulfuração ambiental é uma das técnicas mais promissoras propostas nos últimos anos para limitar a produção de AMD a partir de resíduos. A separação seletiva de sulfuretos por meio de flotação e o uso de aterro de pasta cimentada como suporte de solo em minas subterrâneas podem constituir uma alternativa aos métodos convencionais de produção e disposição de resíduos, para minimizar o seu volume (Edrakia *et.al.*, 2014)

Até ao momento, os principais métodos de tratamento para quantidades elevadas de resíduos mineiros são a sua reutilização como pasta cimentada em poços abertos ou minas subterrâneas, e armazenamento em represas de rejeitados, visando melhorar a gestão de rejeitados atual nos locais de exploração mineira (Qi *et.al.*, 2018; Yao *et.al.*, 2019). Por exemplo, Lu *et. al.*, (2018) investigou que um novo procedimento de reaterro foi aplicado na *Shirengou Iron Mine*, província de Hebei, China, onde a eficiência de recuperação de resíduos era de 100%. Em outro estudo relacionado, Sun *et.al.*, (2018) apresentou uma abordagem em que a exploração de resíduos foi utilizada para preparar uma pasta para preencher as áreas de subsidência e prevenir desastres secundários.

As várias abordagens aceitáveis da reciclagem de resíduos mineiros, descritos nos estudos anteriores, são as seguintes: recuperação de minerais e metais, produção de materiais de construção com valor económico e preparação de corretores de solo e fertilizantes agrícolas. Em termos práticos, essas estratégias de reciclagem têm efeitos positivos na redução de resíduos desvalorizados, nos benefícios adicionais de proteção de recursos preciosos, na economia de consumo de energia e na minimização de riscos de segurança geotécnica. produção de materiais de construção económicos e preparação de corretor de solo e fertilizante agrícola (Li *et.al.*, 2010; Yin *et.al.*, 2018a, 2018b).

2.3. Cinzas e escórias resultantes do processamento de pirites e outros sulfuretos

Nalguns países, pirites e outros sulfuretos de ferro ainda constituem uma importante matéria-prima de base para a produção de dióxido de enxofre, principalmente como fase primária para o fabrico de ácido sulfúrico. (Runkel & Sturm, 2009)

Os minerais mais importantes de sulfuretos de ferro são a pirite e a pirrotite. Ocorrem com pureza variável em rochas sedimentares em todas as formações, e como constituintes menores em depósitos de carvão. Para além dos materiais de ganga, que estão presentes em proporções variáveis em minério pirítico, outros constituintes incluem sulfuretos de metais não-ferrosos, especialmente cobre, zinco e chumbo e a uma menor extensão cobalto, níquel e ouro. Nalguns casos, as pirites podem conter quantidades significativas de arsénio assim como fluoretos e cloretos. (*Op. Cit.*)

Para algumas aplicações, as cinzas da ustulação de pirite têm propriedades comparáveis ou mesmo melhores do que os seus materiais competitivos. Estas cinzas podem ser utilizadas na indústria metalúrgica do ferro como aditivos na produção de cimento, pigmentos na pintura industrial ou no isolamento da produção de cimentos. Contêm quantidades significativas de metais pesados e metais nobres que podem ser utilizados logo a recuperação destes metais é fundamental e os elementos poluentes da restante fração não podem ser utilizados nas indústrias acima mencionadas. (Bulut *et.al.*, 2007; Cristea *et.al.*, 2013)

Gabarrón *et.al.*, 2018 examinou a composição mineralógica e físico-química das cinzas de pirite queimada provenientes de uma fábrica abandonada de fertilizantes e com o intuito de avaliar o risco ambiental da dispersão dos metais destes resíduos causados pelo vento e água. Para alcançar tais objetivos foi utilizado um procedimento de extração sequencial e fracionamento físico em seis frações granulométricas.

Os resultados indicaram que as cinzas são compostas maioritariamente por óxidos de ferro como hematite (46%) e minerais secundários como anglesite, e apresentam concentrações elevadas de chumbo, zinco e cobre. Consoante o Código de Avaliação de Riscos, os valores mais altos encontrados foram de Cr, Pb e Zn, ligados às frações mais lábeis. O Pb apresentou a menor solubilidade em água devido ao seu efeito de revestimento proporcionado pela cobertura de anglesite na superfície da cinza pirítica. A maioria dos metais estavam associados tanto às frações mais grosseiras ($>100\text{ mm}$) como as mais finas ($2,5 \times 10^{-10}\text{ mm}$), embora nenhuma representava um risco ambiental de acordo com os resultados do índice de risco ecológico. Contudo 30% dos metais estavam ligados à fração respirável ($\leq 100\text{ mm}$), representando um potencial risco para a saúde humana e para as áreas circundantes através do vento. (Gabarrón *et.al.*, 2018)

Estudos extensos sobre a recuperação de metais através de escórias não ferrosas têm sido realizadas ao longo das últimas décadas. Contudo a maioria dos estudos incidem sobre a recuperação em escórias de cobre. As escórias de cobre são na sua maioria, um conjunto de cristais de óxidos (ferro, manganês, etc), olivina (fayalite, etc) e/ou piroxenas incorporadas numa matriz mais ou menos vítrea polimetálica. A mineralogia das escórias depende da carga inicial e das condições do processo pirometalúrgico. Devido a diferentes origens a composição das escórias diferem quimicamente, mas

também dependem de fatores como o tipo de minérios processados, o tipo de fornos utilizados e os métodos de arrefecimento. Quando a escória de cobre é cristalina, as fases principais são geralmente a fayalite juntamente com outros silicatos. Na maioria dos casos, o Ni e o Co estão sob a forma de óxidos. Os estudos demonstram-se que a distribuição de Co nas escórias é muito homogênea. No entanto, os minerais de Cu diferem consoante as diferentes escórias, podem se apresentar sob a forma de óxidos, sulfuretos ou uma mistura de ambos. (Bulut *et.al.*,2007; Bougarti,2019)

Segundo Bulut *et.al.*,2007, antigas escórias de cobre da região Küge na Turquia do tipo fayalite constituídas por 1,24% Cu, 0,53% Co e 53,16% Fe foram sujeitas a um estudo experimental com base na recuperação de cobre e cobalto. Para esta análise foram traçadas duas vias diferentes com o intuito de concluir a melhor para a recuperação de metais valiosos. A primeira abordagem consistiu na queima das escórias com pirite seguida de lixiviação enquanto que na segunda procedeu-se à flotação das escórias, queima dos resíduos provenientes da flotação com pirite e por fim lixiviação.

Na etapa da flotação, foi produzida uma concentração de cobre contendo aproximadamente 11% de Cu com uma recuperação de 77%, 93% do Co permaneceu nos resíduos. Durante o processo da queima, os efeitos do tempo de queima, o rácio de pirite:escória e a temperatura de queima na dissolução eficiente de Cu e Co foram investigadas, e as condições ótimas determinadas. Nos testes, 87% da dissolução do cobalto foi estudado após 1 hora de queima a 500°C com um rácio de pirite:escória de 3:1. A dissolução de cobre foi 31%. (Bulut *et.al.*,2007)

Na Suécia em Falun, os lixiviados de resíduos de sulfuretos queimados apresentam baixo pH e concentração de Zn, Fe e SO₄. Os minerais são maioritariamente hematite e magnetite e os minerais de sulfuretos residuais são a pirrotite e a esfalerite. A oxidação dos sulfuretos residuais contribui com Zn, Fe, Cu, Cd e sulfatos para os efluentes dos depósitos de resíduos. (Lin & Qwarfort,1996)

Os sulfuretos residuais controlam a libertação de contaminantes a longo prazo. Outros minerais de fonte para Zn, Fe, Pb, Cu, Cd e SO₄ nos efluentes são óxidos de ferro que conservaram quantidades percentuais de SO₄, orlas de alteração derivadas da queima de óxidos de Zn na esfalerite, silicatos alterados formados durante o processo de queima, e minerais secundários (como por exemplo, Zn, Fe, sulfatos de Cu, hidróxidos de ferro) que foram precipitados pela oxidação no local nos aterros de resíduos. Zn, Fe e sulfatos de Cu controlam provavelmente alterações a curto prazo na química do lixiviado, e por sua vez a concentração de Pb nos lixiviados pode ser controlada por libertação de Pb dos silicatos alterados (*Op. Cit.*)

Esfalerite, óxidos de Zn nas orlas de alteração, e sulfatos de Zn são as fontes principais que controlam a concentração de Zn no lixiviado. Os hidróxidos de ferro e silicatos alterados podem ser fontes de Al, Ca, Mg, Pb e Si nos lixiviados. (*Op. Cit.*)

Os resíduos de pirite queimada contêm menos de 10% de sulfuretos residuais, principalmente pirrotite e esfalerite, e também resíduos de pirite, calcopirite e galena. Os restos de sulfuretos oxidaram perto da superfície do depósito, e a intensidade de oxidação de sulfuretos decresce com a profundidade do depósito. A oxidação dos resíduos de sulfuretos gera acidez e libertação de metais (por exemplo, Cd, Cu, Fe, Pb e Zn) e SO₄. (*Op. Cit.*)

A mineralogia da cinza de pirite queimada associada à exploração de ferro ou cobre foi estudada, uma vez que é a principal fonte mundial de enxofre. A mineralogia e a caracterização de submicro, ultrafinos e nano partículas em cinzas de pirite queimadas derivadas de carvão ainda estão por resolver. O estudo de nano partículas em cinzas de pirite queimada de resíduos de carvão é importante para desenvolver uma opinião sobre a natureza deste subproduto e para avaliar a interação entre a emissão de nano partículas, partículas ultrafinas e gases atmosféricos, chuva ou corpos de água, e assim estimar os impactos ambientais e de saúde das cinzas. (Civeira *et.al.*,2015)

Um estudo preliminar escrito por Civeira *et.al.*,2015, focou-se na avaliação da ocorrência de submicro, ultrafino e nano partículas em resíduos, e se estes continham elementos potencialmente tóxicos através da comparação de resíduos de óxidos de ferro obtidos através da queima da pirite e outros resíduos colhidos em Santa Catarina no Brasil. Os métodos XRD, HR-TEM e FE-SEM foram utilizados para identificar uma larga variedade de minerais de origem antropogénica. Estas fases resultam de reações químicas altamente complexas ocorridas durante o processo de pirite carvão no Sul do Brasil numa extração de enxofre e posterior fabricação de ácido sulfúrico.

Os resultados obtidos permitiram concluir a evidência da complexidade da composição química e mineralógica de submicro, ultrafino e nano partículas em fábricas abandonadas de ácido sulfúrico. Estes materiais ricos em ferro podem conter elevadas concentrações de elementos tóxicos tais como As, Se, U, etc. Um número de elementos, como, As, Cr, Cu, Co, La, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, Ti, Zn, e Zr, foram encontrados presentes em nano partículas individuais e nano minerais (por exemplo, óxidos, sulfatos e argilas) em concentrações até 5%. (Civeira *et.al.*,2015)

3. Caso de Estudo: resíduos mineiros da antiga área mineira de São Domingos

3.1. Localização, Enquadramento Geológico e síntese da história da exploração mineira

A área em estudo localiza-se na freguesia de Corte do Pinto, concelho de Mértola, distrito de Beja, na província do Baixo Alentejo (fig.3.1). A extensão da antiga área mineira de São Domingos abrange 6000 hectares.

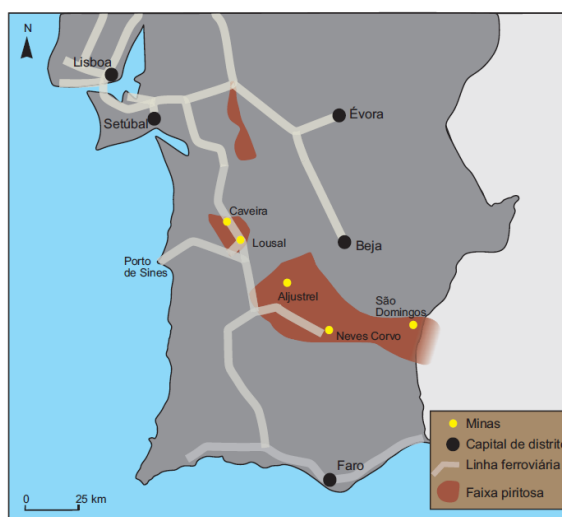


Figura 3.1 - Localização geográfica da mina de São Domingos (Fonte: <https://phi.aq.upm.es>; www.infrasestruturasdeportugal.pt (adaptado))

A mina de São Domingos pertence ao grupo de depósitos vulcanogénicos de sulfuretos maciços da região metalogenética, Faixa Piritosa Ibérica (Matos *et.al.*, 2012; Matos & Martins 2006).

A Faixa Piritosa está localizada perto do contacto entre a Zona Ossa-Morena e a zona Sul Portuguesa do Maciço Hespérico (fig.3.2), engloba cerca de 90 jazigos de sulfuretos maciços metálicos sendo geometricamente formada por um largo arco de 300km de comprimento e uma largura entre 30 a 60km, indo até Sevilha (Oliveira, 2018). Constituída pelo grupo Filito-Quartzítico do Devónico, Complexo Vulcano-Sedimentar (CVS) e o Grupo *Flysch* do Baixo Alentejo do Carbonífero (Schermerhörn, 1971 citado em Álvarez-Valero *et.al.*, 2008; Matos & Martins, 2006).

O grupo Filito-Quartzítico é composto por filitos, quartzitos, quartzo-grauvaques e xistos com intercalações de calcários e nódulos no topo, o CVS retrata episódios vulcânicos submarinos de composição ácida através da presença de riólitos, dacitos, basaltos, andesitos e intercalações de xistos negros, quartzo-grauvaques, xistos siliciosos, jaspes, siltitos, chertes e xistos-borra-de-vinho. (Matos *et.al.*, 2012)

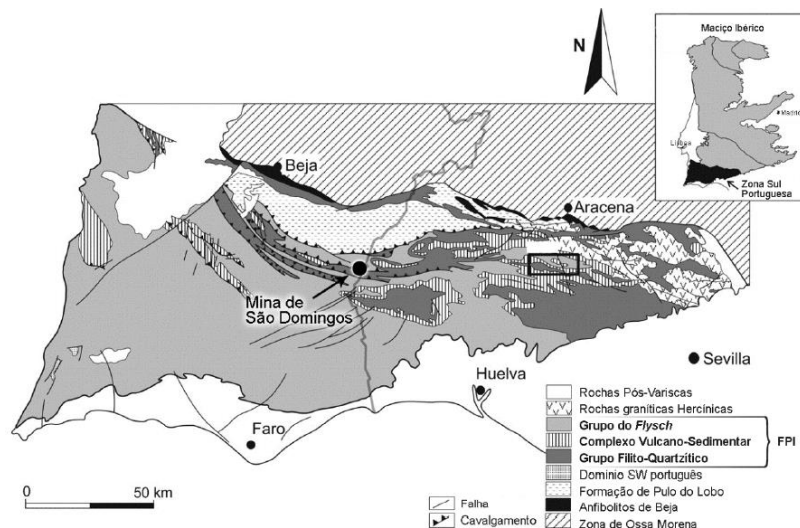


Figura 3.2 - Localização da Mina de São Domingos na Zona Sul Portuguesa (ZSP) (Vi-eira,2015)

O jazigo de São Domingos é constituído por uma massa única de pirite sub-vertical com extensão de 560m e 80m de largura, e direção aproximadamente E-W (Matos e Martins,2006). Enquadra-se na secção Norte da Faixa Piritosa, no topo da sequência do CVS em que predominam xistos negros e vulcanitos ácidos, básicos e intermédios-básicos. Estas litologias encontram-se afetadas por alterações hidrotermais marcadas pela presença de clorite, sílica e sericite (Matos *et.al.*,2006).

Dotado de uma forma lenticular, esta massa é composta mineralogicamente por pirite, esfalerite, calcopirite, galena, arsenopirite e sulfossais. Desta massa extraíam-se como produtos a pirite, cobre, enxofre e pirite queimada, tendo como teores médios 1,25% de Cobre, 2-3% de Zinco e 45-48% de Enxofre. (Webb,1959 e Carvalho,1971 citado em Matos & Martins, 2006)

O jazigo apresenta na base um *stockwork* marcado pela presença de uma rede entrelaçada de veios de pirite com matriz siliciosa que aponta um enriquecimento de Cobre no lado Norte e Zinco a Sul e Oeste. Devido à erosão do jazigo originou-se um amplo chapéu de ferro ou *gossan* que levou ao desenvolvimento de uma vasta rede de fraturas preenchidas por óxidos de ferro. (Webb, 1958 citado em Matos *et.al.*,2006; Matos & Martins, 2006)

Este depósito foi anteriormente explorado em pelo menos dois períodos à época moderna; no período Calcolítico (Idade do Cobre) pelos fenícios e cartagineses (Oliveira,2018) para extração de prata (Guita,2011) e durante a época romana em que a parte superficial da massa, distinta pela existência de um amplo chapéu de ferro, foi explorada intensamente para extração de cobre, prata e provavelmente ouro através de poços e galerias (Matos & Martins,2006; Matos *et.al.*,2006).

Em 1854, Nicolau Biava descobre o chapéu de ferro do jazigo e os escoriais romanos associados. Inicia-se a exploração moderna do jazigo em 1857 pela empresa *Mason & Barry* (Matos *et.al.*,2006), decorrendo de 1857 a 1966 e extraíndo-se cerca de 25 milhões de toneladas de minério no total (Oliveira & Matos,2004).

A fase inicial foi caracterizada pela abertura de diversos poços e galerias, e em 1866 *James Mason* decide projetar novos trabalhos mineiros em corta a céu aberto, com o intuito de ampliar o

volume de minério extraído, para posterior obtenção de cobre, pirite e enxofre. Esta alteração dos métodos de extração obrigou ao desmantelamento da primeira aldeia mineira, casa de direção e capela de S. Domingos, tendo então provocado acentuadas tensões sociais. (Matos *et.al.*,2006).

De 1859 a 1861 constrói-se no sector ocidente os túneis de acesso para os trabalhos subterrâneos e o descarregador de minério situado próximo da central elétrica da mina sendo a primeira unidade deste tipo construída no Alentejo funcionada a carvão e posteriormente a gás pobre e *fuel*. Em 1867, inicia-se a abertura da corta e até 1880 são removidos 3 milhões de m³ de rocha. Até ao 1966 vir-se-ia a explorar cerca de 25 milhões de toneladas de minério, atingindo a corta 120 m de profundidade e os trabalhos subterrâneos 420 m. (Matos *et.al.*,2006; Oliveira 2018).

Os métodos de exploração subterrânea utilizados foram os de câmaras e pilares, e localmente ao de corte e enchimento (*cut and fill*), o minério extraído era inicialmente transportado do interior das minas para a superfície por burros, vindo a ser mais tarde através de uma via-férrea ao longo do vale da ribeira de S. Domingos. Os produtos da mina (pirite cuprífera, pirite queimada, enxofre e cobre) eram posteriormente escoados pelo porto mineiro do Pomarão, distanciado cerca de 18km a sul da mina e localizado na margem esquerda do guadiana. Durante este período de exploração mineira os teores médios rondavam os 3% de Cobre e os 50% de Enxofre (Matos *et.al.*,2006; Oliveira,2018).

A jusante da corta e ao longo do vale da ribeira de S. Domingos localizam-se os campos de lixiviação de minério de Moitinha e Tapadinha, os moinhos britadores de Moitinha e as fábricas de produção de enxofre da Achada do Gamo. A fábrica de produção de enxofre em Achada do Gamo viria a ser construída devido ao aumento significativo de tráfego marítimo pesado no porto do Pomarão e à baixa cotação dos metais, nessa fábrica executava-se a ustulação da pirite que consistia no aquecimento do sulfureto através da presença de oxigénio para a extração do cobre (Matos *et.al.*,2006)

A empresa produziu ainda concentrações de cobre até 1972, então obtidos pelo processo de cementação, caracterizado pela imersão de sucata de ferro em tanques percolados por águas acidas, enriquecidas em metais, previamente bombeadas da mina. (Matos *et.al.*,2006)

O empreendimento mineiro moderno interveio diretamente sobre um território com a extensão máxima superior a 20 km lineares de Norte a Sul, com uma superfície superior a 6.000 hectares, alterou radicalmente 296 destes, mobilizou mais de 20 milhões de toneladas de materiais, produziu cerca 14,7 milhões de toneladas de resíduos acumulados em escombreyras de até 14 metros de altura com uma dezena de materiais diferentes (pirite, *gossan*, escórias, cinzas, óxidos de ferro, rocha estéril, lamas, entulhos) (Mateus *et.al.*,2011;Guita,2011).

3.2. Contexto mineralógico e geoquímico da área de estudo

A massa de minério explorada em São Domingos apresentava uma presença predominante de pirite e, quantidades mais pequenas de calcopirite, galena e esfalerite e minerais menores como arsenopirite ou sais sulfurosos de bismuto ou antimónio (Matos & Martins, 2006).

Com o encerramento da atividade extrativa a corta de S. Domingos foi progressivamente inundada por águas ácidas com pH inferior a 2,5-3. Em torno da cavidade é possível observar diversos tipos de escombrelas constituídas por materiais diversos como escórias modernas de cor negra, escórias romanas acastanhadas, fragmentos de *gossan* de cor avermelhada e rochas encaixantes da mineralização, como vulcanitos e xistos (Matos & Martins, 2006).

A área total afetada pela exploração mineira em São Domingos abrange cerca de 3.200.00 m², onde aproximadamente 544.000 m² é ocupada por resíduos de extração de minério e cerca de 831.000 m² por resíduos de processamento de minério incluindo aterros industriais e rejeitados dos tanques de lixiviação. O resto da área afetada abrange cerca de 1.610.000 m², é ocupada por material sob as casas das aldeias. Estima-se 25 Mm³ de resíduos mineiros na área total da mina, no entanto aproximadamente 14 Mm³ deste total está sob as casas da aldeia, enquanto que o total de resíduos de extração de minério e diversos tipos de resíduos de processamento de minério são cerca de 11 Mm³. Em anexo encontra-se a carta mineira do complexo mineiro de São Domingos (Álvarez-Valero *et.al.*,2008)

Segundo Álvarez-Valero *et.al.*,2008, existem dois grupos principais de resíduos de exploração mineira que podem ser reconhecidos:

1. Resíduos industriais derivados das operações de processamento, incluindo as escórias romanas e modernas, óxidos de ferro, cinzas de fundição, depósitos de resíduos ricos em pirite, resíduos dos tanques de lixiviação e aterros industriais;
2. Resíduos mineiros amontoados como depósitos que incluem *gossan* e rochas disseminadas com sulfuretos (rochas hospedeiras vulcânicas e xistos).

Enquanto que as escórias são os resíduos do minério de cobre fundidos nos fornos, as cinzas da queima são o produto da limpeza dos condensadores a altas temperaturas durante esse processo. Os óxidos de ferro são um produto residual e são originados pelo processo de queima, pois na extração de cobre era necessário cimentação onde o minério era queimado em pilhas e lavado com águas ácidas para retirar o cobre solúvel, sendo que este mais tarde era precipitado em folhas de ferro (Álvarez-Valero *et.al.*,2008).

Por fim, os rejeitados dos tanques de lixiviação correspondem em resíduos ricos em pirite enquanto que os aterros industriais correspondem a resíduos compactados e espalhados em camadas que têm como função servirem como barreiras de contenção (*Op.Cit.*).

Segundo Álvarez-Valero *et.al.*,2008, cronologicamente, os três grupos principais de resíduos são:

1. Escórias romanas relacionadas com o enriquecimento supergênico e *gossan* da zona de exploração;

2. *Gossan*, rochas hospedeiras, escórias romanas retrabalhadas, minério queimado relacionado com a exploração subterrânea/céu aberto do séc.XIX;
3. Minério relacionado com a exploração da mina no século XX como escórias modernas, cinzas provenientes da queima da pirite, minério de pirite fragmentada, blocos grosseiros de pirite, cinzas de fundição e zonas de descarga.

Do ponto de vista mineralógico de resíduos industriais, tanto as escórias romanas como modernas, apresentam quartzo, minerais do grupo da olivina (principalmente faialite), magnetite, óxidos de ferro (hematite e goethite), sulfuretos (pirite e calcopirite) e fases secundárias menores formadas por erosão de sulfuretos (por exemplo, jarosite). Ocorrem também dois tipos de vidros imiscíveis devido a fusão temperada como evidência do processo de fusão de metal, a fusão original da mistura do material de processamento acelerado com um fundente e a liga metálica segregada do fundido original. As escórias romanas são ainda caracterizadas pela presença de melilite e das fases de chumbo, estanho e antimónio (sulfuretos, sulfossais, ligas, óxidos e metais Pb e Sb) sendo que as principais diferenças entre os dois tipos de escória são devidas às diferenças na composição do minério e nas tecnologias de processamento. (Álvarez-Valero *et.al.*,2008; Mateus *et.al.*,2011)

As cinzas da queima de granulometria fina são constituídas maioritariamente por minerais de silicato como quartzo e feldspato, apresentando conteúdos altos de gesso e grafite e proporções menores de pirite. Os resíduos ricos em pirite são compostos principalmente por quartzo, pirite, goethite, hematite, jarosite e micas raras enquanto que os óxidos de ferro são compostos apenas por hematite e um baixo teor de goethite. Tanto os rejeitados dos tanques de lixiviação como os materiais de aterro apresentam mineralogia semelhante, são constituídos por quartzo e fases de oxidação de sulfuretos como hematite, goethite e jarosite, diferenciando-se apenas na quantidade de gesso sendo que este está ausente nos materiais de aterro (Álvarez-Valero *et.al.*,2008)

Os resíduos mineiros de extração abrangem os resíduos de *gossan* e rochas nativas (rochas vulcânicas hospedeiras com xisto e xistos). A mineralogia dos resíduos de *gossan* oxidados são caracterizados principalmente por quartzo, micas e conjuntos minerais de oxidação de sulfuretos como hematite e goethite, jarosite, beudantite e sulfatos hidratados de metais Fe-Cu como copiapétua e poitevinita. O grupo de resíduos de rochas nativas apresentam uma composição mineral semelhante aos resíduos de *gossan*, incluindo quartzo em elevadas concentrações, micas menores e feldspatos potássico. Contém também minerais de oxidação de sulfuretos incluindo hematite, goethite e jarosite. Os resíduos do processamento ocorreram após a oxidação das amostras de pirite, enquanto os sais relacionados aos resíduos do processo de extração precipitam após a evaporação da água durante as estações quentes (*Op. Cit.*).

As pilhas de escórias representam 8% dos resíduos da mina, em termos geoquímicos são ricas em Fe e exibem teores relevantes de Zn, Pb e Cu, além de baixos teores a vestigiais de outros metais (por exemplo, Mn, Sb, Co, As, In, Ag, Bi e Ge). No entanto, as quantidades de zinco e arsénio variam entre as duas, uma vez que as escórias romanas demonstram valores médios mais elevados de zinco e mais baixos de arsénio enquanto que as modernas apresentam o contrário. (Álvarez-Valero *et.al.*,2008; Matos *et.al.*,2012).

Segundo Mateus et al.,2011, quantidades significativas de metal permanecem em ambos os tipos de escória, dissolvidas em vidro. As cinzas da queima são caracterizadas por elevados teores de numerosos elementos como Pb, As, Sn, Sb, Cd, Mo, Se e Cu. Amostras ricas em pirite contêm elevados teores de Pb e As e as amostras de óxidos de ferro apresentam elevados teores de Pb e Sb.

Os rejeitados do tanque de lixiviação são caracterizados por concentrações elevadas de As, Pb, Se e Zn e o material de aterro industrial apresenta concentrações elevadas de Pb, As e Se. Os resíduos de *gossan* e as rochas nativas tipicamente contêm grandes quantidades de Pb e As, e não apresentam potencial ácido devido à ausência de pirite ou qualquer outra fase de sulfato. Os resíduos da mina de São Domingos podem lixiviar até 172.514 t de Fe, 10.564 t de S, 6.644 t de Pb, 2.610 t de Zn, 1.126 t de Mn, 1.032 t de Cu 183 t de Cr, 109 t de As, 34 t de Sb e 0,9 t de Cd (Álvarez-Valero *et.al.*,2008).

Estudos realizados por Batista et al.,2011 na área das fábricas de enxofre de Achada do Gamo foi possível concluir a presença de matérias-primas críticas (Sb, Be, Co, CaF_2 , Ge, Ga, Grafite (C), In, Mg, Nb, PGM, REE, Ta, W) as concentrações mais interessantes dos elementos químicos detetados foram Sb e Ge até 30 vezes a abundância da crosta ($1,5 \text{ mg kg}^{-1}$), no entanto existem outros elementos valiosos presentes em concentrações interessantes, alguns dos quais são Re, Zn, Fe e Sn. Detetou-se a presença de anglesite, provavelmente relacionado com a alteração de galena, jarosite indicando erosão de sulfuretos de ferro, hematite, anidrite, geralmente associada aos sulfuretos e que pode ser alterada para gesso, também presente no perfil. As fases minerais identificadas podem atuar como armadilhas para os metais, por exemplo, a jarosite pode incorporar Pb (Figueiredo *et.al.*,2006).

Nas pilhas de resíduos mineiros de *gossan* e rochas hospedeiras vulcânicas *gossanizadas* apresentam concentrações interessantes de Au, localmente 1 a 4 mg kg^{-1} (Batista *et.al.*,2011).

Nas margens dos açudes com águas ácidas e junto às ruínas da Achada do Gamo é possível observar minerais de neoformação como enxofre nativo e sulfatos como melanterite, calcantite e jarosite. A inexistência de proteção do ambiente no seu processo de encerramento, traduz-se atualmente, na presença de grande volume de escombreliras com teores elevados em metais como Cu, Pb, Zn, Fe, As e Sb (Matos & Martins,2006).

Citando Matos *et.al.*2012, vários estudos demonstram anomalias relevantes nos seguintes meios amostrais:

- Solos - Pb, As, S, Cu, Cd, Hg;
- Sedimentos fluviais - Pb, As, Sb, Cu, Zn, Fe, Ag, (V, Cr);
- Escombreliras - Zn, Pb, Sb, Cu, Ag, Hg, Cd;
- Águas superficiais - Fe, Al, Mn, Co, Cu, As, Sb,

Tabela 3.1 - Cruzamento de dados minerais sobre o tipo de resíduo consoante estudos anteriores

Referências	Escórias Romanas (<i>Roman</i>)	Escórias modernas (60's)	Cinzas piríticas (<i>Greywaste</i>)
Álvarez-Valero <i>et.al.</i> ,2008	Quartzo – SiO ₂ Pirite – FeS ₂ Calcopirite – CuFeS ₂ Faialite – Fe ₂ SiO ₄ Magnetite – Fe ₃ O ₄ Hematite – Fe ₂ O ₃ Goethite – Fe ³⁺ O(OH) Vidro – SiO ₂ Jarosite – KFe ³⁺ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ Halloysite – Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Quartzo – SiO ₂ Pirite – FeS ₂ Calcopirite – CuFeS ₂ Faialite – Fe ₂ SiO ₄ Magnetite – Fe ₃ O ₄ Hematite – Fe ₂ O ₃ Goethite – Fe ³⁺ O(OH) Vidro – SiO ₂ Jarosite – KFe ³⁺ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Quartzo – SiO ₂ Grafite – C Feldspato Potássico Gesso – CaSO ₄ .2(H ₂ O) Pirite – FeS ₂ Calcopirite – Cu-FeS ₂
Matos <i>et.al.</i> ,2008	Faialite – Fe ₂ SiO ₄ Melilite – [(Ca,Na) ₂ (Al,Mg,Fe ²⁺)(Si,Al)O ₇] Piroxena – XY(Si, Al) ₂ O ₆ Magnetite – Fe ₃ O ₄ Pirrotite – Fe _(1-x) S Pirite – FeS ₂ Galena – PbS	-	-
Mateus <i>et.al.</i> ,2011	Vidro – SiO ₂ Olivina – (Mg, Fe) ₂ SiO ₄ Magnetite – Fe ₃ O ₄ Pirrotite – Fe _(1-x) S Pirite – FeS ₂ Galena – PbS Calcopirite – CuFeS ₂ Hematite – Fe ₂ O ₃ Melilite – [(Ca,Na) ₂ (Al,Mg,Fe ²⁺)(Si,Al)O ₇] Piroxena – XY(Si, Al) ₂ O ₆ Wustite – FeO Pirolusite – MnO ₂ Goethite – Fe ³⁺ O(OH)	Vidro – SiO ₂ Pirite – FeS ₂ Magnetite – Fe ₃ O ₄ Calcopirite – CuFeS ₂ Olivina – (Mg, Fe) ₂ SiO ₄ Esfalerite – (Zn, Fe)S Galena – PbS Sulfossais Pirrotite – Fe _(1-x) S Marcassite – FeS ₂ Lepidocrocite(?)-Fe ³⁺ O(OH)	-

Em que X = Na⁺,Ca²⁺,Mn²⁺,Fe²⁺,Mg²⁺,Li⁺; Y=Mn²⁺,Fe²⁺,Al³⁺,Cr³⁺,Ti⁴⁺

4. Materiais e Métodos

4.1. Metodologia geral

A metodologia deste estudo consistiu na análise de resíduos mineiros recolhidos na antiga zona mineira de São Domingos recorrendo a ensaios não destrutivos de fluorescência e de micro fluorescência de raios-X como forma de identificar os elementos presentes e as respetivas concentrações nos grupos de amostras. Pretendeu-se verificar se os resíduos nesta área contêm elementos com potencial interesse económico ou se são apenas elementos tóxicos.

A metodologia aplicada foi a seguinte:

1. Seleção da tipologia e recolha das amostras de resíduos na antiga área mineira de Domingos;
2. Preparação laboratorial:
 - a. Moagem primária dos três tipos de resíduos no britador de maxilas para uniformização;
 - b. Moagem secundária no moinho de bolas de ágata para pulverização das amostras até à granulometria de 0,250 mm;
 - c. Prensagem do pó dos resíduos em “pastilhas” com a prensa hidráulica.
3. Análise laboratorial de elementos metálicos por XRF e μ -XRF;
4. Tratamento dos resultados estatísticos aplicado Univariada, Bivariada e Multivariada (ACP e hierárquica);
5. Identificação e seleção dos elementos químicos presentes para recuperação.

4.2. Recolha e Preparação das amostras

A primeira etapa do trabalho experimental iniciou-se com a recolha de resíduos em três locais distintos na área mineira de São Domingos, a diferenciação nas amostras teve como critério os distintos tipos de materiais depositados em escombros associados a períodos de exploração mineira igualmente muito diferenciados nomeadamente o período Romano (“*Roman*”) e a década de 50/60 do séc. XX (“60’s” e “*Greywaste*”, respetivamente). Os resíduos *Roman*, tal como o nome indica, são escórias associadas ao período romano destacando-se pela sua cor avermelhada enquanto que os resíduos 60’s são escórias modernas de cor acastanhado vermelho pertencentes à década de 50/60. Os resíduos acinzentados denominados por *Greywaste* são as cinzas derivadas da limpeza dos condensadores durante a queima da pirite.

Nos 3 locais recolheu-se amostras usando uma pá de plástico, as quais foram guardadas em sacos de plásticos devidamente catalogados.

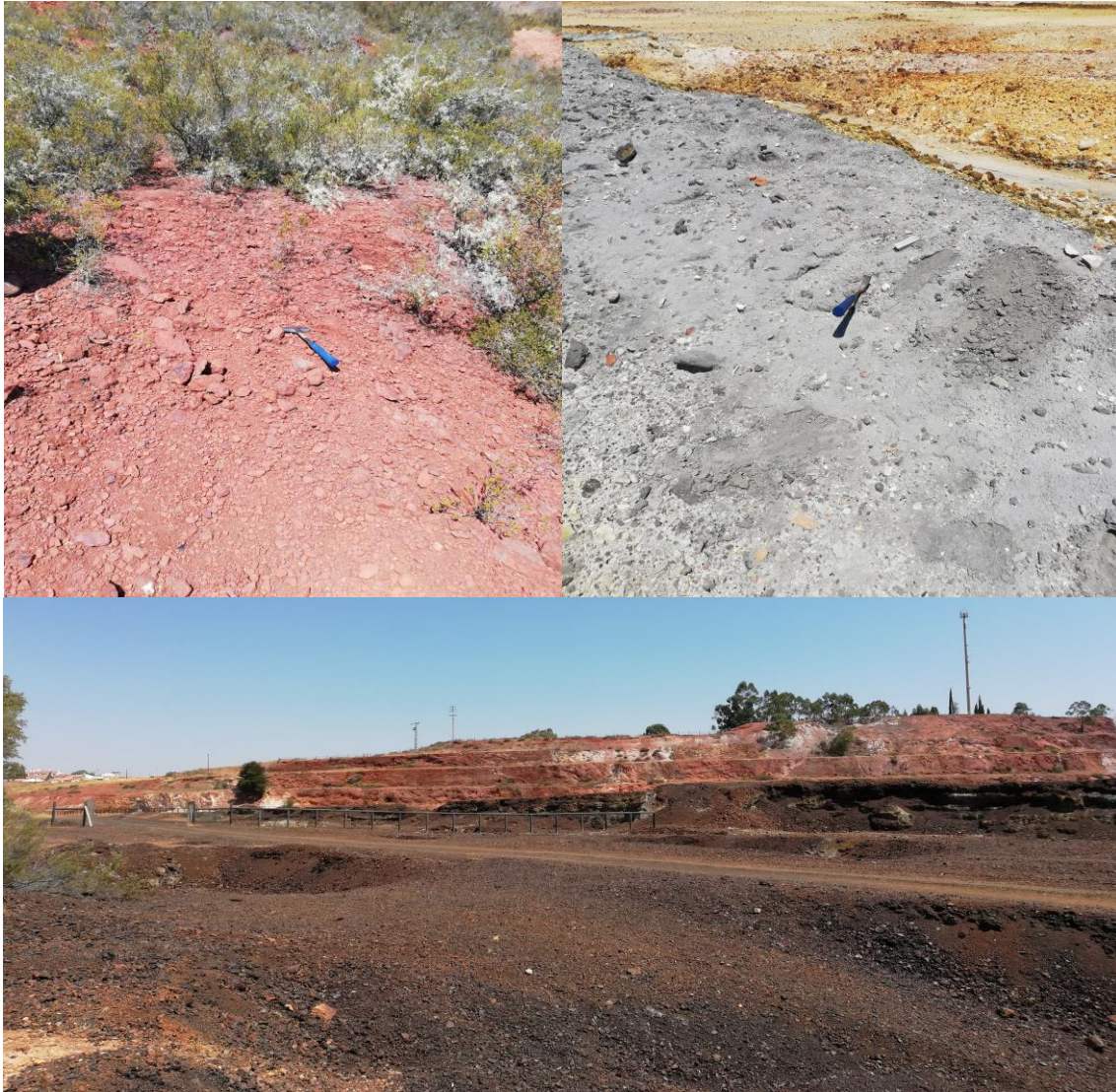


Figura 4.1 - Locais da recolha dos resíduos. *Roman* (Canto Sup. Esq.); *Greywaste* (Canto Sup. Dir.) e 60's (Base) (Autoria: Sofia Barbosa)

Em laboratório foi necessário reduzir as dimensões da granulometria das amostras recorrendo a dois equipamentos laboratoriais, o britador de maxilas e o moinho de bolas de ágata (fig.4.4). Numa primeira fase foi utilizado o britador de maxilas com o intuito de uniformizar as amostras devido à presença de blocos, seguidamente foram pulverizadas no moinho de bolas, sendo que o pó resultante foi armazenado em recipientes de plástico devidamente identificados para prensagem.



Figura 4.2 - Equipamentos utilizados na uniformização das amostras. Britador de maxilas(esq.) e moinho de bolas (dir.)

A etapa seguinte consistiu na prensagem do pó em pastilhas compactadas identificadas consoante o grupo amostral. Com o auxílio de uma colher de plástico previamente limpa, de forma a evitar contaminação nas amostras, procedeu-se à colocação de meia colher de pó num almofariz juntamente com cinco gotas de Moviol a 2% (fig.4.5), utilizado como agregante. Para a confeção das pastilhas foi utilizada uma prensa hidráulica (fig.4.5), em que as superfícies de contacto com a amostra são limpas a cada utilização com algodão e álcool.



Figura 4.3 - Prensa hidráulica(esq.) e frasco de Moviol (dir.)

Durante o procedimento foram obtidas no total 25 pastilhas, nove para o grupo *Roman* e oito tanto para o grupo 60's como *Greywaste*. Todas foram devidamente encapsuladas em cápsulas de plástico identificadas consoante o grupo e número de amostra e selados até ao momento de análise. Para escala foi utilizada uma moeda de 50 cêntimos tendo esta 24,25mm de diâmetro. As seguintes fotografias (fig.4.6/4.7/4.8) foram tiradas após a realização de todos os ensaios para o estudo.



Figura 4.4 - Amostras encapsuladas *Roman*

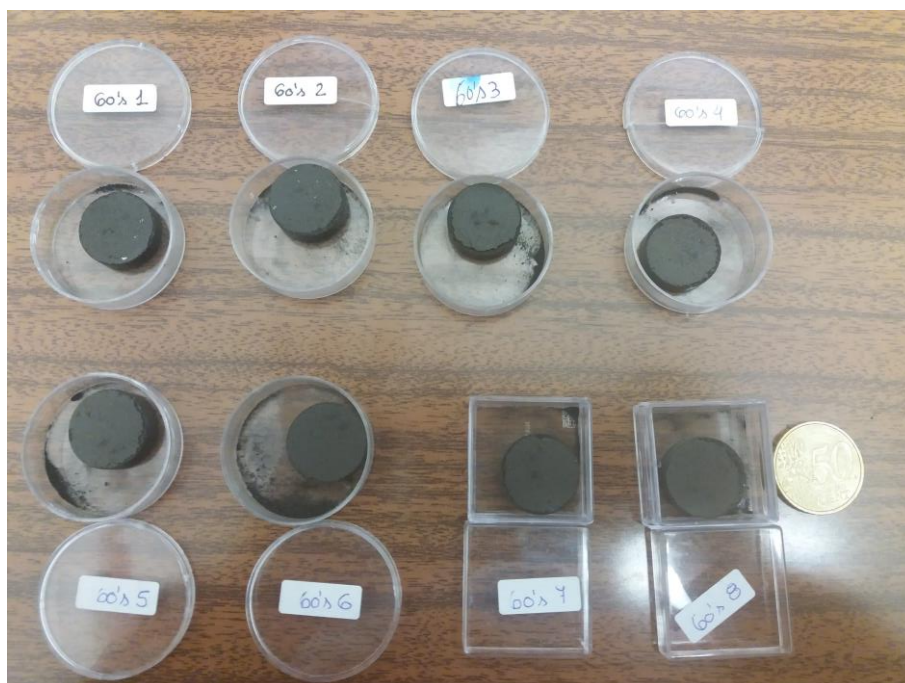


Figura 4.5 - Amostras encapsuladas 60's



Figura 4.6 - Amostras encapsuladas Greywaste

4.3. Análise de Fluorescência de Raios-X

A espectroscopia de fluorescência de raios-X (XRF) é uma técnica analítica não-destrutiva que pode ser utilizada para a determinação da composição elementar de diversos tipos de materiais. Trata-se de um método não invasivo e requer apenas uma preparação mínima do material para análise. (Bezur *et.al.*,2020)

O princípio deste método consiste na utilização de uma fonte de radiação de elevada energia (radiação X) que provoca a ionização dos átomos da amostra (fig.4.9)

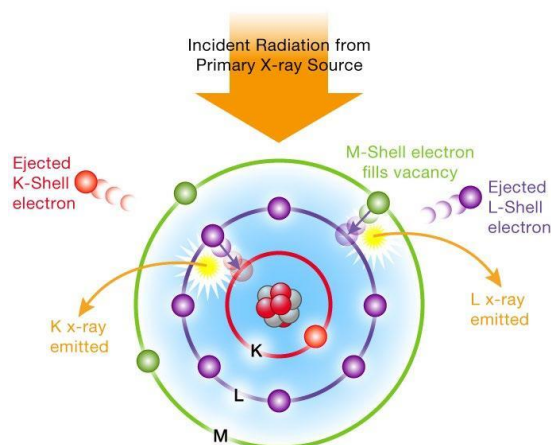


Figura 4.4.7 - Esquema representativo da incidência de radiação X e o seu efeito nos átomos (Yerly,2014)

Quando um átomo no seu estado fundamental é atingido por raios-X com energia suficiente (uma energia maior do que a energia de ligação da camada K ou L do átomo) um eletrão de uma das camadas orbitais inferiores é expulso. O ião resultante encontra-se numa situação instável, denominada por “Estado Excitado”. O ião recupera a estabilidade, preenchendo o vazio da camada inferior com um

eletrão de uma camada superior. Este eletrão baixa para um estado de menor energia através da emissão de raios-X fluorescentes. A emissão de fótons destes raios-X equivale à diferença específica em energia entre dois estados quânticos do eletrão. Este fenómeno denomina-se fluorescência de raios-X. (Beckhoff,2006; Bezur *et.al.*,2020)

A energia envolvida na absorção é característica específica de cada elemento químico, permitindo a sua identificação. (Beckhoff,2006)

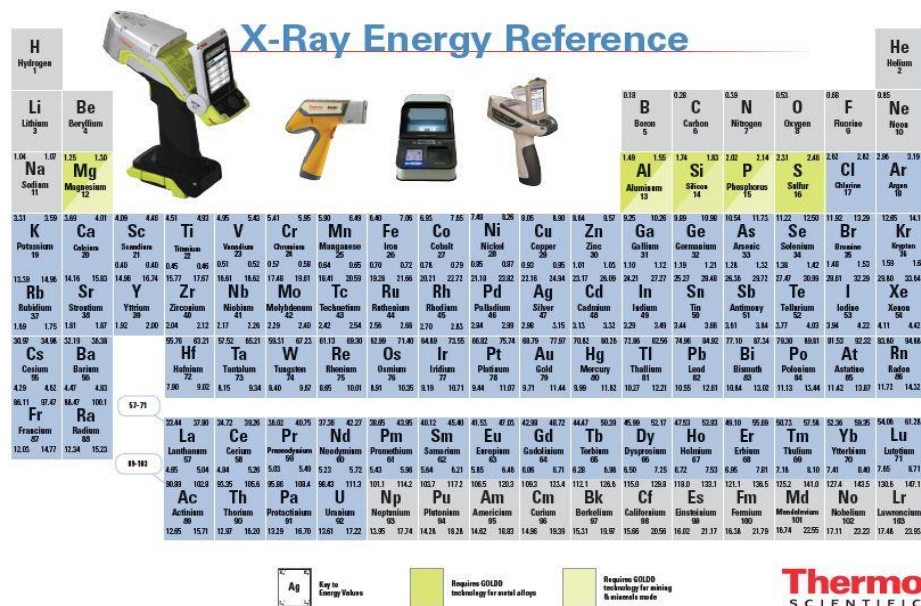


Figura 4.8 - Tabela periódica. Elementos detetáveis (azul, Elementos não detetáveis (cinzento)) (Thermo Scientific,2015)

Para esta análise recorreu-se a um espectrómetro de fluorescência de raios-X da Niton – Thermo Scientific Niton XL3p X-Ray (fig.4.11.) que pode ser usado em laboratório ou em trabalhos de campo.



Figura 4.9 - Espectrómetro de fluorescência de raios-X em laboratório

A figura 4.12 explica o funcionamento do XRF para as análises das amostras em estudo. O analisador produz raios-X que são apontados para as amostras, esta energia vai causar a expulsão dos eletrões da camada inferior. Os eletrões a camada superior irão preencher esse espaço e raios-X

de fluorescência serão emitidos. Estes raios penetram no detetor e enviam pulsos eletrônicos para o pre-amplificador (Pre-amp). Este vai amplificar os sinais e enviá-los para o processador de sinais digitais (DSP) onde os sinais vão ser coletados e digitalizados para depois serem enviados para o CPU principal para processamento. O CPU analisa a informação para produzir composições detalhadas da análise. Estas composições e outras identificações de valores são exibidas em ecrã e guardadas na memória do computador. (Yerly,2014)

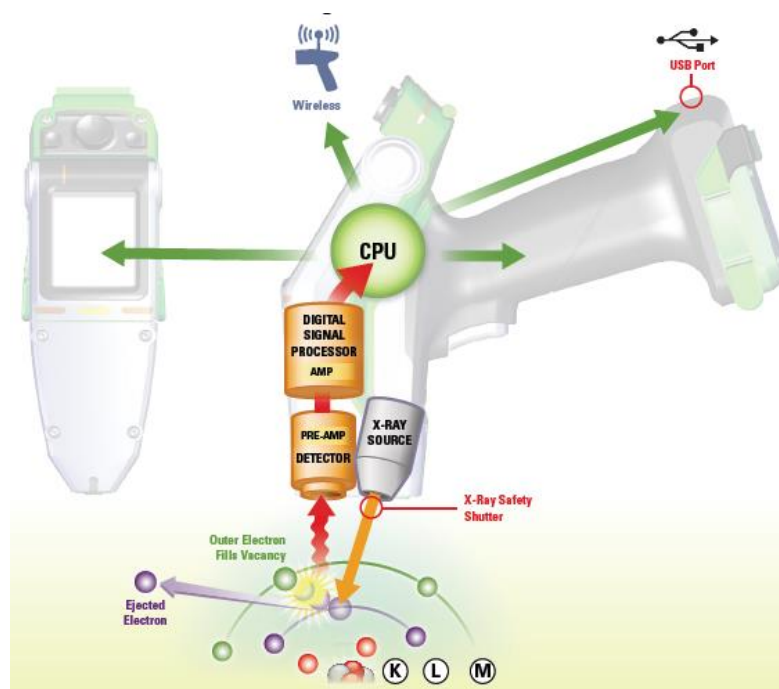


Figura 4.10 - Esquema do funcionamento do XRF portátil (Yerly,2014)

A unidade de medida é partes por milhão (ppm) e permite avaliar a concentração de 43 elementos e de matéria orgânica. A leitura é dada no computador onde sai um ficheiro *Excel* com todas as concentrações, e um espectrograma que permite verificar os elementos com maior percentagem na amostra. (Ferreira,2015)

Antes da análise é necessário a substituição do ar presente em redor do tubo de raios-X e do detetor por hélio, para permitir a análise direta de elementos leve como por exemplo magnésio, alumínio, silício, fósforo e níveis baixos de enxofre. Este processo tem uma elevada confiança e permite uma redução de contaminação no instrumento. (XRF Glossary,2021)

4.4. Análise de Micro fluorescência de Raios-X (Tornado) e Mapeamento

A espectroscopia de micro fluorescência de raios-X (μ -XRF) é uma técnica analítica capaz de analisar áreas microscópicas de uma amostra. “Micro” indica que regiões localizadas de uma amostra são investigadas com uma resolução espacial na escala do micrómetro. (Beckhoff,2006)

A técnica de μ -XRF desenvolveu-se principalmente devido ao uso da radiação de sincrotrão, bem como capacidade de focar a radiação numa região muito reduzida. A razão desta preferência é devido a uma intensidade muito mais elevada da radiação sincrotrão em comparação com a radiação

de uma fonte convencional de raios-X de laboratório. Esta análise permite tornar mais acessível a composição elementar de uma amostra assim como a distribuição espacial relacionada. A utilização da radiação sincrotrão amplia as possibilidades do XRF no que diz respeito à sensibilidade e a resolução espacial. Outra das vantagens do uso da radiação sincrotrão é a possibilidade da combinação μ -XRF com outros métodos microanalíticos (*Op. Cit.*)

O μ -XRF apresenta um sistema muito semelhante ao XRF, tendo apenas como diferença a necessidade de um microfeixe de raios-X com cerca 20 micrómetro sendo eficaz na localização e determinação na distribuição espacial de elementos em diversos tipos de amostras. (Beckhoff,2006; Asfora,2010)

Este equipamento tem uma resolução da ordem de dezenas de μ m devido à colimação do feixe incidente, melhorando assim o limite de detecção para elementos de traço (*Op. Cit.*)

Um microfeixe de raios-X pode ser conseguido através de capilares concentradores ou configurações óticas, baseadas no fenómeno de reflexão total, dentre os quais os feixes de raios-X se propagam, refletindo-se sobre as paredes internas, sem sofrer dispersão ou atenuação. Esse feixe “concentrado” interage com a amostra e a radiação secundária aí produzida chega ao detetor de estado. Neste detetor os fótons, originam pulsos eletrónicos que através de um multicanal e de um computador acoplado converte estes resultados no espectro de fluorescência. O resultado final é um espectrograma com picos dos elementos químicos presentes na amostra. (Asfora,2010)

Para esta análise recorreu-se ao *M4Tornado da Bruker*. Este equipamento (fig.4.13.) apresenta um micro feixe pelo uso de uma lente policapilar. O feixe de raios-X passa por uma lente policapilar, constituída por inúmeros tubos de vidro oco com diâmetros muito pequenos (inferior a 2 mm), que possibilitam a obtenção de um feixe focalizado, com cerca de 25 μ m, devido a sucessivas reflexões totais do feixe dos raios-X provenientes do tubo. (citado em Fonseca,2017)



Figura 4.11 - Espectrómetro M4 Tornado

Quando o feixe interage com a amostra, são criados e emitidos raios-X característicos, que são captados pelo detetor dispersivo em energia. Este equipamento contém um *silicon drift detector*, SDD, que por possuir uma elevada resolução em energia, permite uma boa separação dos picos no espectro. O detetor tem como princípio de funcionamento a medição da energia dos fótons incidentes, através da ionização produzida no material do detetor (*Op. Cit.*)

4.4.1. Quantificação

A análise quantitativa do XRF, as intensidades de fluorescência medidas são convertidas em concentrações do analito, ou seja, em elementos alvo das amostras em estudo. Este levantamento é complexo, pois as intensidades medidas não só dependem da concentração do analito, mas também dos outros elementos da amostra (matriz), tipo de amostra (sólido, líquido e pó), método de preparação da amostra, forma e espessura da amostra analisada e das condições de medição tais como a configuração geométrica do espectrómetro, dimensão irradiada, distribuição espectral e de fluxo da radiação, e da eficiência do sistema de detecção (Sitko, R. & Zawisza, B., 2012)

Em 1955, *Sherman* propôs uma fórmula matemática capaz de calcular a intensidade de radiação do analito numa amostra com composição conhecida. Mais tarde, *Shiraiwa* e *Fujino* melhoraram a fórmula. A equação geral que permite calcular a intensidade da fluorescência de raios-X, I_i emitida pelo analito numa amostra de espessura x , quando é irradiado por um feixe de raios-X policromático é a seguinte:

$$I_i = \frac{d\Omega}{4\pi \sin \varphi_1} Q_i q_i W_i \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\text{edge}}} \tau_i(\lambda) I_0(\lambda) \frac{1 - e^{[-x(\lambda, \lambda_i) \rho x]}}{x(\lambda, \lambda_i)} \left(1 + \sum_j W_j S_{ij} \right) d\lambda$$

Na equação (), $d\Omega$ é o ângulo sólido diferencial para a radiação característica; i e j são os subscritos para o analito e o elemento da matriz, respetivamente; Q_i é a sensibilidade do espectrómetro para a radiação característica do analito i e o elemento da matriz j , respetivamente; $\lambda_{\min}$ e λ_{edge} são o comprimento de onda mínimo correspondente à energia máxima do espectro, e o comprimento de onda da descontinuidade de absorção do analito, respetivamente; $\tau_i(\lambda)$ é o coeficiente de absorção fotoelétrico do analito i para a radiação primária de comprimento de onda λ ; $I_0(\lambda)$ é a intensidade da radiação primária; p é a densidade da amostra; q_i é a sensibilidade do método para o analito i ; $X(\lambda, \lambda_i)$ é o coeficiente de atenuação mássico total da amostra para a radiação λ e a radiação fluorescente λ_i ; φ_1 é o ângulo de incidência da radiação primária e S_{ij} representa o termo de reforço para o elemento j da matriz. (Sitko, R. & Zawisza, B., 2012)

O método dos parâmetros fundamentais baseia-se na equação de *Sherman* e considera tanto os sinais de fluorescência primária como secundária, que permite calcular a intensidade de radiação do analito numa amostra de composição conhecida. Primeiramente é necessário assumir uma determinada composição para a amostra, as intensidades teóricas correspondentes a essa composição são comparadas com o espectro experimental, esta composição é ajustada até o espectro teórico coincidir com o experimental (Sitko, R. & Zawisza, B., 2012; Fonseca, 2017).

Este método permite realizar uma análise *standardless*, ou seja, sem recurso a padrões. A análise *standardless* pode ser alcançada através de uma etapa de calibração, em que uma função resposta do XRF para cada elemento é obtida usando um padrão de composição conhecida (de preferência semelhante em matriz e morfologia à amostra cuja composição se pretende determinar). Na análise *standardless* são fornecidos resultados com base em valores teóricos dos parâmetros fundamentais, eficiências, e sensibilidades, determinadas em fábricas e inseridas na programação do próprio espectrómetro. (Sitko, R. & Zawisza, B., 2012; Santos, 2020)

Para este estudo foi realizada uma análise semiquantitativa, apenas com uma amostra padrão para validação do processo, o que não tornou possível quantificar todos os elementos presentes. Em algumas amostras a análise semiquantitativa das amostras de São Domingos consistiu na identificação e quantificação dos elementos presentes por comparação com as matrizes constituídas para cada tipo de amostras.

De acordo com as três tipologias dos resíduos das amostras (*Roman*, *60's* e *Greywaste*) foram construídas diferentes matrizes diferenciadas pelos elementos identificados na sua composição, e validadas por recurso à amostra padrão. Essas matrizes estão discriminadas no Anexo 2.

4.4.2. Limites de deteção

O limite de deteção é definido como a menor concentração do elemento presente, que pode ser detetado numa amostra, mas não necessariamente quantificado na concentração em que um valor medido for maior que a incerteza associada a este. A equação para calcular o limite de deteção é a seguinte:

$$L. D. = \frac{3C_i\sqrt{n_B}}{n_P}$$

onde C_i é a concentração do elemento i , n_B a taxa de contagem para o fundo, e n_P a taxa de contagem para o pico correspondente (Carvalho, 2015)

A exatidão é medida por comparação do resultado experimental com o valor certificado. A equivalência estatística entre os valores certificados e observado podem ser utilizadas para confirmar a qualidade de medição. A exatidão é assim uma forma de validação do método quantitativo utilizado (Santos, 2020)

Para este estudo foram calculados os limites de deteção obtidos com o *M4 Tornado*, utilizado o padrão “SRM IAEA - soil7”. Nos Anexos 3, 4 e 5 estão presentes os valores das concentrações (valor médio e desvio padrão) obtidos na análise da amostra padrão, os valores certificados que se encontram tabelados, a diferença em percentagem dos valores das concentrações obtidos com o valor das concentrações certificadas ($\Delta\%$) e os limites de deteção calculados com o erro padrão para o modo de aquisição (Al-12.5 μ m e 600 μ A)

4.4.3. Amostragem Pontual

As pastilhas produzidas através do pó dos três resíduos foram submetidas a uma amostragem pontual recorrendo ao espectrómetro *M4 Tornado*. Estas pastilhas foram colocadas na plataforma XYZ do equipamento, a qual pode ser ajustada nas três direções do espaço para fazer espectros das regiões do nosso interesse. O sistema está equipado com câmaras de vídeo de elevada resolução, que nos permitem o posicionamento do feixe na região de interesse com precisão na ordem de centésimas de milímetro.

Os espectros de todas as amostras foram obtidos em vácuo com uma pressão inferior a 20mbar com o intuito de suprimir a absorção de radiação de raios-X secundários dos elementos leves no ar acima da amostra.

As condições de aquisição da análise foram predefinidas ao início, optando pela aplicação de uma tensão de 50V, uma corrente de 600 μ A e consoante os casos pela utilização dos filtros Al-12.5 e AlTiCu. Estes filtros são discos finos compostos por diferentes metais colocados entre a fonte de raios-X e a amostra e nos permitem reduzir a radiação de fundo e conforme o filtro selecionado melhora o sinal associado a elementos leves ou pesados. (*Portable Spectral Services*. 2021).

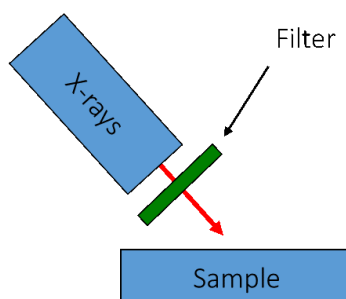


Figura 4.12 - Posição do filtro entre a amostra e a radiação (*Portable Spectral Services*. 2021)

Para cada amostragem pontual foram selecionados 4 pontos por pastilha, para obter uma melhor representatividade uma vez que as amostras apresentam alguma heterogeneidade. O tempo de medição em cada ponto foi 120 segundos.

Após os espectros obtidos e com recurso ao software *M4-Tornado* procedeu-se identificação dos elementos presentes em cada pico do espectro através da análise de cada pico com a respetiva energia de emissão do elemento correspondente. Para este cruzamento foi necessário recorrer a uma tabela de energias de cada elemento.

Durante este procedimento foi imprescindível proceder à desconvolução dos elementos Zr e Rh, uma vez que o ródio (Rh) não existe nas amostras e corresponde a um artifício que se deve ao facto do material do ânodo do tubo de raios-X ser composto por ródio. A existência de Zr é explicada pela impureza do alvo de Rh.

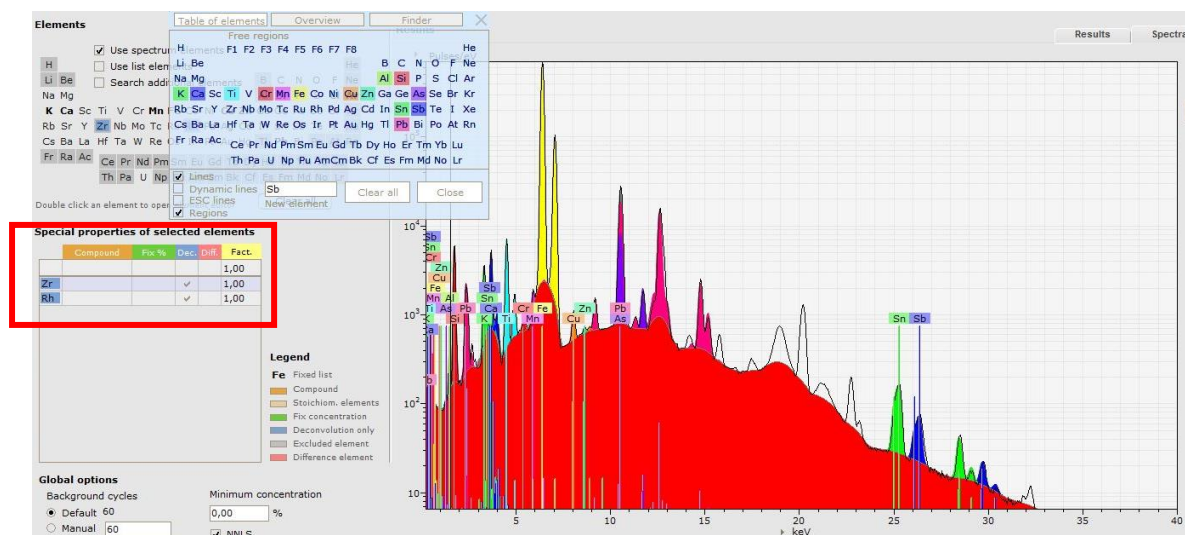


Figura 4.13 - Desconvolução de Zr e Rh no espectro

Na análise dos espectros surgiram-nos diversas dificuldades na interpretação dos resultados. Evidencia-se, a título de exemplo, um pico que ocorre no intervalo de energia de 12 a 14 keV, que não correspondia à energia de nenhum elemento. Após alguma averiguação, percebeu-se que este sinal correspondia à soma das energias do Fe K α e Fe K β . O aparecimento deste pico soma é um pico artifício que surge devido ao detetor do equipamento ao não conseguir discernir apropriadamente os dois fótons que chega origina este pico soma. Outra dificuldade que surge na interpretação destes espectros está relacionada com as energias de alguns elementos serem muito próxima, o que pode gerar interpretações incorretas, mas que pela prática e pela compreensão da presença ou não de outras riscas de menor intensidade acabou por ser resolvido com sucesso.

Estas análises permitiram obter os espectros com uma gama de picos de energias características de elementos específicos(fig.4.16).

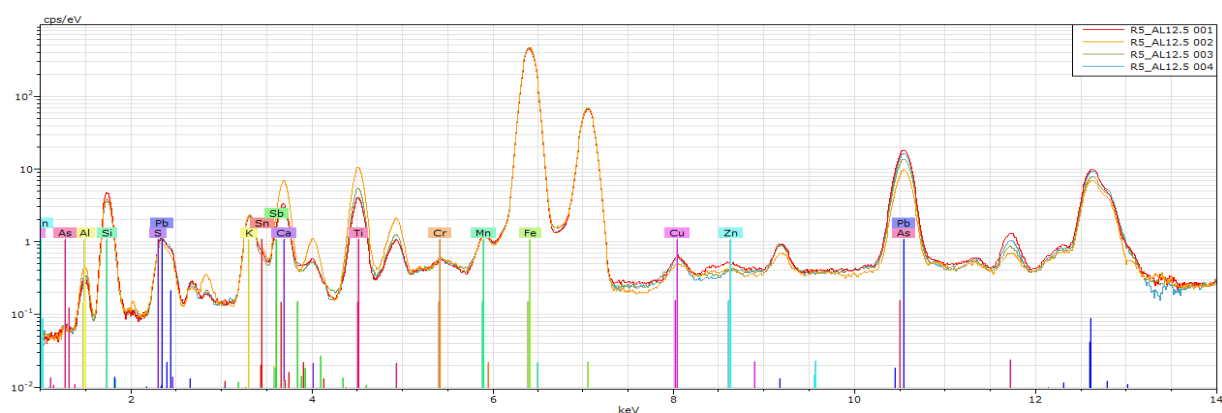


Figura 4.14 - Espectro final da amostra R5 com o filtro Al12.5

Como foi referido anteriormente foram aplicados os filtros Al_{12.5} e AlTiCu para as medições, no entanto tendo-se concluído ser o filtro leve (Al_{12.5}) aquele que permitiu uma maior consistência dos resultados.

5. Análise de Resultados

Este capítulo sobre resultados estatísticos subdivide-se em dois tópicos sendo discriminado conforme o tipo de equipamento utilizado, ou seja, para o subcapítulo “Identificação semiquantitativa elementar” foi utilizado o equipamento XRF sendo este um método de reconhecimento mais rápido e permitindo uma primeira identificação dos elementos químicos presentes. O subcapítulo sobre análises estatística utilizou-se o equipamento de μ -XRF, uma vez que este método permite uma identificação dos elementos com mais rigor. Para ambos os subcapítulos foram utilizadas duas séries de dados distintas consoante o tipo de equipamento usado.

5.1. Identificação semiquantitativa elementar

A presente análise estatística consiste na análise da média, desvio padrão, mediana, mínimo, máximo, coeficiente de *skewness* e curtose calculadas através das concentrações obtidas de cada elemento reconhecido nas amostras estudadas com recurso ao espectrómetro portátil de fluorescência de raios-X (XRF).

O seguinte conjunto de dados obteve-se com base em três grupos de amostras distintos 9 do grupo *Roman* (R), 8 do grupo 60's e 8 do grupo *GreyWaste* (GW). As medições foram realizadas no modo *Mining*, efetuando-se 3 medições por amostra. Ao todo foram realizadas 76 medições, com a seguinte distribuição por grupo de amostras: 9 de R, 8 de 60's e 8 de GW. Para cada grupo de 3 medições, calculou-se a respetiva média e desvio padrão.

Tabela 5.1 - Lista de *Critical Raw Materials* para a União Europeia de 2020 (adaptado de ec.eu-rope.eu)

Matérias Primas Críticas de 2020		
Antimónio	Háfnio	Fósforo
Barite	HREE	Escândio
Berílio	LREE	Silício
Bismuto	Índio	Tantalo
Borato	Magnésio	Tungstênio
Cobalto	Grafite	Vanádio
Coque (Carvão)	Borracha natural	Bauxite
Fluorite	Nióbio	Lítio
Gálio	Platinóides	Titânio
Germânio	Rocha fosfatada	Estrôncio

As tabelas 5.2, 5.3 e 5.4 sintetizam em separado cada elemento e os respetivos resultados de estatísticos descritivos, tendo-se calculado a média, desvio padrão, mediana, mínimo, máximo, coeficiente de *skewness* e curtose, expressos em partes por milhão (ppm).

A tabela 5.2 apresenta os elementos intitulados pela Comissão Europeia como *Critical Raw Materials* (CRM's), neste caso de análise apenas se encontram os elementos Antimónio (Sb), Tungstênio (W), Vanádio (V) Fósforo (P), Magnésio (Mg), Bismuto (Bi), Cobalto (Co), Titânio (Ti), Nióbio (Nb), Estrôncio (Sr) e Paládio (Pd – PGM's).

Seguidamente, na tabela 5.3. enquadram-se os elementos do grupo de *Non Critical Raw Materials* mas com interesse económico relevante, Zinco (Zn), Cobre (Cu), Prata (Ag), Chumbo (Pb), Estanho (Sn), Crómio (Cr), Selénio (Se), Ouro (Au), Manganês (Mn), Alumínio (Al), Molibdénio (Mo) e Enxofre (S).

A tabela 5.4 apresenta elementos como o Arsénio (As), Ferro (Fe), Potássio (K), Cálcio (Ca), Silício (Si), Cloro (Cl), Zircónio (Zr), Rubídio (Rb), Cádmio (Cd) e Bário (Ba).

Tabela 5.2 - Estatística dos elementos do grupo *Critical Raw Materials*

Elemento	Grupo	Média	Desvio P.	Mediana	Mín.	Máx.	C. Skew	Curtose
Sb	Roman	2694,0	72,2	2693,0	2548,0	2816,0	-0,37	-0,20
	60s	87,7	3,8	88,7	81,5	93,8	-0,13	1,13
	Greywaste	9420,1	2717,0	10358,0	2728,0	10755,8	-1,82	1,60
Co	Roman							
	60s							
	Greywaste	148,1	62,1	167,0	0,0	195,0	-1,60	1,10
Nb	Roman	11,0	1,0	11,0	10,0	13,0	0,85	-0,76
	60s	4,9	2,1	5,4	0,0	7,1	-1,42	0,83
	Greywaste	0,6	1,6	0,0	0,0	4,6	1,86	1,70
P	Roman	253,0	241,4	397,0	0,0	493,0	-0,16	-2,15
	60s							
	Greywaste	1094,0	425,9	1122,0	362,0	1649,9	-0,22	1,20
V	Roman	153,0	26,9	152,0	107,0	194,0	-0,12	-1,21
	60s	51,3	55,8	42,5	0,0	121,8	0,09	2,12
	Greywaste							
Ti	Roman	3938,0	347,0	4107,0	3472,0	4340,0	-0,22	-1,92
	60s	482,8	40,9	474,8	426,7	561,2	0,60	0,76
	Greywaste	670,5	141,9	657,0	534,0	992,3	1,24	0,50
W	Roman	357,0	45,3	349,0	316,0	469,0	1,50	1,18
	60s							
	Greywaste	67,7	191,5	0,0	0,0	541,5	1,86	1,70
Sr	Roman	66,0	2,5	66,0	62,0	69,0	-0,26	-1,64
	60s	21,6	0,9	21,6	20,1	23,0	-0,03	0,95
	Greywaste							
Pd	Roman							
	60s							
	Greywaste	36,6	16,3	40,0	0,0	55,4	-1,18	0,40
Bi	Roman							
	60s							
	Greywaste	3051,8	1066,7	3339,0	480,0	3804,6	-1,67	1,20
Mg	Roman							
	60s							
	Greywaste	224,6	635,1	0,0	0,0	1796,5	1,86	1,70

Tabela 5.3 – Estatística dos elementos do grupo *Non Critical Raw Materials*

Elemento	Grupo	Média	Desvio P.	Mediana	Mín	Máx	C. Skew	Curtose
Pb	Roman	26721,0	957,1	26910,0	24899,0	27666,0	-0.69	-1.12
	60s	1376,2	19,8	1370,1	1349,6	1403,6	0.25	1.65
	Greywaste	232081,1	71193,9	254702,0	57590,0	271694,2	-1.78	1.5
Ag	Roman	56,0	3,5	57,0	51,0	60,0	-0.09	-1.81
	60s	9,6	8,3	13,6	0,0	20,4	-0.22	1.90
	Greywaste	79,2	25,0	88,0	19,0	94,6	-1.69	1.2
Cu	Roman	401,0	12,2	403,0	386,0	416,0	-0.12	-1.96
	60s	2162,4	70,8	2167,4	2020,9	2265,9	-0.58	0.39
	Greywaste	541,9	676,0	309,0	253,0	2211,6	1.84	1.6
Zn	Roman	52,0	9,0	52,0	40,0	66,0	0.30	-1.56
	60s	13618,2	108,0	13588,3	13468,5	13783,1	0.28	1.50
	Greywaste	867,2	671,2	639,0	567,0	2526,7	1.85	1.6
Sn	Roman	6650,0	183,1	6600,0	6439,0	7033,0	0.81	-0.54
	60s	158,2	10,0	160,2	144,0	171,3	-0.18	1.70
	Greywaste	14706,6	4837,7	16247,0	2792,0	16990,1	-1.82	1.6
Cr	Roman	215,0	57,0	194,0	162,0	354,0	1.43	1.01
	60s	184,0	18,4	184,1	156,6	217,2	0.31	0.96
	Greywaste							
Se	Roman							
	60s							
	Greywaste	52,1	71,9	0,0	0,0	143,7	0.43	2.0
Mn	Roman	443,0	43,1	456,0	386,0	496,0	-0.09	-1.91
	60s	526,9	18,4	526,7	505,4	552,7	0.12	1.92
	Greywaste	628,8	206,2	708,0	148,0	747,7	-1.51	0.7
Mo	Roman	65,0	1,4	65,0	62,0	67,0	-0.56	-0.91
	60s	8,5	0,9	8,1	7,7	10,4	1.18	0.05
	Greywaste	2,2	6,2	0,0	0,0	17,6	1.86	1.7
Al	Roman	6245,0	2257,4	7339,0	3343,0	8903,0	-0.18	-1.98
	60s	2317,5	178,5	2353,8	2047,6	2521,6	-0.52	1.47
	Greywaste	1331,5	1295,9	1085,0	0,0	4347,9	1.41	0.8
Au	Roman							
	60s							
	Greywaste	106,5	147,1	0,0	0,0	297,4	0.43	2.0
S	Roman	14611,0	2075,6	15058,0	11365,0	17147,0	-0.47	-1.45
	Sixties	21558,8	621,6	21616,0	20316,2	22604,0	-0.40	0.00
	Greywaste	129346,8	17743,0	130028,0	106081,0	160249,3	0.22	1.1

Tabela 5.4 - Estatística do grupo dos restantes elementos

Elemento	Grupo	Média	Desvio P.	Mediana	Mín.	Máx.	C. Skew	Curtose
Zr	Roman	120,0	2,6	121,0	116,0	123,0	-0,13	-1,75
	60s	77,8	1,5	78,1	74,7	79,5	-0,83	0,65
	Greywaste	1,7	4,9	0,0	0,0	13,8	1,86	1,70
Ca	Roman	6073,0	542,4	6231,0	5418,0	6758,0	-0,10	-1,92
	60s	48602,8	817,2	48518,8	47596,4	49668,9	0,07	1,87
	Greywaste	7885,6	5392,9	7371,0	0,0	19192,1	0,75	0,00
K	Roman	7879,0	920,1	8345,0	6618,0	9134,0	-0,14	-1,82
	60s	1633,4	141,4	1616,5	1489,7	1906,7	0,65	0,96
	Greywaste	2436,2	2489,1	1655,0	1279,0	8578,5	1,83	1,60
Si	Roman	83809,0	17329,6	93820,0	60452,0	101114,0	-0,28	-1,97
	60s	57275,4	2546,6	58336,4	52875,1	59346,7	-0,75	1,32
	Greywaste	23412,5	3052,0	23690,0	18419,0	28522,0	0,01	1,00
Cl	Roman	428,0	43,8	429,0	357,0	509,0	0,22	-0,83
	60s	301,5	20,4	299,3	269,8	337,1	0,17	1,03
	Greywaste	1407,9	250,4	1468,0	833,0	1615,8	-1,38	0,50
As	Roman	3150,0	256,5	3261,0	2685,0	3385,0	-0,64	-1,34
	60s	32,4	34,8	29,9	0,0	69,5	0,01	2,22
	Greywaste	28757,8	8643,4	31498,0	8074,0	35068,1	-1,62	1,10
Rb	Roman	16,0	1,4	16,0	14,0	19,0	0,72	-0,32
	60s	1,0	1,8	0,0	0,0	4,4	1,00	1,02
	Greywaste	1,7	4,8	0,0	0,0	13,5	1,86	1,70
Fe	Roman	250041,0	13495,3	255598,0	229879,0	263298,0	-0,31	-1,82
	60s	329732,7	3413,9	330223,6	324308,4	334514,3	-0,33	1,35
	Greywaste	7145,6	8668,5	4212,0	3333,0	28579,2	1,85	1,60
Cd	Roman							
	60s							
	Greywaste	87,8	31,4	97,0	28,0	120,0	-0,67	1,00
Ba	Roman	1264,0	53,2	1274,0	1192,0	1358,0	0,11	-1,15
	60s	279,5	20,0	279,1	239,2	306,6	-0,64	0,48
	Greywaste	290,5	134,6	348,0	0,0	391,4	-1,21	0,10

Dentro do grupo identificado por CRM (*Critical Raw Materials*) conclui-se através dos valores da média que o resíduo *Greywaste* demonstra ser aquele com as maiores concentrações de elementos, neste caso de Sb, Co, P, Pd, Bi e Mg sendo que alguns apenas foram identificados neste grupo. Sb, Co, P, Pd e Bi apresentam coeficientes de *skewness* negativos e valores de *curtose* positivos o que indica que estes elementos têm uma distribuição assimétrica à esquerda e leptocúrtica enquanto que Mg apresenta valores positivos para ambos o que indica uma distribuição assimétrica à direita e leptocúrtica.

Através desta análise de valores dos coeficientes, conclui-se que os elementos Sb, Co, P, Pd, Bi e Mg demonstram uma alta concentração de dados nos valores mais elevados, acresce o facto que a média é influenciada pela cauda da distribuição, ou seja, neste caso irá se deslocar para a direita indicando que as ocorrências de valores altos são mais frequentes e a existência de menos valores abaixo da média do que acima desta. Todos estes elementos mencionados apresentam uma distribuição leptocúrtica, ou seja, têm uma distribuição mais alta e concentrada em relação a uma distribuição normal, indicando que os valores em questão estarão mais concentrados em redor da média.

Verificou-se que os restantes elementos V, Ti, W e Sr distinguem-se no grupo *Roman* com as maiores concentrações, no caso de V e Ti os seus valores de curtose e de *skewness* são negativos o que indica uma distribuição assimétrica à esquerda platocúrtica, ou seja, uma maior frequência de valores elevados mas menos concentrados em redor da média. Enquanto que a curtose é positiva em W e Sr indicando uma função leptocúrtica sugerindo que os valores estão mais concentrados perto da média, os seus coeficientes de *skewness* diferem no sinal, ou seja, W retrata uma assimetria à direita e Sr à esquerda, indicando que o elemento W apresenta uma maior frequência de valores elevados acima da média contrariamente a Sr.

Em termos de distribuição assimétrica foi possível concluir que em V, Sr e Ti a maior concentração de dados está nos valores mais altos, a cauda mais longa da distribuição fica à esquerda indicando a ocorrência dos valores baixos com uma menor frequência. Relativamente ao caso de W verifica-se o contrário. Porém no que toca ao achatamento da distribuição, V e Ti são do tipo platocúrtico indicando uma distribuição de valores menos concentrada em redor da média comparativamente a uma normal enquanto que W e Sr demonstram uma distribuição de valores mais concentrada em redor da média.

Não foi possível verificar concentrações médias significativas no grupo de *Roman* em nenhum elemento.

Relativamente aos elementos de interesse económico como por exemplo Cu, Al e Zn, estes exibem concentrações médias elevadas no grupo 60's diferindo-se nos valores do coeficiente de *skewness* com Cu e Al que revelam uma distribuição assimétrica à esquerda enquanto que Zn à direita, no entanto revelam valores de curtose positivos o que indica uma distribuição leptocúrtica, em que os valores estarão mais concentrados em redor da média. Cu e Al exibem as maiores concentrações de dados nos valores mais altos e ocorrência de valores acima da média, contrariamente a Zn que demonstra a maior concentração nos valores mais baixos e com observações abaixo da média.

Pb, Sn, Se, Mn, Ag, Au e S exibem as maiores concentrações nos *Greywaste*, em que Pb, Sn, Ag, Se e Mn têm coeficientes de *skewness* negativos e de curtose positivos indicando distribuições assimétricas à esquerda e leptocúrticas, ou seja, distribuições achatadas persistindo valores mais distribuídos e menos concentrados perto da média e com as maiores concentrações de dados nos valores mais altos. No caso de Au e S demonstram ser distribuições assimétricas à direita e leptocúrticas, o que sugere que tais elementos têm uma distribuição mais concentrada no valor média e uma maior frequência de dados nos valores mais baixos.

No caso das *Roman*, apenas se verificou-se concentrações de valor relevante de Cr e Mo contrariamente aos restantes grupos analisados.

De acordo com as médias calculadas, verificou-se concentrações altas de Zr, K, Si, Rb e de Ba nos resíduos *Roman*. Neste grupo de elementos concluiu-se através dos valores do coeficiente de *skewness* e de curtose que Zr, K e Si apresentam uma distribuição assimétrica à esquerda e platocúrtica donde Si tem os valores negativos mais baixos, ou seja, os dados destes elementos irão se concentrar maioritariamente no valores mais baixos e com uma distribuição de valores mais distribuída em relação à média. Os elementos Rb e Ba diferem-se, uma vez que Rb demonstra uma distribuição assimétrica

à direita e platicúrtica enquanto que Ba conclui ser uma assimetria à esquerda com um valor de curtose negativo indicado uma distribuição leptocúrtica. No caso de Rb os dados vão se aglomerar nos valores mais baixos e menos concentrados em redor da média contrariamente ao elemento Ba.

Apenas foi detetado Cd no grupo *Greywaste*, segundo o seu coeficiente de *skewness* este elemento apresenta uma distribuição assimétrica à direita e de carácter leptocúrtica. Dentro deste mesmo grupo de resíduo verificou-se que tem as maiores concentrações de Cl e de As, ambos os elementos têm um valor de curtose positivo o que indica uma distribuição leptocúrtica, relativamente aos seus coeficientes de *skewness* conclui-se uma assimétrica negativa. Apesar da diferenciação no tipo curtose, estes elementos exibem maior frequência em valores mais baixos.

Os restantes elementos (Fe e Ca) enquadram-se no grupo 60's com curtose positiva indicando uma distribuição leptocúrtica. Segundo o coeficiente de *skewness* do Ca, este apresenta uma distribuição assimétrica à direita ao contrário de Fe que apresenta ser uma distribuição à esquerda. Neste caso, Ca e Fe demonstram uma centralização dos dados perto do valor média, contudo Fe apresenta uma maior frequência de valores mais elevados ao contrário de Ca que demonstra valores mais baixos.

Todos os elementos com as maiores concentrações apresentam uma distribuição não simétrica segundo os seus coeficientes de *skewness*, no entanto é possível concluir separadamente que existem elementos com distribuição simétrica ou aproximadamente como o caso do Si nos *Greywaste* e de As nas 60's.

Observa-se que dentro dos valores medidos de curtose, Ca no grupo *Greywaste* apresenta o mesmo achatamento de uma curva de distribuição normal, denominando-se por curva mesocúrtica. Dentro desta definição é possível enquadrar ainda Ba com um valor de curtose de 0,1.

As figuras 5.1, 5.2 e 5.3 mostram as *boxplots* dos elementos de cada resíduo para uma melhor visualização dos dados calculados anteriormente.

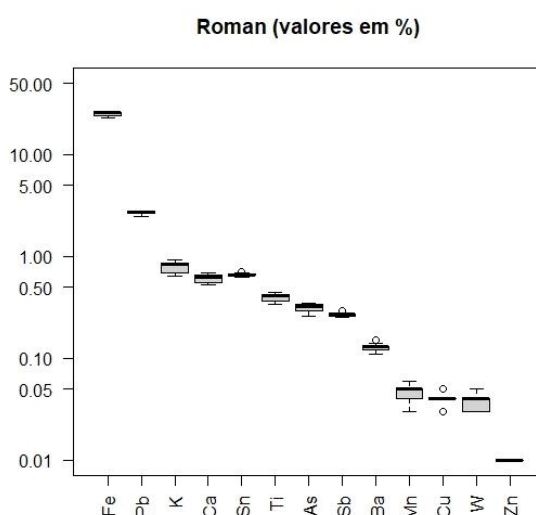


Figura 5.1 - *Boxplots* dos elementos encontrados no grupo *Roman*

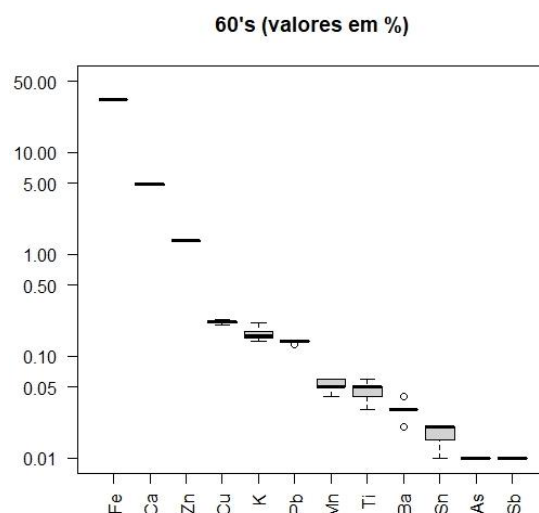


Figura 5.2 - *Boxplots* dos elementos encontrados no grupo 60's

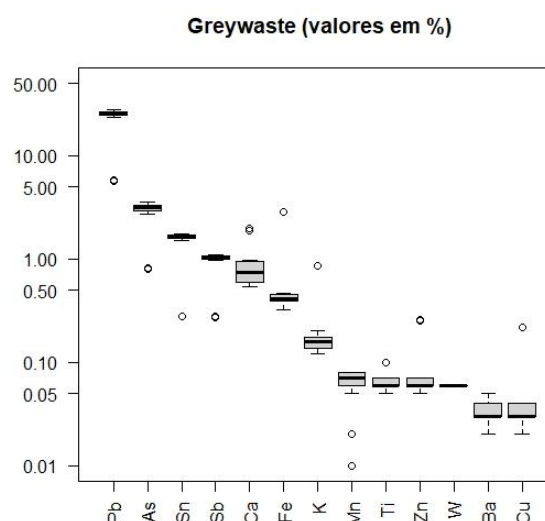


Figura 5.3 - *Boxplots* dos elementos encontrados no grupo *Greywaste*

Através da análise dos estatísticos descritivos calculados, conclui-se que no grupo dos *CRM*, os resultados revelaram elevadas concentrações de Antimónio, Fósforo, Titânio e Bismuto, sendo estas mais destacadas nas amostras *GreyWaste*.

Elemento não críticos como Cobre, Zinco, Estanho, Chumbo exibem concentrações elevadas em ambos os 3 grupos de amostras analisadas, o que era de se esperar dado o tipo de enquadramento metalogenético, o tipo de exploração e minerais processados (que se relacionam com depósitos de sulfuretos polimetálicos maciços), no entanto é de salientar que tanto a Prata como o Ouro mostram que são elementos também a ter em conta em termos de concentrações pois são estudados à escala de partes por bilhão (ppb). e neste caso de estudo verifica-se valores à escala de ppm.

Após uma breve análise através dos dados univariados conclui-se que o grupo *Greywaste* exhibe as concentrações mais elevadas de diversos elementos com potencial interesse económico como Antimónio, Bismuto, Chumbo, Fósforo, Ouro, Prata e Estanho, no entanto as amostras 60s demonstram

também a distinta particularidade de apresentam os valores mais elevados de Cobre, Zinco e Manganês enquanto que as amostras *Roman* mostram elementos como Alumínio e Titânio em concentrações elevadas e outros como Cr e Mo.

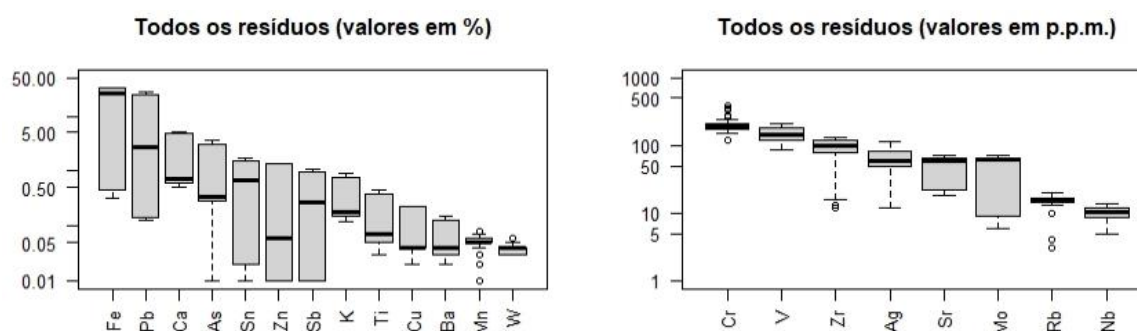


Figura 5.4 - Boxplots com as concentrações totais dos elementos

No entanto não são só elementos com elevado interesse económico que apresentam concentrações elevadas, metais pesados como As, Pb, Ba, Al e Cd encontram-se presentes nos 3 grupos de amostras e possuem como particularidade e problema, o facto de se caracterizarem como metais tóxicos. Cruzando as concentrações médias obtidas com o Decreto-Lei nº276, os metais pesados Cd, Cu, Pb, Zn e Cr conclui-se que todos excedem os valores limite nos três grupos de resíduos. Apesar destes elementos demonstrarem uma elevada toxicidade ainda assim têm potencial com valor económico para reprocessamento como por exemplo o Cobre e Zinco.

O reprocessamento destes metais pesados pode reduzir os impactes ambientais na zona, no entanto se o seu reprocessamento revelar ser demasiado dispendioso *versus* os lucros obtidos então neste caso o reprocessamento destes será difícil de executar e manter estes resíduos no local será a melhor solução até se descobrir novos métodos mais vantajosos de reprocessamento.

Tabela 5.5 - Valores limite de concentração de metais pesados nos solos em função do seu pH (adaptada do Decreto-Lei nº276/2009)

Parâmetro	pH ≤ 5,5	5,5 ≤ pH ≤ 7	pH > 7
	mg/kg de matéria seca		
Cádmio	1	3	4
Cobre	50	100	200
Chumbo	50	300	450
Zinco	1	1,5	450
Crómio	50	200	300

No caso dos metais tóxicos, a reciclagem pode não ser tão importante para o meio ambiente quanto garantir que esses metais não se tornem biologicamente disponíveis durante ou após o uso na economia. A recuperação dos metais tóxicos contidos nos produtos depende de incentivos regulatórios, do desenvolvimento de uma infraestrutura de recolha adequada e das tecnologias de processo disponíveis. Esses fatores combinam para determinar a economia da recuperação de metais secundários de fontes distintas. Alternativamente, o impacto ambiental potencial de metais tóxicos pode ser reduzido pela sua disposição em uma forma inerte. (Wernick & Themelis, 1998)

5.2. Análise de resultados por micro fluorescência

5.2.1. Análise Univariada

Neste subcapítulo foi feita uma análise univariada dos dados do μ -XRF que consiste numa descrição individual de cada variável com base em estatísticos descritivos calculados. Para tal foi calculado a média, desvio padrão, mediana, mínimo, máximo, coeficiente de *skewness* e curtose para cada elemento químico consoante o tipo de resíduo. Estes estatísticos descritivos básicos foram calculados no *software R* e organizado segundo o tipo de resíduo e elemento químico presente.

Tabela 5.6 - Estatística descritiva de cada elemento por tipo de amostra

	Elemento	Média	Desvio P.	Mediana	Mín.	Máx.	C. Skew	Curtose
Roman	Al	1,39	0,13	1,38	1,19	1,59	-0,28	-1,19
	Si	9,17	0,75	9,21	7,74	10,12	-0,41	-0,95
	S	38,68	3,61	37,39	34,76	46,16	0,84	-0,64
	K	0,9	0,11	0,9	0,76	1,13	0,56	-0,8
	Ca	0,49	0,1	0,47	0,36	0,66	0,39	-1,26
	Ti	0,54	0,07	0,52	0,46	0,7	0,83	-0,28
	Cr	0,03	0,03	0,02	0,01	0,08	0,81	-1,05
	Mn	0,02	0,01	0,02	0,01	0,03	0,43	-1,56
	Fe	23,55	1,68	23,53	21,22	26,43	0,18	-1,32
	Cu	0,02	0,01	0,02	0,01	0,04	1,32	0,93
	Zn	0	0	0	0	0	1,47	0,56
	As	0,25	0,05	0,23	0,19	0,34	0,54	-1,22
	Sn	0,28	0,02	0,27	0,26	0,33	1,1	-0,17
	Sb	0,12	0,01	0,12	0,1	0,14	-0,37	-0,33
	Pb	1,68	0,17	1,73	1,47	1,89	-0,03	-1,83
60s	Al	0,6	0,07	0,62	0,44	0,64	-1,81	1,6
	Si	6,19	0,67	6,44	4,84	6,8	-0,84	-0,77
	S	31,47	6,76	28,38	25,43	46,54	1,24	0,21
	K	0,14	0,01	0,15	0,12	0,16	-0,95	-0,49
	Ca	4,56	0,45	4,61	3,78	5,37	0,04	-0,47
	Ti	0,06	0,01	0,06	0,04	0,07	-1,2	0,19
	Mn	0,03	0,01	0,03	0,02	0,04	0	-0,56
	Fe	32,05	3,26	33,2	24,75	35,28	-1,23	0,29
	Cu	0,11	0,02	0,11	0,09	0,13	0,06	-2,08
	Zn	1,12	0,13	1,09	0,93	1,29	0,07	-1,58
	Pb	0,1	0,01	0,1	0,07	0,11	-0,78	-0,3
Greywaste	Al	0,85	1,31	0,22	0	3,77	1,26	0,16
	Si	4,65	2,69	3,91	1,71	8,7	0,48	-1,52
	S	68,19	5,98	67,97	62,35	80,58	0,85	-0,45
	Ca	0,69	0,99	0,21	0	2,7	1,02	-0,66
	Ti	0,11	0,04	0,1	0,06	0,18	0,52	-1,46
	Mn	0	0,01	0	0	0,04	1,86	1,7
	Fe	1,55	2,78	0,57	0,39	8,43	1,84	1,68
	Cu	0,04	0,06	0,02	0,01	0,2	1,82	1,63
	Zn	0,09	0,1	0,06	0,03	0,34	1,77	1,52
	As	1,31	0,39	1,25	0,81	1,82	0,09	-1,83
	Sn	0,45	0,15	0,47	0,2	0,66	-0,23	-1,38
	Sb	0,43	0,11	0,43	0,3	0,58	0,05	-1,86
	Pb	13,2	3,7	13,19	6,02	17,88	-0,57	-0,79
	Bi	0,17	0,05	0,16	0,11	0,24	0,11	-1,78

A estatística univariada no grupo *Roman* demonstram a predominância dos elementos S e Fe nas amostras destacando-se com valores médios de 38,68% e 23,55% respetivamente. Relativamente à sua distribuição segundo o seu coeficiente de *skewness* ($S=0,84$ e $Fe=0,18$) temos uma distribuição assimétrica à direita indicando uma concentração elevada dos dados nos valores mais baixos, a cauda de distribuição localiza-se à direita reforçando o facto da baixa frequência de valores altos. Em termos

de valores de curtose ($S = -0,64$ e $Fe = -1,32$) ambos demonstram uma distribuição platicúrtica, mostrando que estes valores estarão mais distribuídos e menos perto do valor média.

Contudo em termos de matérias primas críticas neste conjunto é possível verificar a presença de Ti, Sb e Sn com valores médios de 0,54%, 0,28% e 0,12% respetivamente, e com valores de curtose negativos indicando uma distribuição platicúrtica. Tais elementos diferem em termos assimétricos segundo os valores do coeficiente de *skewness* ($Ti = 0,83$; $Sn = 1,10$ e $Sb = -0,37$) indicando uma distribuição assimétrica à esquerda no Ti e Sn, e uma distribuição à direita no Sb. Neste caso verifica-se a existência de uma maior frequência de dados com valores elevados referente aos elementos Ti e Sn contrariamente a Sn, sendo a distribuição platicúrtica e apesar da diferença de coeficiente de *skewness*, os valores irão estar menos concentrados em redor do valor médio.

Elementos com certa importância económica como Pb, Cu, Cr e Mn apresentam respetivamente, valores médios de 1,68%, 0,02%, 0,02% e 0,03%, e segundo o seu coeficiente de *skewness* ($Pb = -0,03$; $Cu = 1,32$; $Cr = 0,81$; $Mn = 0,43$) distribuição assimétrica à esquerda de Cu, Zn, Cr e Mn, e direta de Pb. Neste tipo de resíduo a presença de Zn é nula. Averigua-se uma maior aglomeração de dados nos valores elevados nos elementos Cu, Zn, Cr e Mn.

O grupo 60's apresenta o menor número de elementos detetados com 11 e também exibe ausência de As ao contrário dos outros dois grupos. Contudo tal como o resíduo *Roman*, é observável a predominância de S e Fe segundo os valores médios, neste caso respetivamente com $S = 31,47\%$ e $33,05\%$. Estes elementos diferem na caracterização de assimetria, ou seja, S apresenta de coeficiente de *skewness* de 1,24 indicando uma distribuição assimétrica à direita verificando uma maior frequência de valores elevados e Fe um coeficiente de *skewness* de -1,24 apresentado uma distribuição assimétrica à esquerda. No entanto ambos exibem valores de curtose positivos ($S = 0,21$ e $Fe = 0,29$), o que indica uma distribuição leptocúrtica, em que os seus valores demonstram estar mais próximos do valor médio. É possível observar valores médios consideráveis de Ca e Si com 6,19% e 4,56% respetivamente.

Relativamente a elementos críticos apenas se pode observar a presença de Ti nas amostras 60's, com um valor médio baixo de 0,06% comparativamente ao valor obtido das amostras *Roman*. Este apresenta uma distribuição assimétrica à esquerda com um coeficiente de *skewness* de -1,20 e de curtose 0,19 indicando uma curva de distribuição leptocúrtica, em que existe uma maior frequência de valores mais elevados acima da média e uma distribuição de valores mais perto do valor médio.

Contudo em termos de elementos de importância económica, este tipo de amostras demonstra a presença de Pb, Zn e de Cu, é de salientar que nestas amostras verificou-se um elevado valor médio de Zn com 1,12%, ao contrário de Pb e Cu em que se observou apenas 0,10% e 0,11%, respetivamente. Zn e Cu apresentam uma distribuição à esquerda com coeficientes de *skewness* de 0,06 para Cu e de 0,07 para Zn, ao contrário de Pb que mostra uma distribuição à direita devido ao seu coeficiente ser de -0,78. Relativamente ao grau de achatamento da distribuição, verificou-se valores negativos de curtose ($Pb = -0,3$; $Cu = -2,08$ e $Zn = 1,58$) concluindo uma distribuição leptocúrtica indicando que os valores destes estão mais próximos do valor médio.

De notar que de todos os elementos presentes neste grupo apenas o elemento Mn demonstra uma distribuição simétrica com um coeficiente de *skewness* de valor 0. Porém conforme o valor de curtose de -0,56 a sua curva de distribuição é platicúrtica, indicando uma distribuição mais achatada, ou seja, valores estarão mais distribuídos e menos concentrados em redor do valor médio. Mn apresenta um valor médio baixo de 0,03%.

Por fim, analisando o grupo *Greywaste* nota-se que em termos de predomínio, existe uma diferença de elementos relativamente aos outros dois grupos. Neste caso, S tem um elevado valor médio de 68,19% com uma distribuição assimétrica à esquerda e platicúrtica fundamentado com um coeficiente de *skewness* de 0,85 e um valor de curtose de -0,45, ou seja, S apresentar maior frequência nos valores mais elevados e menos concentrados comparativamente ao valor médio.

Relativamente ao Sn, Sb, Bi e Ti que são os elementos críticos presentes neste tipo de amostra exibem valores médios de 0,45%, 0,43%, 0,17% e 0,11% respetivamente. Verifica-se que Bi, Sb e Ti mostram coeficientes de *skewness* positivos (Bi=0,11; Sb= 0,05; e Ti=0,52), sendo um indicador de distribuições assimétricas à esquerda em que os valores acima da média serão mais frequentes ao contrário de Sn. Em termos de achatamento das curvas de distribuições todos os elementos têm valores de curtose negativos o que aponta uma distribuição platicúrtica, indicando uma distribuição distribuída e com valores menos próximos da média.

Dentro dos restantes elementos, distingue-se ainda o Pb com um elevado valor médio de 13,2% ao contrário de Cu e Zn que também são considerados importantes no mercado, no entanto em termos de valores médios exibem valores baixos, neste caso com 0,09% de Zn e 0,04% de Cu. Pb exibe uma distribuição assimétrica à direita e platicúrtica ao contrário de Zn e Cu que apresentam à direita e leptocúrtica. Apesar de Zn e Cu exibirem valores médios baixos, o facto de se enquadrarem numa distribuição negativa os dados irão se concentrar nos valores mais elevados e mais concentrados em redor da média.

Para complementar esta análise foram calculadas as *boxplots* dos elementos dos três grupos de amostras

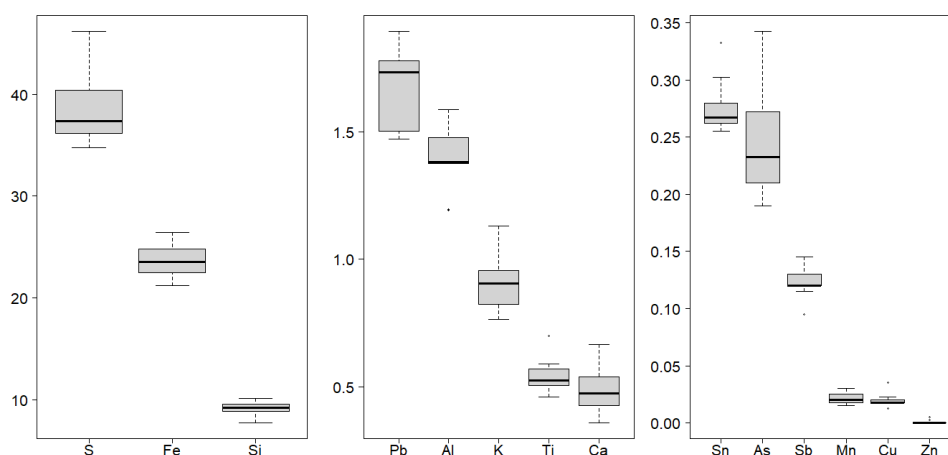


Figura 5.5 - *Boxplots* dos elementos do grupo *Roman*

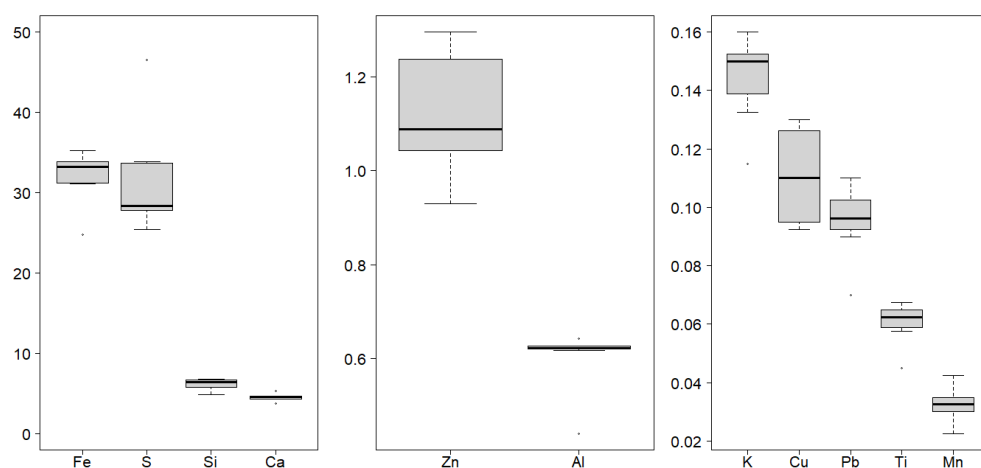


Figura 5.6 - Boxplots dos elementos do grupo 60's

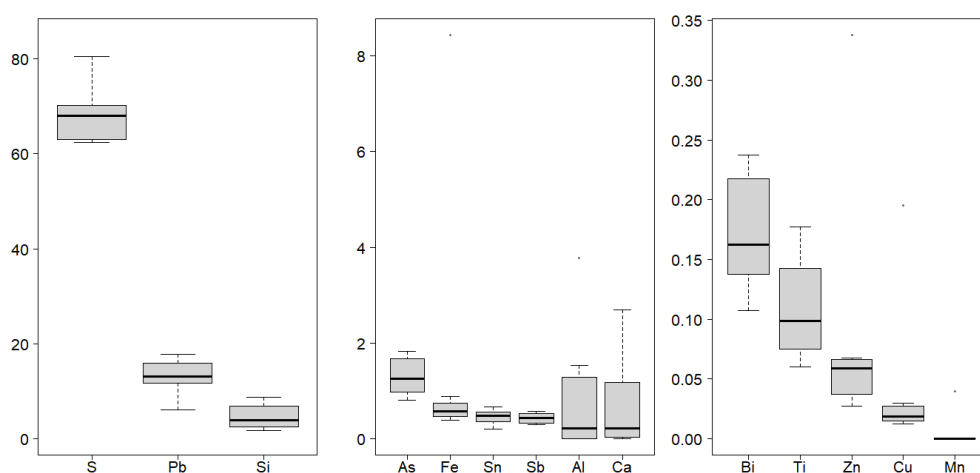


Figura 5.7 - Boxplots dos elementos do grupo Greywaste

Conclui-se que o elemento químico S é predominante em todos os grupos amostrais, destacando-se nos *Greywaste* com um valor médio de 68,19% comparativamente nas amostras *Roman* e 60's com uma média de 38,68% e 31,47%, respetivamente. Relativamente aos elementos pertencentes à lista de *Critical Raw Materials* mencionada neste subcapítulo, conclui-se que *Greywaste* apresenta os valores médios mais consideráveis de Sb e Sn com 0,45% e 0,43%, comparativamente às *Roman* que apresentam valores de 0,28% e 0,13% respetivamente, contudo a presença destes elementos é inexistente nas 60's.

O elemento Ti encontra-se presente em todos os grupos destacando-se nas *Roman* com um valor médio de 0,54% em relação aos valores de 0,06% e 0,11% nas 60's e *Greywaste*. O Bi apenas se encontra presente nas *Greywaste* com valor médio de 0,17%. A presença de metais com importância económica relevante como o Cu, Zn, Pb estão presentes em quase todos os grupos. De salientar que as amostras 60's exibem os valores médios mais altos de Cu e Zn com 0,11% e 1,12%, respetivamente.

A presença de Zn é inexistente nas *Roman*. Contudo nos *Greywaste*, observa-se os valores mais altos de Pb com 13,2%.

5.2.2. Análise Bivariada

A análise estatística bivariada permite observar a relação entre pares de variáveis. Neste caso de estudo executou-se matrizes de correlações e respetivos diagramas para os 3 grupos amostrais. Foram calculados os coeficientes de correlação de *Spearman* (não linear) e de *Pearson* (linear) entre as variáveis. Os números acima da diagonal principal correspondem ao coeficiente de *Spearman* e os abaixo ao de *Pearson*

Tabela 5.7 - Matriz de correlação do grupo Roman

		Al	Si	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Sn	Sb	Pb
Roman	Al	1,00	0,51	-0,89	0,51	0,85	0,60	-0,17	0,57	0,74	0,77	0,31	0,29	0,14	0,28	0,36
	Si	0,51	1,00	-0,63	-0,01	0,29	0,23	-0,08	0,00	0,15	0,60	0,01	0,43	0,12	0,36	0,38
	S	-0,89	-0,63	1,00	-0,38	-0,69	-0,56	0,22	-0,69	-0,86	-0,63	-0,33	-0,24	-0,30	-0,09	-0,47
	K	0,51	-0,01	-0,38	1,00	0,32	-0,14	0,61	0,16	0,40	0,44	-0,14	0,30	0,34	-0,12	0,53
	Ca	0,85	0,29	-0,69	0,32	1,00	0,87	-0,23	0,53	0,64	0,54	0,69	-0,07	-0,07	0,29	-0,07
	Ti	0,60	0,23	-0,56	-0,14	0,87	1,00	-0,56	0,59	0,58	0,21	0,88	-0,27	-0,22	0,19	-0,35
	Cr	-0,17	-0,08	0,22	0,61	-0,23	-0,56	1,00	-0,43	-0,28	0,10	-0,30	0,24	-0,06	-0,20	0,13
	Mn	0,57	0,00	-0,69	0,16	0,53	0,59	-0,43	1,00	0,91	0,20	0,47	-0,28	0,17	-0,41	0,06
	Fe	0,74	0,15	-0,86	0,40	0,64	0,58	-0,28	0,91	1,00	0,35	0,44	-0,02	0,28	-0,19	0,30
	Cu	0,77	0,60	-0,63	0,44	0,54	0,21	0,10	0,20	0,35	1,00	-0,14	0,23	0,20	0,43	0,43
	Zn	0,31	0,01	-0,33	-0,14	0,69	0,88	-0,30	0,47	0,44	-0,14	1,00	-0,33	-0,39	-0,10	-0,57
	As	0,29	0,43	-0,24	0,30	-0,07	-0,27	0,24	-0,28	-0,02	0,23	-0,33	1,00	-0,13	0,29	0,46
	Sn	0,14	0,12	-0,30	0,34	-0,07	-0,21	-0,06	0,17	0,28	0,20	-0,39	-0,13	1,00	0,05	0,81
	Sb	0,27	0,36	-0,09	-0,12	0,29	0,19	-0,20	-0,41	-0,19	0,43	-0,10	0,29	0,05	1,00	0,17
	Pb	0,36	0,38	-0,47	0,53	-0,07	-0,35	0,13	0,06	0,30	0,43	-0,57	0,46	0,81	0,17	1,00

Tabela 5.8 - Matriz de Correlação do grupo 60's

		Al	Si	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn	Pb
60's	Al	1,00	0,77	-0,86	0,80	0,69	0,91	0,00	0,87	0,33	0,57	0,81
	Si	0,77	1,00	-0,96	0,56	0,73	0,76	-0,07	0,93	0,58	0,68	0,80
	S	-0,86	-0,96	1,00	-0,69	-0,76	-0,83	0,00	-0,99	-0,60	-0,76	-0,84
	K	0,80	0,56	-0,69	1,00	0,34	0,70	-0,28	0,74	0,47	0,27	0,77
	Ca	0,68	0,73	-0,76	0,34	1,00	0,62	0,58	0,69	0,09	0,87	0,50
	Ti	0,91	0,76	-0,83	0,70	0,62	1,00	-0,13	0,84	0,56	0,55	0,78
	Mn	0,00	-0,07	0,00	-0,28	0,58	-0,13	1,00	-0,07	-0,55	0,49	-0,34
	Fe	0,87	0,93	-0,99	0,74	0,69	0,84	-0,07	1,00	0,65	0,72	0,85
	Cu	0,33	0,58	-0,60	0,47	0,09	0,56	-0,55	0,65	1,00	0,30	0,61
	Zn	0,57	0,68	-0,76	0,27	0,87	0,55	0,49	0,72	0,30	1,00	0,55
Pb	0,81	0,80	-0,84	0,77	0,50	0,78	-0,34	0,85	0,61	0,55	1,00	

Tabela 5.9 - Matriz de Correlação do grupo Greywaste

		Al	Si	S	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Sn	Sb	Pb	Bi
Greywaste	Al	1,00	0,30	-0,61	-0,47	-0,02	-0,26	0,88	0,88	0,86	-0,60	-0,68	-0,56	-0,76	-0,67
	Si	0,30	1,00	-0,76	-0,20	0,18	-0,44	-0,11	-0,14	-0,21	-0,17	-0,11	-0,26	-0,14	-0,20
	S	-0,61	-0,76	1,00	0,17	0,27	0,84	-0,31	-0,28	-0,26	0,01	0,04	0,04	0,16	0,12
	Ca	-0,47	-0,20	0,17	1,00	-0,50	-0,17	-0,25	-0,28	-0,28	0,37	0,28	0,31	0,26	0,42
	Ti	-0,02	0,18	0,27	-0,49	1,00	0,58	-0,09	-0,07	-0,14	-0,55	-0,48	-0,63	-0,33	-0,51
	Mn	-0,26	-0,44	0,84	-0,17	0,58	1,00	-0,10	-0,07	-0,08	-0,44	-0,39	-0,45	-0,26	-0,32
	Fe	0,88	-0,11	-0,31	-0,25	-0,09	-0,10	1,00	1,00	0,99	-0,53	-0,70	-0,52	-0,80	-0,58
	Cu	0,88	-0,14	-0,28	-0,28	-0,07	-0,07	1,00	1,00	0,99	-0,53	-0,69	-0,51	-0,80	-0,57
	Zn	0,86	-0,21	-0,25	-0,28	-0,14	-0,08	0,99	0,99	1,00	-0,49	-0,64	-0,44	-0,74	-0,54
	As	-0,60	-0,17	0,01	0,37	-0,55	-0,45	-0,53	-0,53	-0,49	1,00	0,96	0,94	0,83	0,98
	Sn	-0,68	-0,11	0,04	0,28	-0,48	-0,39	-0,70	-0,69	-0,64	0,96	1,00	0,96	0,95	0,93
	Sb	-0,56	-0,26	0,04	0,30	-0,63	-0,45	-0,52	-0,51	-0,44	0,94	0,96	1,00	0,90	0,90
	Pb	-0,76	-0,14	0,16	0,26	-0,33	-0,27	-0,80	-0,80	-0,74	0,83	0,95	0,90	1,00	0,80
	Bi	-0,67	-0,20	0,12	0,42	-0,51	-0,32	-0,58	-0,57	-0,54	0,98	0,93	0,90	0,80	1,00

Foram identificados os pares de elementos na tabela apenas com correlação forte e muito forte consoante o intervalo de valores da tabela 5.5.

Tabela 5.10 - Classificação do coeficiente de *Pearson* (Sílvia & Shimakura,2006)

Valor de ρ (+ ou -)	Interpretação
0,00 a 0,19	Correlação muito fraca
0,20 a 0,39	Correlação fraca
0,40 a 0,69	Correlação moderada
0,70 a 0,89	Correlação forte
0,90 a 1,00	Correlação muito forte

Analisando a tabela dos três resíduos nota-se que a amostra *Roman* apresenta apenas um par de variáveis com uma correlação muito forte (positiva), Fe/Mn ao contrário dos outros dois grupos. No entanto, verificou-se a existência de pares de variáveis com correlações fortes dos elementos Al/Ca, Al/S, S/Fe Al/Fe, Al/Cu, Ca/Ti, Ti/Zn e Sn/Pb.

No caso das amostras 60's, os pares de elementos que apresenta uma correlação muito forte são S/Si, Ti/Al, Fe/Si e Fe/S enquanto que em termos de correlação forte verifica-se um maior número de pares, sendo estes Al/Si, Al/S, Al/K, Al/Fe, Al/Pb, Si/Ca, Si/Ti, Si/Pb, S/Ca, S/Ti, S/Zn, S/Pb, K/Ti, K/Fe, K/Pb, Ca/Zn, Ti/Fe, Ti/Pb, Fe/Zn, Fe/Pb.

Os resíduos *Greywaste* demonstram o maior número de pares de elementos com uma correlação muito forte, sendo estes Cu/Fe, Zn/Fe, Zn/Cu, Sn/As, Sb/As, Pb/As, Bi/As, Sb/Sn, Pb/Sn, Bi/Sn, Pb/Sb. As correlações fortes são retratadas nos pares Al/Fe, Al/Zn Al/Cu, Al/Pb, Si/S, S/Mn, Fe/Pb, Cu/Pb, Zn/Pb, As/Pb e Pb/Bi.

De forma a salientar os resultados obtidos foram calculados os gráficos de dispersão dos pares de elementos consoante o tipo de resíduo.

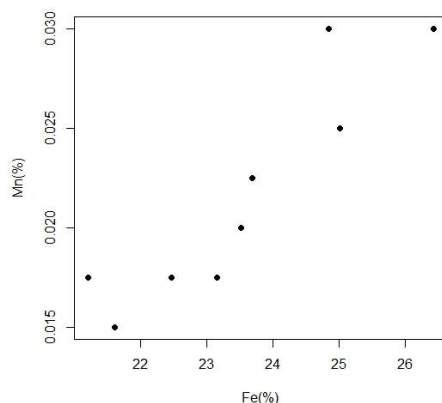


Figura 5.8 - Gráfico de dispersão do par Fe/Mn do grupo *Roman*

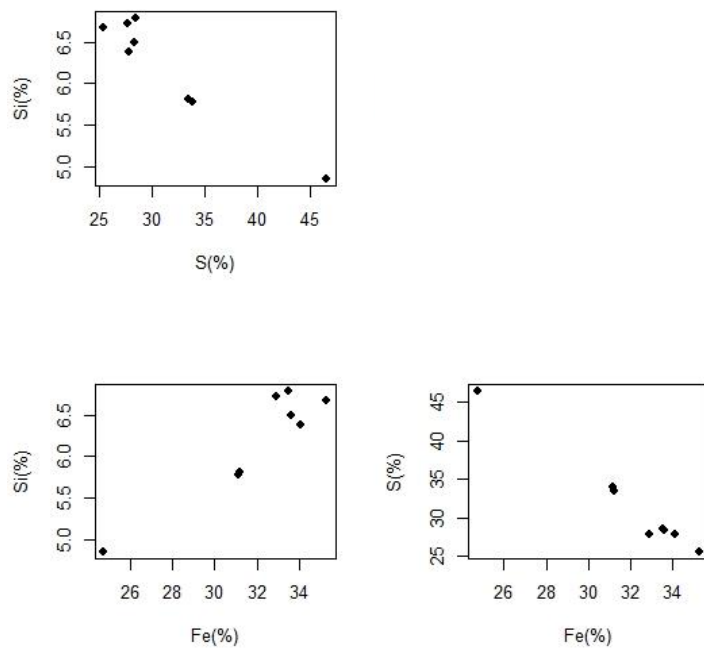


Figura 5.9 - Gráficos de dispersão de correlações muito fortes do grupo 60's

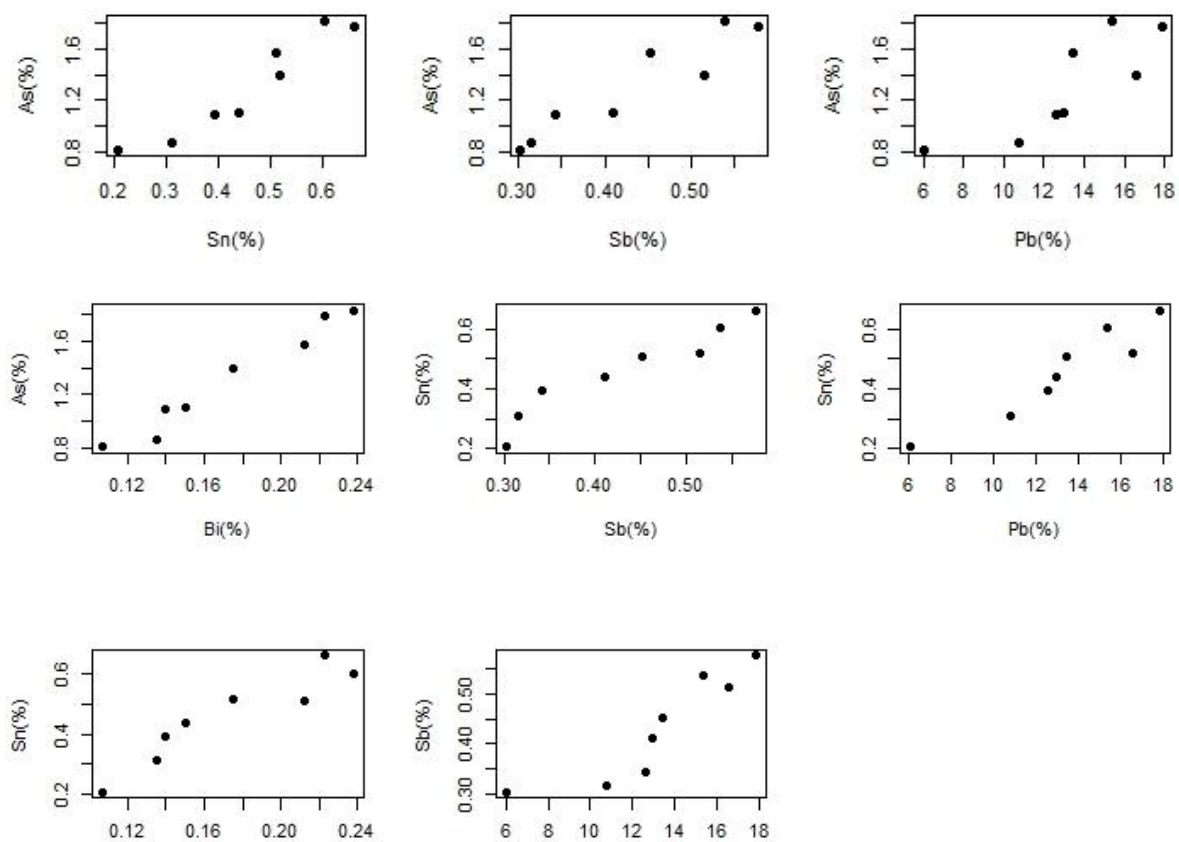


Figura 5.10 - Gráficos de correlações muito forte do grupo Greywaste

5.2.3. Análise Multivariada – Análise das Componentes Principais

A análise multivariada de dados compreende ferramentas destinadas a entender a relação de um conjunto de variáveis, normalmente, três ou mais variáveis entre si. Para explicar as correlações entre as variáveis em estudo foi efetuada uma Análise de Componentes Principais (ACP).

Segundo Almeida 2018, grande parte dos estudos onde as variáveis de partida exibem certas correlações entre si, os primeiros eixos representam, no total, uma percentagem elevada da variância. O conjunto destas propriedades passa ser descrito por três novas variáveis auxiliares, designadas por componentes principais. Esta “redução” do número de variáveis é uma vantagem e permite que a interpretação se faça com um número reduzido de gráficos, normalmente um ou dois gráficos. Este tipo de análise é uma boa ferramenta para identificar valores anómalos.

Efetuarão-se 3 ACP's para cada um dos três grupos de estudo, de forma a entender a correlação entre os elementos.

Tabela 5.11 - Valores próprios dos 8 eixos fatoriais obtidos, % de Explicação de cada eixo e % Acumulada do grupo *Roman*

Eixo fatorial	Valor próprio	% Explicação	% Acumulada
CP1	4,79	34,22	34,22
CP2	3,55	25,33	59,54
CP3	2,05	14,67	74,21
CP4	1,50	10,75	84,96
CP5	0,93	6,64	91,60
CP6	0,60	4,32	95,92
CP7	0,45	3,23	99,14
CP8	0,12	0,86	100,00
Total	13,99	100,02	

Para facilitar a análise, aplicou-se o critério de percentagem de explicação das componentes principais em que afirmar que os valores próprios têm de ser superiores a 1 e a percentagem acumulada superior a 70% (Ferreira,2015). De acordo com a tabela 14 apenas é necessário recorrer a 3 eixos fatoriais para o grupo *Roman* para explicar o grau de dependência entre as variáveis.

Tabela 5.12 - Coeficientes de correlação entre os eixos fatoriais e os elementos presentes no grupo *Roman*

Elemento	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Sn	Sb	Pb
CP1	0,949	0,487	-0,946	0,373	0,873	0,739	-0,302	0,726	0,862	0,646	0,484	0,090	0,201	0,167	0,286
CP2	0,186	0,367	-0,181	0,573	-0,247	-0,622	0,486	-0,327	-0,078	0,480	-0,770	0,607	0,535	0,240	0,862
CP3	0,118	0,517	0,051	-0,391	0,181	0,215	-0,154	-0,525	-0,426	0,273	0,059	0,372	-0,448	0,781	-0,220

Segundo a tabela 16, verifica-se correlações muito fortes de Al e S, e correlações fortes de Ca, Ti, Mn e Fe no eixo 1. Contudo apenas existe uma correlação fortes no eixo 2 sendo Pb e para o eixo 3 a variável Sb. Analisando a fig.5.11 verifica-se que segundo CP1, as variáveis são correlacionáveis positivamente à exceção de S e Cr, no entanto Al, Ca e Fe apresentam a correlação mais positiva. No eixo CP2 não se averigua uma maioria de variáveis positivas, observa-se correlação inversa das variáveis S, Fe, Ca, Mn, Ti, Zn.

Tendo em consideração a correlação das coordenadas dos eixos CP1, CP2 e CP3 é possível concluir que no eixo 1 na parte positiva a variável Al e na parte negativa S representam a maioria da informação neste grupo de resíduo. Referente ao eixo CP2 a variável Pb tem a maior contribuição enquanto que no eixo CP3 Sb demonstra ser a variável com maior contribuição neste eixo. Verifica-se que o par de variáveis Si/Cu demonstra uma boa correlação entre si no eixo CP1/2 enquanto que no CP1/3 averigua-se Mn/Fe e Al/Ca.

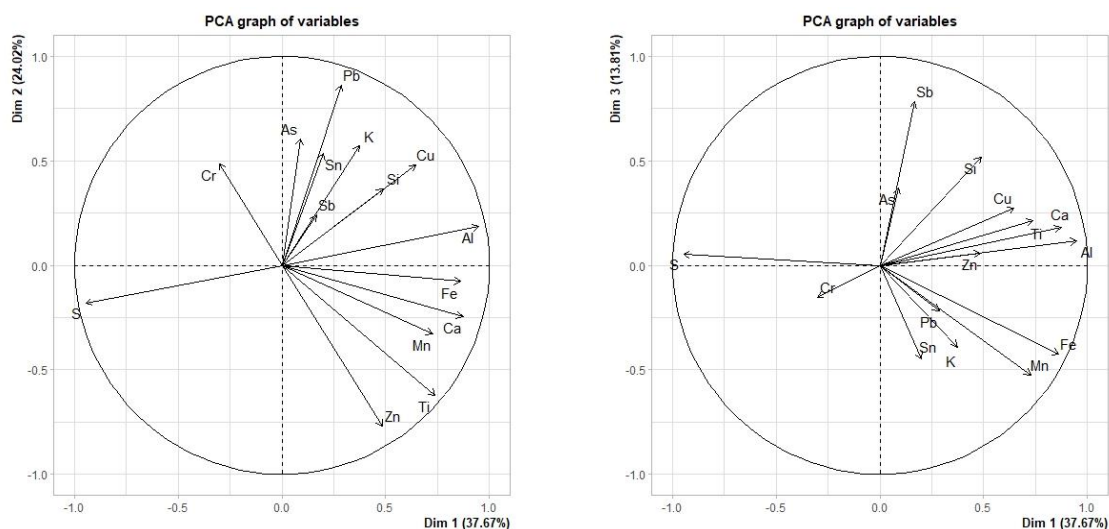


Figura 5.11 - Representação das correlações como coordenadas para os eixos CP1 e CP2 (esq.) e CP1 e CP3 (dir.) para os elementos detetados

Os dados da tabela 16 indicam que para o grupo 60s são necessários apenas dois eixos para explicar a correlação entre variáveis, pois a percentagem acumulada no eixo dois é de 85,63%. Recorrendo à tabela 17 é possível observar os coeficientes de correlação dos elementos segundo o eixo fatorial. No caso do eixo 1 conclui-se que os elementos Al, Si, S e Fe exibem uma correlação muito forte enquanto que no eixo 2 apenas Mn se enquadra nessa condição. Relativamente a correlações fortes apenas se verifica tais condições no eixo CP1, sendo as variáveis K, Ca, Ti, Zn e Pb.

Tabela 5.13 - Valores próprios dos 7 eixos fatoriais, % de Explicação e de Acumulada de cada eixo nas amostras 60's

Eixo fatorial	Valor próprio	% Explicação	% Acumulada
CP1	7,25	65,94	65,94
CP2	2,17	19,70	85,63
CP3	0,76	6,94	92,57
CP4	0,28	2,55	95,12
CP5	0,26	2,37	97,49
CP6	0,20	1,82	99,31
CP7	0,08	0,69	100,00
Total	11,00	100,00	

Tabela 5.14 - Coeficientes de correlação entre os eixos fatoriais e os elementos presentes no grupo 60's

Elemento	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn	Pb
CP1	0,910	0,926	-0,984	0,754	0,744	0,896	-0,050	0,982	0,607	0,735	0,892
CP2	0,032	0,029	-0,054	-0,334	0,638	-0,094	0,978	-0,032	-0,555	0,548	-0,262

A projeção das coordenadas das correlações das variáveis do grupo 60's é representada pela figura 5.12. De acordo com o eixo CP1 a maioria das variáveis são correlacionáveis positivamente à exceção de Mn, concluindo que Al, Si S e Fe retratam grande parte da informação das amostras. Relativamente ao eixo CP2 representa na parte positiva as variáveis Mn, Ca, Zn e Al, e na parte negativa as variáveis S, Si, Fe, Ti, Pb, K e Cu. Conclui-se que apenas Mn demonstra a maior contribuição face às restantes variáveis. Face à análise bivariada concluída no subcapítulo anterior, confirma-se através da ACP que existe uma correlação muito forte entre os pares de variáveis de Ca/Zn, Si/Fe e Al/Ti.

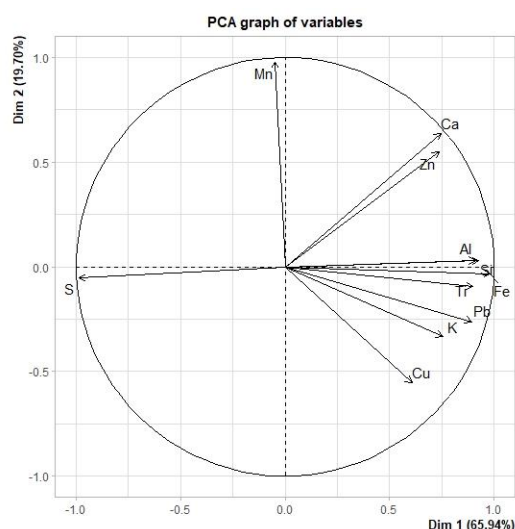


Figura 5.12 - Representação das correlações como coordenadas para os eixos CP1 e CP2

Considerando aos dados da tabela 18, para o grupo Greywaste apenas são necessários escolher dois eixos, uma vez que a percentagem acumulada no eixo 2 é de 75,17%. Observando a tabela 19 conclui-se que no eixo CP1 os elementos Sn, Pb e Bi apresentam uma correlação muito forte enquanto que no eixo CP2 apenas o elemento Mn se evidencia. Contudo verifica-se ainda correlações fortes de Al, Fe, Cu, Zn, As e Sb no eixo CP1, e no eixo CP2 de Ti.

Tabela 5.15 - Valores próprios dos 8 eixos fatoriais obtidos, % de Explicação de cada eixo e % Acumulada do grupo Greywaste

Eixo fatorial	Valor próprio	% Explicação	% Acumulada
CP1	7,40	52,84	52,84
CP2	3,13	22,32	75,17
CP3	2,06	14,69	89,86
CP4	0,95	6,76	96,62
CP5	0,27	1,95	98,56
CP6	0,19	1,37	99,93
CP7	0,01	0,07	100,00
Total	14,00	100,00	

Tabela 5.16 - Coeficientes de correlação entre os eixos fatoriais e os elementos presentes no grupo *Greywaste*

Elemento	Al	Si	S	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Sn	Sb	Pb	Bi
CP1	-0,858	-0,143	0,23	0,444	-0,362	-0,202	-0,839	-0,839	-0,797	0,887	0,951	0,876	0,951	0,902
CP2	0,485	0,289	-0,81	0,088	-0,718	-0,916	0,385	0,363	0,386	0,345	0,236	0,354	0,046	0,235

Considerando as coordenadas das correlações da figura 5.13 observa-se no eixo CP1 dois grupos de 7 variáveis consoante este, ou seja, as variáveis Al, Zn, Fe, Cu, Si, Ti e Mn exibem correlações negativas face ao eixo enquanto que Sb, As, Bi, Sn, Pb, Ca e S exibem correlações positivas. As variáveis Sn, Pb e Bi exibem uma contribuição muito forte no eixo CP1, enquanto que Si, S, Ca, Ti e Mn são as variáveis com menor.

Relativamente ao eixo CP2, verifica-se apenas que Ti, Mn e S apresentam uma correlação negativa contrariamente às restantes variáveis. Apenas Mn tem uma contribuição muito forte para o eixo CP2. Verifica-se uma boa correlação entre os pares de variáveis Bi/As e Fe/Cu, que foi concluída anteriormente na análise bivariada.

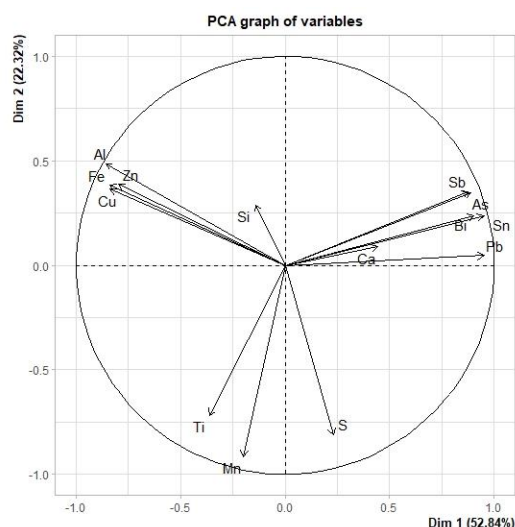


Figura 5.13 - Representação das correlações como coordenadas para os eixos CP1 e CP2

5.2.4. Análise Hierárquica

A classificação ascendente hierárquica (CAH) funciona agrupando objetos, sucessivamente, no início da execução de cada objeto é um grupo e, no final, todos os objetos são um grupo. Os resultados são apresentados em formato gráfico, designado por dendrograma, que é uma representação em árvore que resista às sequências de junção ou de separação dos objetos em função dos valores de similitude. O número de grupos (*clusters*) a formar e os indivíduos que os constituem são determinados fazendo variar o nível "de corte" no dendrograma. (Almeida,2018)

Optou-se por efetuar um corte ao nível dos 70 graus no grupo *Roman*, para tal obteve-se um conjunto de 7 clusters (fig.5.14). A similitude entre variáveis é descrita pelo ângulo mais baixo que ambos os objetos partilham.

Através da fig.5.14 é possível averiguar que o elemento S é constituído por valores anómalos, uma vez que dentro deste conjunto de objetos é o que apresenta a maior dissimilitude. Os conjuntos de clusters são agrupados entre Ti/Zn, Mn/Fe/Al/Ca, As, K/Cr, Sn/Pb e Sb/Si/Cu.

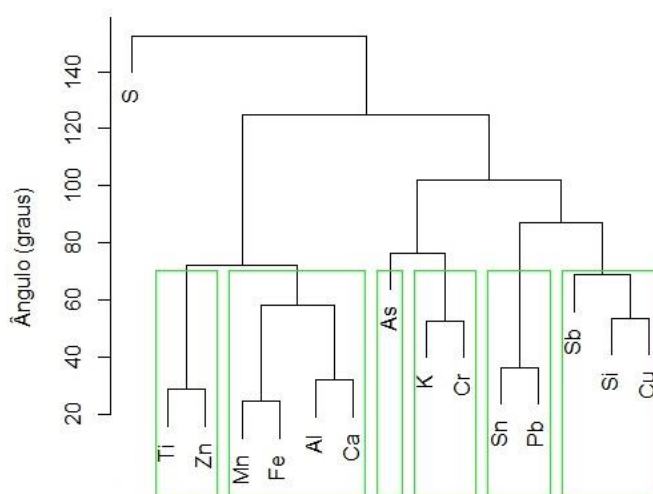


Figura 5.14 - Dendrograma *Roman* conforme o nível de corte e respetivos clusters

Dentro deste conjunto de clusters conclui-se que o par de variáveis com a mais elevada similitude devido a demonstrarem a altura mais baixa na escala do ângulo. Contudo é também de notar que os pares de variáveis Ti/Zn, Al/Ca e Sn/Pb alegam uma boa similitude entre tais, em que Al/Ca pertencem ao mesmo grupo de Mn/Fe.

Relativamente aos restantes clusters averigua-se que no cluster Sb/Si/Cu existe uma diferenciação de similitude entre variáveis, ou seja, apesar de constituírem um grupo verifica-se que Si/Cu apresentam uma similitude mais elevada entre estes pois gerou-se um novo ramo. No entanto, K/Cr e Si/Cu apresentam a mesma similitude, mas com um grau maior de dissimilitude relativamente aos pares de variáveis referidos no parágrafo anterior. O cluster de As é o único isolado e apresenta a maior dissimilitude entre os clusters obtidos após o nível de corte escolhido.

Para o grupo 60's optou-se por um nível de corte aos 70 graus produzindo um total de 4 clusters (fig.5.16). Neste grupo é possível chegar à mesma conclusão do grupo *Roman* relativamente ao elemento S, sendo tal um grupo formado por valores anómalos. Observa-se que Cu e Mn são ambos clusters isolados, ou seja, formam um grupo apenas consigo mesmo. Os restantes dois clusters são formados pelas variáveis Ca/Zn que demonstram uma alta similitude neste grupo, e o último cluster é formado por K/Al/Ti/Pb/Si/Fe.

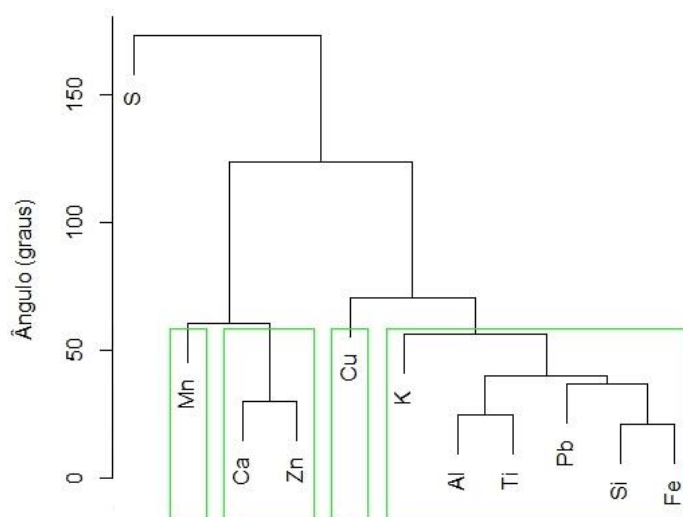


Figura 5.15 - Dendrograma 60's conforme o primeiro corte e respectivos clusters

Para uma melhor análise optou-se por realizar um segundo corte no dendrograma (fig.5.17), ao nível 30 criando assim apenas dois clusters com os pares de variáveis Al/Ti e Si/Fe, concluindo que estes novos grupos demonstram ser os pares com melhor similitude no grupo 60's. De uma forma mais detalhada conclui-se que em termos de similitude os pares Si/Fe, Al/Ti e Ca/Zn apresentam por ordem decrescente a melhor similitude das variáveis do grupo 60's.

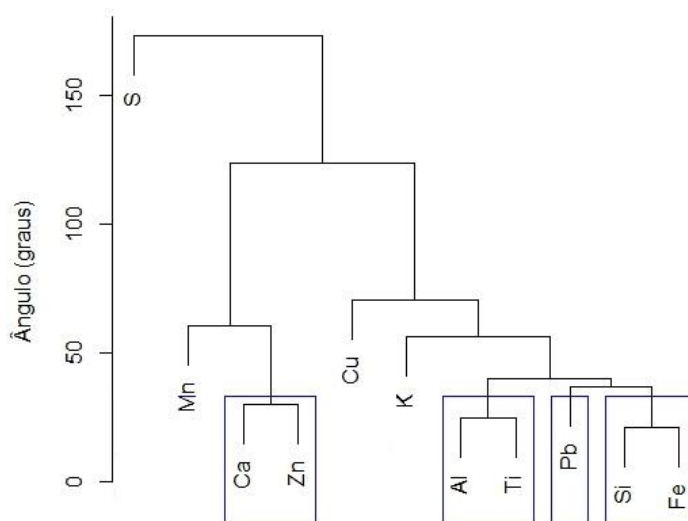


Figura 5.16 - Dendrograma 60's conforme o segundo nível de corte e respectivos clusters

No último grupo amostral, *Greywaste*, foi efetuado um corte ao nível dos 40 graus, uma vez que definia a melhor resolução. Neste nível de corte averigua-se 4 clusters (fig.5.19). No primeiro cluster verifica-se uma ramificação entre Al e outros 3 elementos, neste caso Zn ficará separado e Fe agrupar-se com Cu verificando similaridade entre tais. No segundo cluster, S agrupa-se com Mn. Seguidamente no terceiro cluster observa-se uma ramificação dando origem a um agrupamento entre As e Bi enquanto que o outro ramo ainda irá se subdividir em Sn/ Sb, e Pb.

Conclui-se que os pares de variáveis Fe/Cu, As/Bi e Sn/Sb apresentam por ordem decrescente uma alta similitude relativamente aos restantes pares e variáveis isoladas como Si, Ti e Ca.

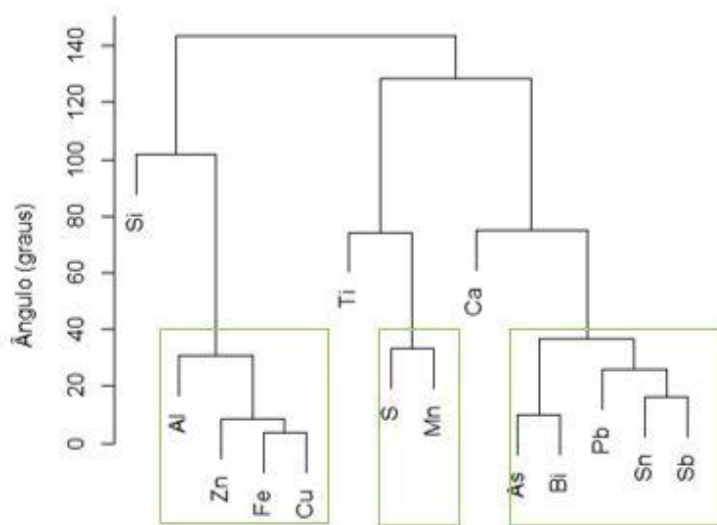


Figura 5.17 - Dendrograma Greywaste conforme o nível de corte e respetivos clusters

5.3. Análise interpretativa conjunta dos resultados

Face às análises estatísticas comentadas nos subcapítulos 5.1. e 5.2. procedeu-se a duas análises comparativas: uma interpretação de estatística univariada entre os dois métodos de fluorescência utilizados no estudo e outra análise face ao subcapítulo 5.2.

Relativamente à primeira análise de comparação de univariada entre métodos o foco será a verificação de diferenciações entre os resultados de ambos os equipamentos, uma vez que as interpretações dos dados se encontram nos subcapítulos 5.1. e 5.2.1.

Nos resultados de assimetria do grupo *Roman* verifica-se que S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu e As apresentam assimetria à direita no XRF contrariamente aos valores do μ -XRF onde se observa uma assimetria à esquerda, ou seja, no caso dos elementos do XRF estes mostram uma ocorrência dos valores mais altos com baixa frequência e uma alta concentração dos dados nos valores mais baixos contrariamente nos dados dos elementos do μ -XRF. Verificou-se ainda diferenças de curtose nos elementos Cr, Cu e Zn em que nos dados do XRF, Cu e Zn têm valores de curtose negativa o que sugere uma distribuição platicúrtica, indicando que os valores desses elementos irão estar mais afastados das suas médias, no método de μ -XRF Cu e Zn apresentam uma distribuição leptocúrtica, ou seja, os seus valores irão estar mais próximos das suas médias. No caso de Cr, verifica-se uma distribuição platicúrtica no método XRF e distribuição leptocúrtica no μ -XRF.

No caso 60's observa-se distribuições platicúrticas em Si, S, Ca, Ti, As, Sn, Sb, Pb e Bi nos dados do XRF contrariamente ao μ -XRF em que são leptocúrticas, o que indica que tais elementos no XRF vão se concentrar menos em redor da média relativamente aos do μ -XRF onde existe uma maior concentração dos valores perto da média. Em termos de assimetria no XRF verifica-se que S e Cu demonstram uma distribuição à direita, maior concentração dos valores à direita enquanto que K, Ti e

Pb apresentam uma maior concentração para a esquerda, no caso do μ -XRF conclui-se o oposto aos tipos de assimetria nestes elementos. De notar que neste conjunto de elementos, Mn demonstra uma distribuição assimétrica no método XRF enquanto que no μ -XRF se verifica que uma distribuição à direita.

Por fim, no grupo *Greywaste* em termos de assimetria diferencia-se entre métodos os elementos Mn, As, Sb e Bi que demonstram uma maior concentração dos valores para direita indicando que os dados se irão concentrar nos valores mais baixos e existe uma menor frequência nos valores mais elevados no caso XRF enquanto que no μ -XRF verifica-se que tais se irão concentrar mais para a esquerda, o que sugere que uma maior concentração dos dados está nos valores elevados e uma menor frequência dos valores mais baixos. No que toca à curtose, os mesmos elementos (exceto Ca) apresentam uma distribuição leptocúrtica no μ -XRF o que sugere uma maior aproximação da média dos dados enquanto que no XRF estes demonstram uma distribuição platicúrtica donde se irá concluir o oposto relativamente aos dados e a média. De todos os elementos apenas Ca apresenta uma distribuição mesocúrtica, ou seja, tem uma distribuição normal.

Referido anteriormente neste subcapítulo apenas se analisou diferenças, conclusões relativamente a médias, mínimos e máximos estão escritas no subcapítulo 5.1. e 5.2.1. Nesta segunda parte irá se proceder à uma análise comparativa sobre o subcapítulo 5.2., donde se irá averiguar conclusões entre análise estatística bivariada, multivariada e hierárquica.

Nas correlações do grupo *Roman* concluiu-se na análise bivariada que o par de variáveis Mn/Fe exibiu um coeficiente de *Pearson* de 0,91 o que indica uma correlação muito forte entre estes elementos, de forma a reforçar esta conclusão procedeu-se às análises de componentes principais e hierárquica. Através de comparação destas análises foi possível retirar maiores evidências de correlações de elementos concluindo a existência de dois grupos sendo Ti-Zn-Mn-Fe-Al-Ca e As-K-Cr-Sn-Pb-Sb-Si-Cu e a presença de um outlier, S. O grupo Roman é datado entre o período Calcolítico e a época Romana como foi referido anteriormente no subcapítulo 3.1, a massa mineral de São Domingos foi explorada por tais para extração de cobre, prata e provavelmente ouro. O porquê de S ter um comportamento outlier está relacionado com o facto destes povos apenas terem tido como objetivo a extração de cobre através da calcopirite, ou seja, após o processamento do mineral obtiveram um concentrado de cobre e classificaram o enxofre como resíduo. Neste grupo verifica-se uma variedade mais elevada de elementos e uma proporção de concentrações de Cu e Zn, isto deve-se ao facto da baixa eficiência das técnicas de processamento dos romanos.

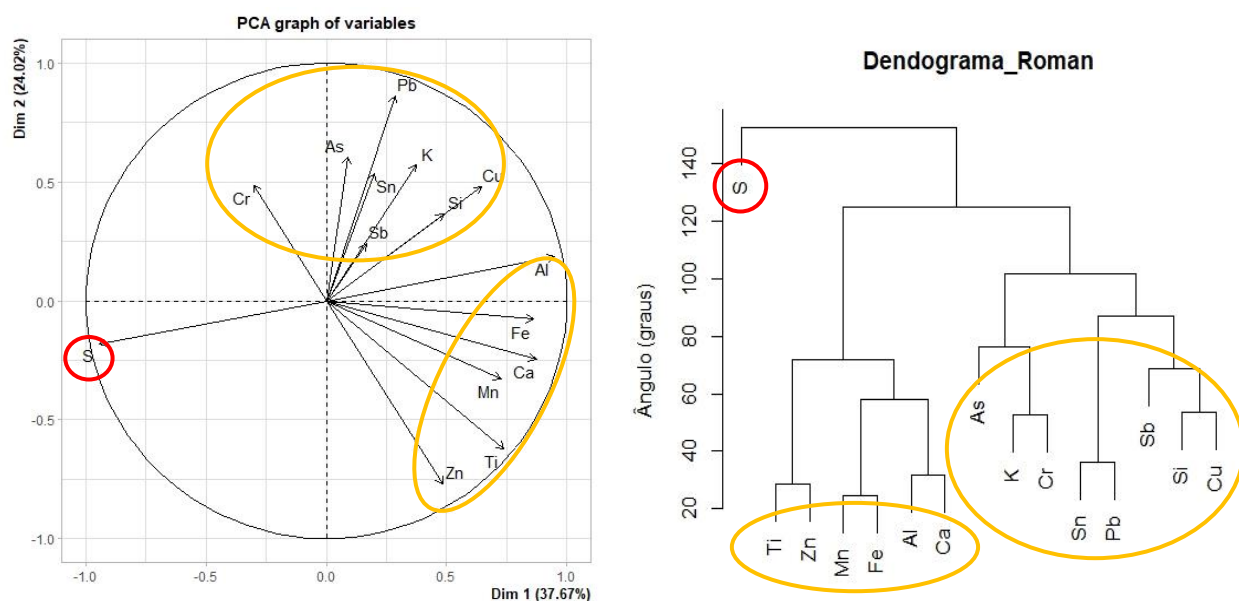


Figura 5.18 - Gráficos explicativos sobre ACP e análise hierárquica Roman

Relativamente ao grupo 60's verificou-se a existência de correlações muito fortes nos pares Si/S, Al/Ti, Si/Fe e S/Fe na análise bivariada relativamente aos seus coeficientes. Nas seguintes análises deste grupo provou-se a existência de dois grupos com boa correlação, Ca-Zn e Cu-K-Al-Ti-Pb-Si-Fe e a existência de dois outliers, S e Mn. Comparativamente ao grupo anterior, existe uma menor quantidade de elementos presentes nos resíduos, esta observação deve-se ao facto do processamento na época moderna ter tido como foco principal a extração de concentrados de metais básicos de Cu e Zn, e as técnicas de processamento na época serem mais eficiente e daí a explicação para a pouca presença de certos elementos relativamente ao grupo Roman. Apesar de S ter começado a ser explorado na década de 50/60, apresenta um comportamento de outlier, isto pode se justificar através do processamento para obtenção de cobre através de calcopirite em que o enxofre era separado e depois movimentado para outro local para produção de ácido sulfúrico, daí a separação entre grupos observadas na ACP e dendrograma. Contudo Mn também apresenta ser um outlier no entanto este não era explorado e daí a justificação, era ser considerado resíduo após o processamento.

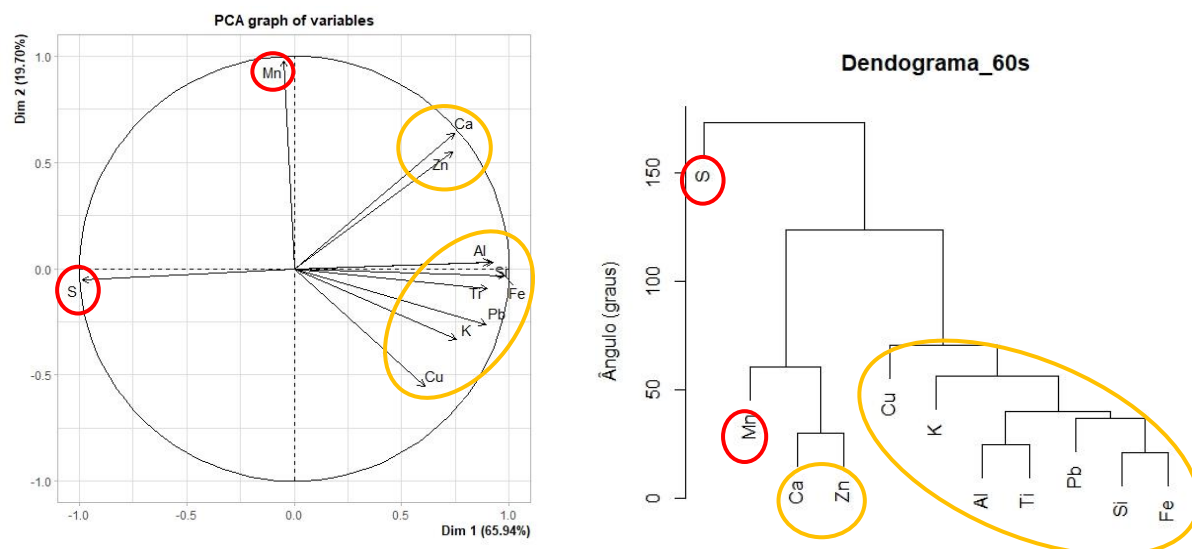


Figura 5.19 - Gráficos explicativos sobre ACP e análise hierárquica 60's

O grupo *Greywaste* apresenta o maior conjunto de par de variáveis com correlações muito fortes na análise bivariada. Relativamente à ACP e hierárquica averigua-se entre análises a existência de dois outliers, Si e Ca, e observa-se três grupos com boa correlação, Al-Zn-Fe-Cu , Ti-S-Mn e As-Bi-Pb-Sn-Sb. Contrariamente aos últimos dois casos observa-se que no caso *Greywaste* tanto a Si como o Ca têm um comportamento de outlier. Estas observações podem ser justificadas pelo facto destes resíduos serem cinzas piríticas originadas por ustulação. Durante este processo, o objetivo é eliminar o enxofre no minério para produzir ácido sulfúrico, e com este processamento a matriz mineralógica foi reestruturada e o S deixa de ser o maior remanescente e passa a ser Si o outlier.

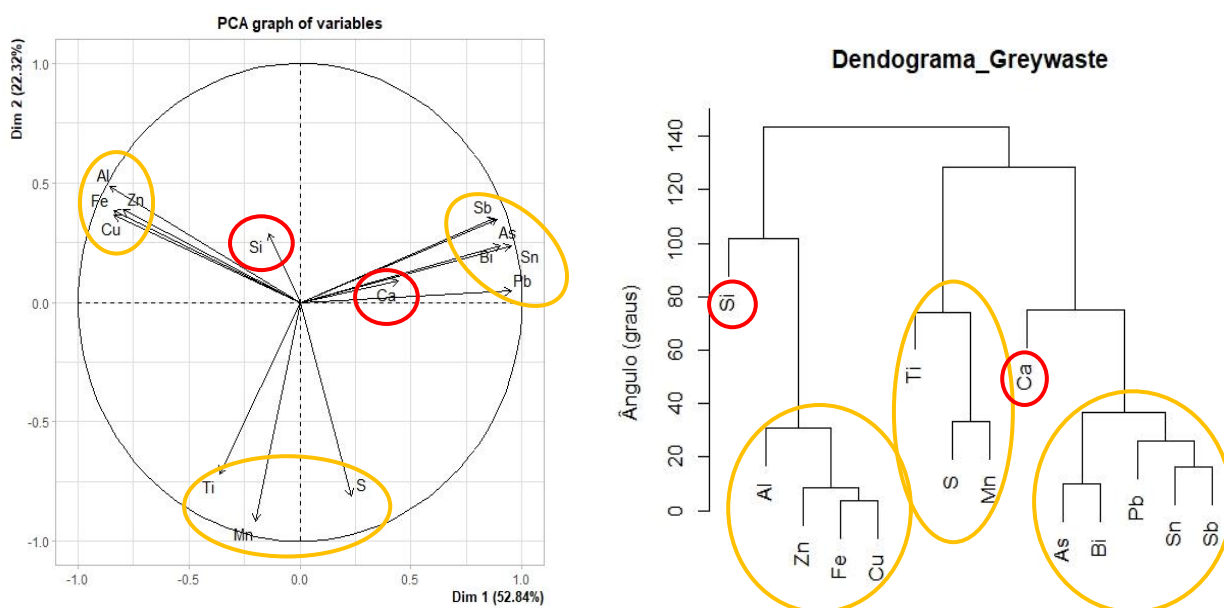


Figura 5.20 - Gráficos explicativos sobre ACP e análise hierárquica *Greywaste*

6. Considerações finais

Na presente dissertação foram analisados três tipos distintos de resíduos provenientes da antiga área mineira de São Domingos em Beja na zona da Faixa Piritosa Ibérica (IPB), tendo como principais objetivos proceder à identificação dos elementos químicos presentes nestes resíduos e concluir se tais poderão ser considerados como *SRM's*, levantando-se a possibilidade do seu respetivo reprocessamento. Neste estudo, selecionaram-se distintos resíduos mineiros no estudo de acordo com a idade e tipologia: escórias pertencentes à época Romana, escórias das décadas 50 e 60 do séc. XX e um terceiro tipo, cinzas (*greywaste*) que foi extraído de escombreyras e que datam igualmente das décadas 50 e 60 do séc. XX da antiga área mineira de São Domingos.

Para a execução deste estudo foram consideradas dois tipos de análises, análise de fluorescência (XRF) e de microfluorescência de raios-X (μ -XRF) para identificação dos elementos químicos nos diferentes resíduos. Foram analisadas no total 25 amostras com os dois métodos de análise, com o intuito de adquirir dados relativamente às concentrações de cada resíduo.

No caso no método XRF face aos resultados obtidos é possível concluir elevadas concentrações de diversos elementos com potencial interesse económico como Antimónio, Bismuto, Chumbo, Fósforo, Ouro, Prata e Estanho no grupo *Greywaste*, as amostras 60s demonstram também a distinta particularidade de exibirem os valores mais elevados de Cobre, Zinco e Manganês enquanto que as amostras *Roman* apontam elementos como Alumínio e Titânio em concentrações elevadas e outros como Crómio e Molibdénio. De salientar que tanto a Prata como o Ouro mostram que são elementos também a ter em conta em termos de concentrações pois são estudados à escala de p.p.b. e neste caso de estudo verificou-se valores consideráveis à escala de p.p.m.

Foi possível ainda verificar a existência de concentrações elevadas de elementos caracterizados como metais tóxicos, neste caso de estudo evidenciou-se os elementos As, Pb, Ba, Al e Cd nos três resíduos.

A segunda parte de análise recorreu-se ao método μ -XRF semiquantificando os elementos presentes através da amostragem pontual no *M4 Tornado*. O número de elementos encontrados nas amostras dos resíduos comparativamente ao método anterior mencionado foi inferior. A diferença no conjunto de elementos identificados nos resíduos é notória, uma vez que o XRF permitiu identificar 33 elementos face aos 15 no μ -XRF

Apesar da diminuição do número de elementos, o Tornado por via do sistema ótico de discriminação do feixe, do sistema de vácuo e das características do detetor é capaz de realizar uma leitura com maior rigor de todos os elementos comparativamente ao XRF.

Da análise estatística destes dados conclui-se que o Enxofre é um elemento predominante e de elevadas concentrações nos três tipos de resíduos, estando mais evidente nos *Greywaste*. Relativamente a outros elementos conclui-se concentrações consideráveis para reprocessamento de Antimónio, Chumbo e Estanho nos *Greywaste*, Cobre e Zinco nos 60's e Titânio nos *Roman*.

Face aos resultados obtidos, os resíduos da antiga área de São Domingos exibem potencial económico, no entanto o reprocessamento destes resíduos só será viável caso exista procura no mercado e se o preço da mercadoria torne este processo economicamente viável, mas caso este procedimento for ambientalmente prejudicial e dispendioso face aos lucros expectáveis, então a melhor solução para estes resíduos será a sua permanência no local até serem encontradas métodos mais vantajosos.

Relativamente a trabalhos futuros, recomenda-se a realização de um conjunto de estudos de impactos ambientais vs reprocessamento para tentar compreender a possibilidade ou não de uma re-exploração na área face a potenciais riscos, ensaios de lixiviação para determinar o potencial de lixiviação de certos elementos e dos metais pesados, ensaios de espectroscopia de absorção atómica para corroborar resultados obtidos com as técnicas de fluorescência de raios-X, e mapeamentos, ou seja, mapas bidimensionais que permitem visualizar a distribuição de elementos na amostra em estudo, de forma a compreender a distribuição dos elementos químicos presentes nas áreas superficiais das amostras.

Referências Bibliográficas

- Abreu, M. M., Santos, E. S., & Nabais, C. (2009). Fases portadoras do arsénio em solos da área mineira de São Domingos e em solos não contaminados do Pomarão e Serra do Caldeirão Arsenic containing phases in soils from São Domingos mining area and in non-contaminated soils from Pomarão and Serra do Calde. *Revista de Ciencias Agrarias*, 32(1), 155–169.
- Adiansyah, J. S., Rosano, M., Vink, S., & Keir, G. (2015). A framework for a sustainable approach to mine tailings management: Disposal strategies. *Journal of Cleaner Production*, 108, 1050–1062.
- Allan, R., (1995). Introduction: sustainable mining in the future. *J.Geochem. Explor.* 52 (1-2), 1-4
- Almeida, J. (2018). *Geoestatística e Tratamento de Dados Textos e Exercícios com R*.
- Álvarez-Valero, A. M., Pérez-López, R., Matos, J., Capitán, M. A., Nieto, J. M., Sáez, R., Delgado, J., & Caraballo, M. (2008). Potential environmental impact at São Domingos mining district (Iberian Pyrite Belt, SW Iberian Peninsula): Evidence from a chemical and mineralogical characterization. *Environmental Geology*, 55(8), 1797–1809.
- Araya, N., Lucay, F. A., Cisternas, L. A., & Gálvez, E. D. (2018). Design of Desalinated Water Distribution Networks: Complex Topography, Energy Production, and Parallel Pipelines. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 57(30), 9879–9888.
- Araya, N., Ramírez, Y., Kraslawski, A., & Cisternas, L. A. (2021). Feasibility of re-processing mine tailings to obtain critical raw materials using real options analysis. *Journal of Environmental Management*, 284(December 2020), 112060.
- Asfora, V. K. (2010). Fluorescência de Raios-X por dispersão de energia aplicada à caracterização de tijolos de sítios históricos de Pernambuco
- Batista, M. J., Matos, J. X., Figueiredo, M. O., De, D., Pereira, T., Santana, H., & Quental, L. (2011). *Assinatura Geoquímica Dos Resíduos E Produtos Fingerprints for Mining Products and Wastes of the S. Domingos, Aljustrel and Neves Corvo Mines* -. 1–6
- Beckhoff, B., (2006). *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. (Springer, Ed.).
- Bezur, A., Lee, L., Loubser, M. and Trentelman, K., (2020). *Handheld XRF In Cultural Heritage*. The Getty Conservation Institute.
- Bian, Z., Miao, X., Lei, S., Chen, S. E., Wang, W., & Struthers, S. (2012). The challenges of reusing mining and mineral-processing wastes. *Science*, 337(6095), 702–703.

- Bourgarit, D. (2019). Mineralogy of slags: A key approach for our understanding of ancient copper smelting processes. *European Mineralogical Union Notes in Mineralogy*, 20, 203–231.
- Bulut, G., Perek, K. T., Gül, A., Arslan, F., & Önal, G. (2007). *Recovery of metal values from copper slags by flotation and roasting with pyrite. February.*
- Carvalho, M. (2015). *Fluorescência de raios-X aplicada ao estudo de ossadas humanas.*
- Cisternas, L. A., & Gálvez, E. D. (2017). The use of seawater in mining. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 00(00), 1–16.
- Civeira, M. S., Ramos, C. G., Taffarel, S. R., Kautzmann, R. M. (2015). *Chemical Characterization and Minerals of Roasted Pyrite Ash of an Abandoned Sulphuric Acid Production.*
- Council, O. F. T. H. E. (2020). Directive 2008/122/EC of the European Parliament and of the Council. *Fundamental Texts On European Private Law*, 3–30.
- Cristea, N, Badulescu, C, Cristea, G (2013) Pyrite ashes – raw material in iron metallurgy. In: 13th SGEM geoconference on energy and clean technologies. SGEM2013 Conference Proceedings, 16–22 June 2013, pp.429–443.
- Dodick, J., & Kauffman, D. (2020). A Review of the European Union’s Circular Economy Policy.
- Edraki, M., Baumgartl, T., Manlapig, E., Bradshaw, D., Franks, D. M., & Moran, C. J. (2014). Designing mine tailings for better environmental, social and economic outcomes: A review of alternative approaches. *Journal of Cleaner Production*, 84(1), 411–420.
- European Commission (2014). Towards a circular economy: A zero waste programme for Europe
- European Commission (2015). Closing the loop - An EU action plan for the Circular Economy, Brussels.
- Falagán, C., Grail, B. M., & Johnson, D. B. (2017). New approaches for extracting and recovering metals from mine tailings. *Minerals Engineering*, 106, 71–78.
- Fellner, J., Lederer, J., Scharff, C., & Laner, D. (2017). Present Potentials and Limitations of a Circular Economy with Respect to Primary Raw Material Demand. *Journal of Industrial Ecology*, 21(3), 494–496.
- Figueiredo, O. M., Silva, T., & Mirão, J. P. (2006). “Mineroquímica dos sulfatos de ferro secundários: uma aproximação ambiental em relação com a mina abandonada de S. Domingos”. Apresentado na VII Congresso Nacional de Geologia, Estremoz.

- Fonseca, C. P. dos S. da. (2017). *Aplicação de fluorescência de raios-x para caracterização de elementos tóxicos em exosqueletos de moluscos*. 69.
- Gabarrón, M., Babur, O., Soriano-Disla, J. M., Faz, A., & Acosta, J. A. (2018). Composition and risk assessment of roasted pyrite ash from fertiliser production. *Chemosphere*, 209, 277–285.
- Geisendorf, S., & Pietrulla, F. (2018). The circular economy and circular economic concepts—a literature analysis and redefinition. *Thunderbird International Business Review*, 60(5), 771–782.
- Ghisellini, P., Cialani, C., & Ulgiati, S. (2016). A review on circular economy: The expected transition to a balanced interplay of environmental and economic systems. *Journal of Cleaner Production*, 114, 11–32.
- Gorman, M. R., & Dzombak, D. A. (2018). A review of sustainable mining and resource management: Transitioning from the life cycle of the mine to the life cycle of the mineral. *Resources, Conservation and Recycling*, 137(June), 281–291.
- Guita, R. J. N. P. (2011). *A Mina de São Domingos (Mértola, Baixo Alentejo, Portugal): actividade industrial moderna (1854-1966)*. 117–132.
- Haschke, M. (2014). Laboratory Micro-X-Ray Fluorescence Spectroscopy. Series in Surface Sciences, vol. 55, London, U.K.: Springer.
- Iacovidou, E., Millward-Hopkins, J., Busch, J., Purnell, P., Velis, C. A., Hahladakis, J. N., Zwirner, O., & Brown, A. (2017). A pathway to circular economy: Developing a conceptual framework for complex value assessment of resources recovered from waste. *Journal of Cleaner Production*, 168, 1279–1288.
- Li, C., Sun, H., Bai, J., & Li, L. (2010). Innovative methodology for comprehensive utilization of iron ore tailings. Part 1. The recovery of iron from iron ore tailings using magnetic separation after magnetizing roasting. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1–3), 71–77.
- Lin, Z., & Qvarfort, U. (1996). Predicting the mobility of Zn, Fe, Cu, Pb, Cd from roasted sulfide (pyrite) residues - A case study of wastes from the sulfuric acid industry in Sweden. *Waste Management*, 16(8), 671–681.
- Lu, H., Qi, C., Chen, Q., Gan, D., Xue, Z., & Hu, Y. (2018). A new procedure for recycling waste tailings as cemented paste backfill to underground stopes and open pits. *Journal of Cleaner Production*, 188, 601–612.

- Mateus, A., Pinto, A., Alves, L. C., Matos, J. X., Figueiras, J., & Neng, N. R. (2011). Roman and modern slag at S. Domingos mine (IPB, Portugal): Compositional features and implications for their long-term stability and potential reuse. *International Journal of Environment and Waste Management*, 8(1–2), 133–159.
- Mathieux, F., Ardente, F., Bobba, S., Nuss, P., Blengini, G. A., Dias, P. A., Blagoeva, D., Torres De Matos, C., Wittmer, D., Pavel, C., Hamor, T., Saveyn, H., Gawlik, B., Orveillon, G., Huygens, D., Garbarino, E., Tzimas, E., Bouraoui, F., & Solar, S. (2017). Critical Raw Materials and the Circular Economy. Background report. In *Report EUR 28832 EN* (Issue December).
- Matos, Gonçalo (2016). *Metodologia para a avaliação do potencial de valorização das escombreyras das minas de Senhora da Guia e Vale Pião – fase preliminar*.
- Matos, J. X., & Martins, P. P. (2006). Reabilitação ambiental de áreas mineiras do sector português da Faixa Piritosa Ibérica: Estado da arte e perspetivas futuras. *Boletim Geologico y Minero*, 117(2), 289–304.
- Matos, J., X., Pereira, Z., Batista. M., J., Oliveira, D., (2012), *São Domingos Mining Site – Iberian Pyrite Belt*. In: 9th International Symposium on Environmental Geochemistry, Aveiro, 15th-21st July 2012 ,pp 7-12
- Matos, J., X., Pereira, Z., Oliveira, V., Oliveira, J., T., 2006b, *The Geological setting of the São Domingos pyrite orebody, Iberian Pyrite Belt*, VII Congresso Nacional de Geologia, Universidade de vora, Évora.
- Matos, J.X.; Soares, S.; Claudino, C. (2006) Caracterização Geológica-geotécnica da corta da mina de S. Domingos, FPI. In: X Congresso Nacional de Geotecnia, SPG/UNL, 3, 741-752.
- Oliveira, D. P. S. de. (2018). *A visitor ’ s guide to the São Domingos Mine / Guia de visita à Mina de São Domingos*. LNEG
- Oliveira, J.T.; Matos, J.X. (2004) – O caminho de ferro da Mina de S. Domingos ao Pomarão: um percurso geo-educacional na Faixa Piritosa Ibérica. XXIV Encontro de Prof. de Geociências da Assoc. Portuguesa de Geólogos, Beja, 19pp. – PARTE A
- Portable Spectral Services. 2021. *Customising your analysis*. Disponível em: <https://www.portas-pecs.com/customising-your-analysis> [Acedido a 15 Março 2021].
- Qi, C., Fourie, A., Chen, Q., Tang, X., Zhang, Q., & Gao, R. (2018). Data-driven modelling of the flocculation process on mineral processing tailings treatment. *Journal of Cleaner Production*, 196, 505–516.

- Ramírez, Y., Cisternas, L. A., & Kraslawski, A. (2017). Application of House of Quality in assessment of seawater pretreatment technologies. *Journal of Cleaner Production*, 148, 223–232.
- Ramírez, Y., Kraslawski, A., & Cisternas, L. A. (2019). Decision-support framework for the environmental assessment of water treatment systems. *Journal of Cleaner Production*, 225, 599–609.
- Rita, A., & Ferreira, L. (2015). *Ana Rita Lopes Ferreira Efeito de background local e assinatura geoquímica de anomalias naturais em sedimentos de corrente e solos – aplicação à área envolvente do jazigo de urânio (Nisa, Portugal)*.
- Rossetti, P., Dino, G. A., Biglia, G., & Costa, E. (2019). *Characterization of Secondary Raw Materials From Mine Waste: a Case Study From the Campello Monti Ni ± Cu ± Co ± Pge Mining Site (Western Alps , Italy)*. October 2017.
- Runkel, M., & Sturm, P. (2009). Pyrite roasting, an alternative to sulphur burning. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 109(8), 491-496.
- Santos, F. (2020). *Estudo espectroscópico de estruturas ósseas para avaliação da contaminação por metais pesados*.
- Sciences, I., Spectroscopy, E., Information, E. and Glossary, X., 2021. *XRF Glossary | Thermo Fisher Scientific - UK*. Disponível em: <https://www.thermofisher.com/pt/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/elemental-analysis-information/xrf-glossary.html#H> [Acedido a 15 Março 2021].
- Sitko, R. & Zawisza, B. (2012) Quantification in X-Ray Fluorescence Spectrometry, S. K. Sharma, Ed. IntechOpen
- Sílvia e Shimakura. (n.d.). Disponível em: <http://leg.ufpr.br/~silvia/CE003/node74.html> [Acedido a 22 Abril 2021]
- Sun, W., Wang, H., & Hou, K. (2018). Control of waste rock-tailings paste backfill for active mining subsidence areas. *Journal of Cleaner Production*, 171, 567–579.
- Thermo Scientific. (2015). *X-Ray Energy Reference (Periodic Table)*. 80–81.
- Vieira, A. M. R. (2015). *Avaliação do Potencial Mineiro das Escombreiras da Mina de São Domingos. Mestrado*.
- Wernick, I. K., & Themelis, N. J. (1998). Recycling metals for the environment. *Annual Review of Energy and the Environment*, 23(1), 465–497.

- Xu, D. M., Zhan, C. L., Liu, H. X., & Lin, H. Z. (2019). A critical review on environmental implications, recycling strategies, and ecological remediation for mine tailings. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(35), 35657–35669.
- Yao, G., Liu, Q., Wang, J., Wu, P., & Lyu, X. (2019). Effect of mechanical grinding on pozzolanic activity and hydration properties of siliceous gold ore tailings. *Journal of Cleaner Production*, 217, 12–21.
- Yerly, R. (2014). *XRF Technology in the Lab XRF Technology for*.
- Yin, S., Wang, L., Wu, A., Kabwe, E., Chen, X., & Yan, R. (2018). Copper recycle from sulfide tailings using combined leaching of ammonia solution and alkaline bacteria. *Journal of Cleaner Production*, 189(April), 746–753.
- Yin, Z., Sun, W., Hu, Y., Zhang, C., Guan, Q., & Wu, K. (2018). Evaluation of the possibility of copper recovery from tailings by flotation through bench-scale, commissioning, and industrial tests. *Journal of Cleaner Production*, 171, 1039–1048.
- Zhijun, F., & Nailing, Y. (2007). Putting a circular economy into practice in China. *Sustainability Science*, 2(1), 95–101.

Anexo I – Carta mineira e geológica da área de São Domingos

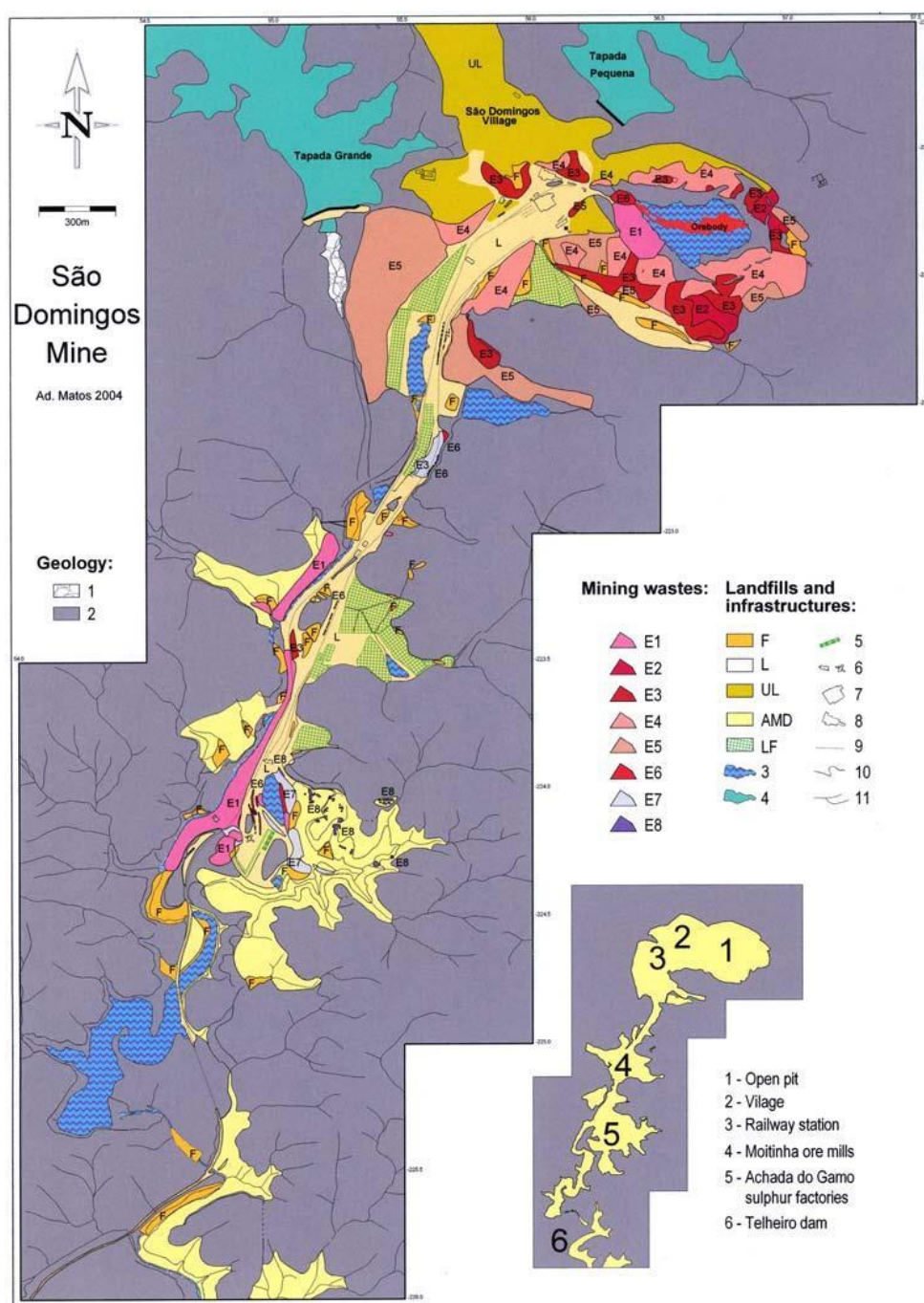


Figura I.1 - Carta mineira e geológica da área de S. Domingos (Adaptado de Álvarez et al. 2008): Resíduos mineiros: E1- Escórias Modernas; E2- Escórias Romanas; E3- Gossan; E4 - Vulcanitos e Xistos; E5 - Xistos; E6- Pirite britada; E7 - Pirite queimada (cinzas); E8 -Óxidos de Ferro. Aterros e outras infraestruturas: F - Materiais lixiviados- Aterros; U- Aterros urbanos contaminados; AMD - Área afetada pela drenagem ácida; LF- 3-Águas ácidas; 4- Água límpida; 5 - Tanques de cementação de Cu; 6- Fornos da queima; 7 - Estação ferroviária; 8-Central elétrica; 9 - Caminho de ferro abandonado; 10- Canal; 11- Linha de água

Anexo II – Tabelas de óxidos e de limites de detecção

Tabela II.1 - Óxidos utilizados na construção das matrizes Roman,60's e Greywaste

Roman	60s	Greywaste
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂
K ₂ O	K ₂ O	
CaO	CaO	CaO
TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂
Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	
MnO	MnO	MnO
CuO	CuO	CuO
ZnO	ZnO	ZnO
SnO		SnO
Sb ₂ O ₅		Sb ₂ O ₅
PbO	PbO	PbO
Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
As ₂ O ₃		As ₂ O ₃
S	S	S
		Bi ₂ O ₃

Tabela II.2 - Limite de detecção e exatidão (µg/g) para a amostra padrão utilizando a matriz *Roman* com filtro Al-12,5 µm e 600µA de corrente

Elemento	Quantificação	Valor Certificado	Δ%	Limite de detecção
Al	41000 ± 5300	47000 ± 3000	12,8	491 ± 63
Si	110000 ± 12000	180000 ± 11000	38,8	323 ± 41
K	19400 ± 5800	12000 ± 800	60,3	21 ± 5
Ca	239000 ± 36000	160000 ± 6000	46,9	13 ± 2
Cr	100 ± 200	60 ± 11	66,7	5 ± 1
Mn	700 ± 100	630 ± 27	10,9	7 ± 1
Fe	30200 ± 6200	26000 ± 500	17,5	7 ± 1
Zn	100 ± 0	100 ± 3	3,8	4 ± 0,4
Ti	3500 ± 1300	3000 ± 400	16,7	12 ± 3
Pb	100 ± 0	60 ± 5	66,7	4 ± 0,4

Tabela II.3 - Limite de detecção e exatidão (µg/g) para a amostra padrão utilizando a matriz 60's com filtro Al-12,5 µm e 600µA de corrente

Elemento	Quantificação	Valor Certificado	Δ%	Limite de detecção
Al	41000 ± 5300	47000 ± 3000	12,8	495 ± 62
Si	110100 ± 12000	180000 ± 11000	38,8	322 ± 42
K	19000 ± 5800	12100 ± 800	60,3	22 ± 5
Ca	239000 ± 36000	163000 ± 6000	46,9	13 ± 2
Cr	100 ± 200	60 ± 11	66,7	5 ± 1
Mn	700 ± 100	631 ± 27	10,9	7 ± 1
Fe	30200 ± 6200	25700 ± 500	17,5	7 ± 1
Zn	100 ± 0	104 ± 3	3,8	3 ± 1
Ti	3500 ± 1300	3000 ± 400	16,7	12 ± 3
Pb	100 ± 0	60 ± 5	66,7	0,4

Tabela II.4 - Limite de detecção e exatidão (µg/g) para a amostra padrão utilizando a matriz Greywaste com filtro Al-12,5 µm e 600µA de corrente

Elemento	Quantificação	Valor Certificado	Δ%	Limite de detecção
Al	41000 ± 5300	47000 ± 3000	12,8	493 ± 62
Si	110200 ± 12000	180000 ± 11000	38,8	323 ± 41
K	19500 ± 5800	12100 ± 800	61,2	21 ± 5
Ca	240300 ± 36100	163000 ± 6000	47,4	13 ± 2
Cr	100 ± 200	60 ± 11	66,7	5 ± 2
Mn	700 ± 100	631 ± 27	10,9	7 ± 1
Fe	30300 ± 6200	25700 ± 500	17,9	7 ± 1
Zn	100 ± 0	104 ± 3	3,8	3 ± 1
Ti	3500 ± 1300	3000 ± 400	16,7	12 ± 3
Pb	100 ± 0	60 ± 5	66,7	4 ± 0,4

Anexo III- Espectros

