



CARACTERIZAÇÃO AMBIENTAL DA ENVOLVENTE DAS ESCOMBREIRAS DE ANTIGAS EXPLORAÇÕES DE ESTANHO EM CERDEDO E ALTURAS DO BARROSO

Ariane Mendes Pinto

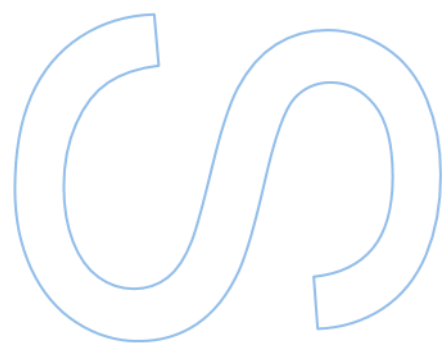
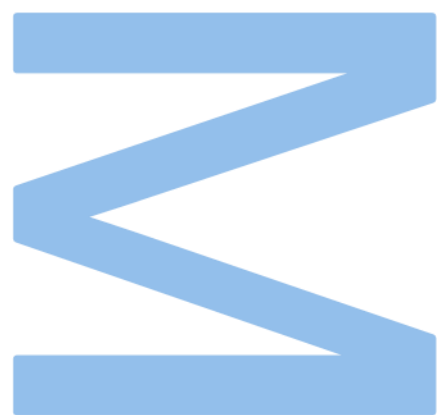
Mestrado em Ciências e Tecnologia do Ambiente
Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do
Território-2023

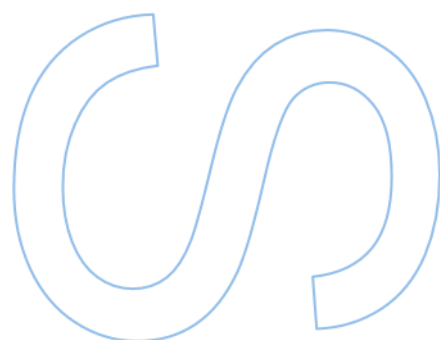
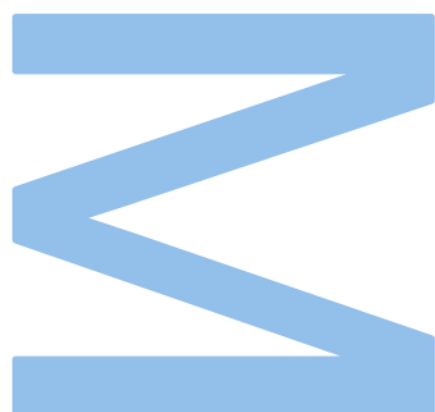
Orientador

Alexandre Lima, Professor Associado
Faculdade de Ciências da Universidade
do Porto

Coorientador

António José Guerner Dias, Professor Auxiliar
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto





Protegeí os que imigram, migram, emigram, a todos, e que eu descubra vossa presença na natureza, nas rodovias, nas ruas, nas criaturas, na geologia... e em tudo aquilo que me rodeia.

Agradecimentos

Gostaria de expressar minha gratidão por esta jornada, que não foi apenas uma busca individual, mas uma trajetória compartilhada com todos que estiveram ao meu lado desde que deixei o Brasil para imigrar para a Europa. Minha experiência neste projeto entrelaça-se com toda a vivência de um imigrante brasileiro em terras lusitanas, marcada por desafios e superações, alcançadas por meio de esforço incansável, resiliência e, não menos importante, pela empatia daqueles que estiveram comigo ao longo do caminho.

Nesse contexto, expresso meus agradecimentos primeiramente à minha família e ao Pedro, que estiveram presentes desde o início, compartilhando os momentos de alegria e enfrentando juntos as adversidades. Aos amigos que conquistei em Portugal e nos diversos trabalhos que desempenhei para concluir os meus estudos.

Meu agradecimento especial ao Professor Alexandre Lima, cuja orientação desde o princípio desta jornada foi fundamental, estendeu-me a mão em momentos que já não tinha mais esperanças, o meu muito obrigada. Agradeço também ao Professor António Guerner pela paciência e pela sabedoria generosamente compartilhada. Aos colegas do "Espaço Geologia", que estiveram comigo nos dias de aprendizado e nas experiências de campo por todo Portugal, agradeço pela camaradagem e apoio mútuo.

A Geologia, esta ciência mãe, merece uma menção especial, pois proporcionou as mais belas paisagens, aventuras memoráveis e a sabedoria necessária para cultivar uma consciência mais profunda sobre o nosso lar. Meu sincero obrigado a todos que contribuíram para tornar esta jornada acadêmica e pessoal tão enriquecedora e significativa.

Resumo

Esta dissertação visa investigar os potenciais impactos ambientais decorrentes da mineração de estanho no passado e explorar o potencial de exploração de lítio em Portugal. Durante a Segunda Guerra Mundial, Portugal desempenhou um papel crucial no fornecimento de estanho e volfrâmio, gerando resíduos notáveis, como as escombreyras. A pesquisa concentra-se na caracterização ambiental das áreas circundantes das escombreyras, com foco nas possíveis contaminações e na investigação de mecanismos de atenuação natural na região de Cerdedo e Altura do Barroso, Vila Real.

A campanha de amostragem incluiu análises de solo e escombreyra, utilizando métodos analíticos como XRF e ICP-MS. O V e Ba foram notáveis como os únicos elementos abaixo dos valores de referência da APA e do valor de referência local, sugerindo uma ausência significativa de contaminação por esses elementos. Em contraste, elementos como Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Cd e Sb apresentaram médias abaixo dos valores indicados pela APA, mas permaneceram acima do valor de referência local. U, Be e As revelaram teores mais elevados do que considerados seguros pela APA, sugerindo possível enriquecimento devido à atividade mineira anterior. Elementos sem valores de referência da APA, como W, Sn e Li, exibiram teores mais elevados nas escombreyras e solos da zona mineira em comparação com a amostra de referência local.

A distribuição desses elementos revelou variações na área de estudo, com concentrações mais elevadas nas escombreyras e menores nos solos adjacentes. Destaca-se o Li como um elemento de potencial interesse econômico, especialmente nas escombreyras do lado leste, onde os teores atingem valores superiores a 1000 ppm. Esta dissertação não apenas proporciona uma análise abrangente da história da mineração em Portugal e seus desafios ambientais, mas também ressalta a necessidade de uma exploração de recursos minerais responsável. Além disso, destaca como a aplicação dos métodos analíticos XRF e ICP-MS contribui para uma compreensão mais precisa da distribuição de elementos na área de estudo. Adicionalmente, sublinha a importância de pesquisas futuras para determinar a viabilidade comercial da exploração de lítio na área de estudo, contribuindo assim para a compreensão dos impactos da mineração e a busca por alternativas sustentáveis na exploração de recursos minerais.

Palavras-chave: Mineração de Estanho, Escombreyras, Exploração de Lítio, Impactos Ambientais.

Abstract

This master's dissertation aims to investigate the potential environmental impacts resulting from past tin mining activities and explore the lithium exploration potential in Portugal. During World War II, Portugal played a crucial role in supplying tin and tungsten to the Allied countries, leaving significant waste deposits, such as tailings. The research focuses on the environmental characterization of the surroundings of these tailings, with a specific emphasis on potential contaminations and the investigation of natural attenuation mechanisms in the Cerdedo and Altura do Barroso region, Vila Real.

The sampling campaign involved soil and tailings analyses, utilizing analytical methods such as XRF and ICP-MS. V and Ba stood out as the only elements below the APA reference values and the local reference value, suggesting a significant absence of contamination by these elements. In contrast, elements such as Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Cd and Sb exhibited averages below the APA-indicated values but remained above the reference value. U, Be and As revealed higher levels than considered safe by the APA, suggesting possible enrichment due to previous mining activities. Elements without APA reference values, such as W, Sn and Li, displayed higher concentrations in tailings and soils in the mining area compared to the local reference sample.

The distribution of these elements revealed variations in the study area, with higher concentrations in tailings and lower concentrations in adjacent soils. Li emerged as a potentially economically interesting element, especially in the tailings on the eastern side, where concentrations exceeded 1000 ppm. This dissertation not only provides a comprehensive analysis of the history of mining in Portugal and its environmental challenges but also emphasizes the need for responsible mineral exploration. Additionally, it underscores how the application of analytical methods such as XRF and ICP-MS contributes to a more accurate understanding of element distribution in the study area. Furthermore, it highlights the importance of future research to determine the commercial viability of lithium exploration in the study area, contributing to the understanding of mining impacts and the search for sustainable alternatives in mineral resource exploration.

Key words: Tin Mining, Spoil Heaps, Lithium Exploration, Environmental Impacts

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1Objetivos	2
1.2 Estrutura da dissertação	2
2 CONTEXTO HISTÓRICO.....	4
2.1 A mineração ao longo do tempo	4
2.2 A exploração de estanho e volfrâmio na Segunda Guerra Mundial.....	5
2.3 O interesse no Lítio	7
2.4 O lítio e sua ascensão no século XXI	8
3 ESTADO DA ARTE	13
3.1 Guia técnico para os solos.....	15
4 ENQUADRAMENTO DA AREA.....	16
4.1 Descrição das escombreyras.....	20
4.2 As “cicatrices” no terreno	20
5 METODOLOGIA	20
5.1 Amostragem.....	21
5.2 Preparação das amostras e análise.....	22
6 RESULTADOS	24
6.1 Resultados obtidos por XRF	24
6.2 Resultados obtidos por ICP-MS.....	26
6.3 Comparativo com valores de referências.....	30
7 DISCUSSÃO.....	35
7.1 Caso do Lítio	41
8 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	41
8.1 Trabalhos futuros	43
9 REFERÊNCIAS	45
10 ANEXOS.....	47

Tabelas

Tabela 1: Nomenclatura das amostras e sua categoria.	22
Tabela 2: Resultados obtidos por XRF e valor de referência da APA para comparação.	25
Tabela 3: Estatísticas descritivas para os elementos selecionados, considerando todas as amostras, as amostras de escombreyras e amostras de solos potencialmente contaminados obtidos a partir de XRF.	26
Tabela 4: Resultados obtidos por ICP-MS e valor de referência da APA para comparação Estatísticas descritivas para os elementos selecionados, considerando todas as amostras, as amostras de escombreyras e amostras de solos potencialmente contaminados, obtidos a partir de ICP-MS.	27
Tabela 5: elementos que apresentam “sim” ou “não” valores mais elevados comparativamente ao valor de referência da APA ou da amostra de referência coletada.	34
Tabela 6: Teores de Li para cada amostra e categoria da amostra.....	41

Figuras

Figura 1: Aplicação do lítio ao longo dos anos e previsão até 2026, Mateus (2020).	9
Figura 2: A) pie-chart. Distribuição geográfica das reservas de lítio em 2018 (valores consolidados).....	11
Figura 3: A distribuição das zonas tectônicas no território português mostra a localização das principais áreas geológicas e suas características. Além disso, destacam-se os campos de pegmatitos mais significativos relacionados com as Zonas de Galícia Trás-os-Montes (GTMZ) e Ibérica Central (CIZ) (Carvalho & Farinha, 2004).	16
Figura 4: 4ª A localização da área em Portugal, e figura 4B O contexto da área quanto as litologias encontradas.	17
Figura 5: Área de estudo com localização das amostras coletadas e localização dos corpos pegmatíticos na imagem de satélite e na carta geológica. As setas na primeira imagem indicam a localização das cicatrizes resultantes da exploração na zona.	19
Figura 6: Localização das amostras e sua classificação em escombreyra, referência ou solo.	21
Figura 7: Amostras de solo e escombreyras.	23
Figura 8: Comparação entre elementos utilizando R^2 , com valores obtidos por XRF e ICP-MS.	28
Figura 9: Comparação entre elementos utilizando R^2 , com valores obtidos por XRF e ICP-MS.	29
Figura 10: Comparativo entre valores de referência da APA e valores obtidos para o solo utilizado como referência e valores médios dos elementos encontrados nos solos e nas escombreyras.	31
Figura 11: Distribuição das concentrações de As nas amostras coletadas.	37
Figura 12: Distribuição das concentrações de U nas amostras coletadas.	38
Figura 13: Distribuição das concentrações de Be nas amostras coletadas.	38

Figura 14: Distribuição das concentrações de W nas amostras coletadas.	39
Figura 15: Distribuição das concentrações de Sn nas amostras coletadas.	39
Figura 16: Distribuição das concentrações de Li nas amostras coletadas.....	40
Figura 17: Gráficos de pizza com os valores médios de W, Li e Sn encontrados nas escombreyras, no solo e na amostra de referência.....	40

1 INTRODUÇÃO

A mineração desempenhou um papel significativo na história de Portugal, especialmente durante a Segunda Guerra Mundial, quando o país contribuiu com estanho (Sn) e volfrâmio (W) para os países aliados. O volfrâmio, um mineral essencial na produção de material bélico, e o estanho, fundamental para a fabricação de armas e equipamentos militares, foram extraídos em diversas minas e galerias, incluindo a mina de Alto Capelo, situada no norte do país, na região de Cerdedo e Alturas do Barroso, Vila Real.

Embora a contribuição de Portugal para a guerra seja notável, a exploração intensa desses minerais ocorreu sem uma avaliação adequada dos impactos ambientais futuros. O resultado disso foi a formação de escombreiras contendo elementos potencialmente nocivos ao meio ambiente e à saúde pública.

Nas décadas de 30, 40 e 50, houve um aumento significativo das operações de mineração de minérios metálicos na região norte de Portugal. No entanto, a partir dos anos 60, essas minas de metais foram gradualmente abandonadas, resultando na paralisação de todas as atividades de mineração nessas áreas. Embora muitas dessas minas fossem pequenas, algumas delas ainda têm um impacto ambiental negativo devido à presença de pilhas de rejeitos. Essas pilhas de rejeitos são o principal foco de impacto ambiental nas áreas abandonadas da mineração, pois são usadas para descartar os resíduos da atividade de mineração (Valente, 2004)

Esta dissertação de mestrado tem como foco a caracterização e avaliação dessas escombreiras abandonadas, provenientes das atividades de mineração de estanho, a fim de compreender a possível contaminação e investigar a existência de mecanismos de atenuação natural na região de Cerdedo e Alturas do Barroso, Vila Real.

Além disso, à medida que a demanda global por baterias de íons de lítio aumenta, Portugal tem sido objeto de interesse para a mineração de lítio (Li) devido à presença de vastas reservas desse metal em diferentes regiões do país. Contudo, a mineração de lítio ainda não é completamente compreendida, especialmente em relação aos seus possíveis impactos ambientais, como o consumo de água, uso de produtos químicos, geração de resíduos e/ou contaminação do solo.

Foram utilizados diferentes métodos de análise geoquímica, que incluem a análise laboratorial por *Inductively coupled plasma mass spectrometry* (ICP-MS) e análise por difração de raios-X (XRF). Para a análise dos dados foram utilizados os softwares QGIS (*Quantum Geographic Information System* (QGIS) para análise geoespacial e o software JASP (*Jeffrey's Amazing Statistics Program*), para análise estatística.

Nesse contexto, é de extrema importância que a indústria do lítio opere de acordo com as melhores práticas ambientais, em conformidade com as regulamentações nacionais e internacionais. Isso inclui a adoção de medidas de proteção ambiental, como a minimização da geração de resíduos, recuperação de áreas afetadas pela mineração e monitoramento rigoroso da qualidade da água e do ar.

1.1 Objetivos

O objetivo central desta dissertação é conduzir uma investigação abrangente sobre os potenciais impactos ambientais resultantes da mineração histórica de estanho, ao mesmo tempo em que explora as perspectivas de exploração de lítio em Portugal. Com um foco específico na região de Cerdedo e Altura do Barroso, em Vila Real, o estudo busca realizar uma caracterização ambiental, englobando tanto as áreas circundantes das escombreiras quanto as próprias escombreiras.

Particular ênfase é dedicada à identificação de possíveis contaminações e à compreensão dos mecanismos de atenuação natural presentes nesse contexto. Além disso, o estudo busca determinar se o material estéril das escombreiras possui quantidades significativas de lítio, viabilizando seu reaproveitamento na indústria de baterias. Essa análise integrada visa contribuir para uma compreensão holística dos desafios ambientais associados à mineração passada, ao mesmo tempo em que explora oportunidades promissoras para o aproveitamento sustentável de recursos minerais, especialmente o lítio.

1.2 Estrutura da dissertação

Essa dissertação foi dividida em sete capítulos para facilitar a compreensão de todo o trabalho executado e os resultados e conclusões alcançados.

- 1- O primeiro capítulo é uma contextualização que abrange o objetivo do trabalho e a problemática em estudo
- 2- O segundo capítulo é baseado em pesquisas bibliográficas que abordam a temática do trabalho e reportam estudos similares em diferentes áreas de

mineração.

- 3- terceiro capítulo descreve a área de estudo e seu contexto geográfico, geológico, geomorfológico, histórico e ambiental.
- 4- No quarto capítulo é apresentada a legislação portuguesa sobre solos.
- 5- No quinto capítulo são descritas as metodologias utilizadas para a amostragem, processamento e análise das amostras, bem como a descrição do *modus operandi* das técnicas de análise utilizadas.
- 6- O sexto capítulo apresenta e discute os resultados obtidos.
- 7- O sétimo e último capítulo apresenta as principais conclusões deste estudo, além de algumas sugestões para trabalhos futuros.

2 CONTEXTO HISTÓRICO

2.1 A mineração ao longo do tempo

A história da humanidade é conhecida a partir da Idade Antiga (4000 a.C.), período em que os registros escritos começaram a ser feitos. No entanto, a evolução das civilizações ocorreu muito antes disso. Embora não existam livros contando a história das civilizações primitivas, há registros históricos que mostram a evolução do uso dos recursos minerais para o desenvolvimento dessas sociedades.

Desde tempos antigos, os seres humanos já faziam experimentos com minerais e rochas, visando utilizar esses recursos em suas atividades diárias. Mesmo sem entender a natureza dessas substâncias, os seres primitivos iniciaram processos de mineração, usando fragmentos de rochas como quartzo como ferramentas de corte ou pontas de lanças para caça, durante a chamada Era da Pedra ou Paleolítico, há cerca de 2,5 milhões de anos. Nesse período, o uso dos recursos era mais primitivo e tinha como objetivo viabilizar o estilo de vida nômade da civilização, baseado principalmente em instrumentos de caça e guerra para a sobrevivência (Cabral, 2023). A sociedade desenvolveu métodos de polimento de rochas que seriam usadas como princípio de roda rudimentar para moer grãos e sementes, desenvolvendo assim a agricultura, ou ainda como carro de boi (Kiss, 2023). Nesse mesmo período, surgiram as primeiras pinturas rupestres, com a utilização de pó de rocha rica em ferro, que fornece a coloração avermelhada tão comum nessas primeiras artes.

Após o período paleolítico, os seres humanos deram início à metalurgia, realizando as primeiras fusões de minerais e criando ligas metálicas, como o bronze, feito de cobre e estanho. Essa conquista marcou o início da Idade dos Metais, onde metais como ouro, cobre e prata foram utilizados pelas antigas civilizações, muitas vezes obtidos facilmente em forma de pepitas de metais nativos. Essa habilidade de trabalhar com metais permitiu uma maior precisão na fabricação de ferramentas e armas, tornando mais eficientes as atividades agrícolas e pecuárias, além de serem empregados para fins ornamentais e religiosos (Britannica, 2023).

A Revolução Industrial, que teve início no final do século XVIII na Inglaterra, impulsionou uma crescente demanda por minerais, como carvão, ferro e cobre. Essa demanda levou à expansão e mecanização das minas, além do desenvolvimento de novas tecnologias, como o motor a vapor, que revolucionaram os processos de extração mineral. Esse período de transformações industriais teve um impacto significativo nas atividades mineiras, abrindo caminho para uma maior exploração e uso de recursos minerais em

todo o mundo (Britannica, 2023).

A gestão dos resíduos originados pela indústria de mineração permanece como um desafio substancial em nações com histórico ou presença ativa nesse setor. Os resíduos provenientes de antigas minas podem ser encarados tanto como um risco quanto, em muitos casos, como uma potencial fonte de benefícios para as comunidades locais. Com frequência, minas que foram abandonadas sem intervenções adequadas para mitigar seus impactos no meio ambiente acabam se tornando passivos ambientais. No entanto, a identificação de metais valiosos e críticos presentes nos resíduos das antigas minas abre portas para oportunidades de negócios (Dinis et al., 2020).

Analisar as características físicas e químicas desses materiais desempenha um papel crucial na avaliação desse potencial, fornecendo informações fundamentais para autoridades e empresas interessadas em empreender a recuperação desses recursos ou em iniciativas de reabilitação ambiental. A abordagem para atenuar os impactos ambientais e as opções de remediação dependem das especificidades dos resíduos e de como eles interagem com o ambiente circundante (Dinis et al., 2020).

2.2 A exploração de estanho e volfrâmio na Segunda Guerra Mundial

Como vimos, ao longo da história, diversas épocas foram marcadas pela descoberta, exploração e utilização dos recursos minerais, o que resultou em significativas alterações na distribuição e disponibilidade desses elementos na natureza, especialmente após a Revolução Industrial. Essas mudanças moldaram a sociedade e tiveram um impacto profundo no desenvolvimento humano.

Para Mateus e Martins (2019), apesar de existirem várias críticas à exploração dos recursos geológicos, o setor de mineração tem demonstrado resiliência e esforços para superar os impactos de juízos especulativos sobre seu futuro. Argumentos comuns contra a indústria incluem estagnação na demanda por matérias-primas, má reputação das atividades de mineração, escassez física, depressão dos preços, resistência à inovação, cautela dos investidores, mutação na análise de risco e desafios ambientais. No entanto, existem dez razões para apoiar a indústria mineira:

1. Contribuição para a economia global.
2. Geração de empregos e desenvolvimento local.
3. Fornecimento de matérias-primas essenciais para a sociedade.
4. Potencial para melhorias ambientais por meio de tecnologia.

5. Inovação e adoção de tecnologias disruptivas.
6. Investimentos de longo prazo e diversificação.
7. Gestão de riscos e responsabilidade ambiental.
8. Desenvolvimento de cadeias produtivas sustentáveis.
9. Promoção do Desenvolvimento Sustentável.
10. Impacto positivo nas comunidades locais e na economia global.

Essas razões sustentam a importância de apoiar a indústria mineira e explorar oportunidades para um desenvolvimento sustentável.

Um exemplo notável da atividade mineira foi a exploração de tungstênio durante a Segunda Guerra Mundial, dada sua importância na produção de material bélico. As galerias mineiras de Cerdedo, Portugal, são um exemplo desse tipo de exploração, que explorou concentrados de estanho sob a forma de cassiterita. Fonseca (2019) destaca que no início do século XX, Portugal recebeu um significativo investimento estrangeiro, impulsionado não tanto pela importância do mercado nacional, mas sim por sua posição estratégica e vasto império colonial, que servia como uma fonte vital de matérias-primas.

Nesse período, o setor de mineração foi dominado por empresas de várias nacionalidades, incluindo belgas, britânicas, americanas, francesas, alemãs e predominantemente inglesas. Essas empresas possuíam concessões de mineração em Portugal, explorando recursos como pirites cupríferas, carvão, ferro, cobre, estanho, chumbo e tungstênio.

Vilar (1998), retrata com precisão o contexto histórico de Portugal em várias épocas, onde o interesse por certos produtos portugueses remonta a séculos. Ele também destaca que o capital britânico teve um papel especialmente influente no cenário nacional, atuando em diversos setores-chave da economia portuguesa. Devido a essa dominação, o governo britânico, junto com o bloco aliado durante a Segunda Guerra Mundial, esteve fortemente envolvido em Portugal, buscando controle completo sobre a exploração e exportação de minérios de tungstênio e estanho - minerais altamente cobiçados, não necessariamente por sua real necessidade, mas sim por sua importância estratégica. Exportar mais para alguns países significava menos recursos para outros devido a capacidades limitadas de exploração.

Essa complexa situação histórica reflete a importância estratégica dos recursos naturais durante o período de guerra e a difícil posição em que Portugal se encontrava ao tentar

preservar sua neutralidade e soberania em meio a pressões externas. A Alemanha nazista era uma das principais interessadas em obter esses materiais, já que dependia fortemente de importações de matérias-primas para a produção de armamentos. Portugal, sob a ditadura de Salazar, inicialmente hesitou em cooperar com a Alemanha e preferiu manter sua neutralidade, mas a pressão para vender seus recursos aumentou à medida que a guerra se arrastava (Rosas, 2006).

Os Aliados, por sua vez, buscavam garantir o fornecimento de tungstênio e estanho de Portugal para evitar que esses recursos caíssem nas mãos da Alemanha. Os britânicos organizaram uma operação secreta conhecida como Operação Alacrity, que envolvia a compra de tungstênio e estanho de Portugal (Rolo, 2018). Os Aliados também tentaram persuadir Portugal a interromper suas exportações para a Alemanha e se unir a eles na guerra, mas sem sucesso (Almeida, 2013).

Após a Segunda Guerra Mundial, a atenção voltou-se para a exploração de pegmatitos litiníferos, muitos deles próximos às antigas explorações de estanho. Atualmente, esses pegmatitos são dominados pelos minerais espodumena e petalita, que são ricos em lítio. Essa corrida pelos recursos de Portugal foi interrompida em 1945, com o fim da guerra. No entanto, o comércio de tungstênio entre Portugal e a Alemanha durante o conflito teve um impacto significativo na economia portuguesa e nas relações diplomáticas com os Aliados. Após a guerra, Portugal precisou reduzir suas exportações e buscar novos mercados para seus recursos naturais (Rosas, 2006).

2.3 O interesse no Lítio

A exploração dos pegmatitos litiníferos, contendo minerais como espodumena e petalita, ganhou destaque devido à crescente demanda por lítio nas indústrias de baterias, cerâmicas e vidros. O país passou a ser visto como um dos fornecedores principais dessa matéria-prima na Europa, atraindo investimentos de grandes empresas de componentes automobilísticos para a produção de baterias de lítio em solo português (Gören et al., 2018).

Essa nova fase de exploração e a perspectiva de se tornar um importante fornecedor de lítio na Europa levam à necessidade de uma abordagem sustentável, que leve em conta a avaliação do ciclo de vida e a reciclagem das baterias, a fim de minimizar os impactos ambientais e garantir a viabilidade econômica a longo prazo (Pineda Castro & Consoni, 2020).

Em meio a esse contexto, o Pacto Ecológico da União Europeia surge como uma estratégia para impulsionar a mobilidade sustentável e a indústria limpa, visando a redução das emissões de gases de efeito estufa e a restauração da biodiversidade (Gören et al., 2018).. Essa iniciativa enfatiza a importância da transição para uma economia eficiente no uso dos recursos naturais e competitiva, buscando a sustentabilidade em todas as etapas da produção e uso das baterias de lítio (Gören et al., 2018).

Dessa forma, Portugal encontra-se diante de uma grande oportunidade de se destacar como uma referência na produção de lítio, contribuindo para o avanço tecnológico global e o desenvolvimento sustentável. Ao equilibrar a exploração responsável dos recursos naturais com práticas sustentáveis de produção e reciclagem, o país poderá fortalecer sua posição no cenário internacional, garantindo um futuro mais limpo e próspero para as gerações futuras (Pineda Castro & Consoni, 2020).

2.4 O lítio e sua ascensão no século XXI

O Lítio (Li) que vem do grego “lithos” que significa “pedra” é o elemento químico da tabela periódica que compõem a família 1 dos elementos alcalinos. Sob seu estado normal (temperatura e pressão) o lítio é um metal leve e de baixa densidade, possui boa condutividade elétrica e alta reatividade, principalmente em contato com a água, o oxigênio e o nitrogênio (Braga, 2020). Devido a alta reatividade, o Li, não é encontrado em seu estado puro, sendo geralmente encontrado na natureza como sal (LiCl) associado com outros sais como o KCl, o NaCl e o MgCl₂ em sal-mouras continentais associadas a salares e depósitos pegmatíticos (Braga, 2020).

Dito isso, existem aproximadamente 150 minerais portadores de lítio, contudo somente quatro são, de facto, considerados minerais de lítio, por serem economicamente viável para a exploração, sendo eles a espodumena, a lepidolita, a petalita e a ambligonita. Segundo Braga e França (2013) a petalita foi descoberta no final do século XVIII pelo brasileiro José Bonifácio de Andrada e Silva na Suécia e o lítio foi encontrado no mineral por Johan August Arfvedson, em 1817. A separação do metal deu-se somente três décadas depois, por meio de eletrólise do cloreto de lítio pelos pesquisadores Bunsen e Mattiesen.

A partir daí a produção de Li cresceu e desenvolveu-se no século XX através de vários processos. Como o processo alcalino e ácido para produção de carbonato de lítio em minerais de espodumena nos Estados Unidos da América (EUA) e a produção na

Alemanha a partir do eletrólise dos sais fundidos (KCl e LiCl). Entretanto, nos anos 80 a produção de lítio por meio de salmouras no Chile e na Argentina fez com que houvesse o fechamento de minas nos EUA, pois os processamentos do metal em salmouras dispõem de um teor maior e menor custo na produção do mesmo (Braga e França, 2013).

Desde a virada do século os veículos elétricos (EVs) vêm crescendo rapidamente e a acumular volumes crescentes de comercialização. Apenas em 2017, foram vendidos mais de 1 milhão de unidades de EVs, tendo em conta as versões híbrido plug-in e bateria, bem como mais de 3 milhões de unidades (IEA, 2018).

O crescimento progressista dos EVs tem acentuando-se depressa, retrato esse, dos avanços tecnológicos, em particular das baterias. As baterias possuem grande importância na mobilidade elétrica por serem cruciais na configuração do mecanismo e de valor significativo. Distintivamente dos veículos movidos a combustão interna, que precisa dos biocombustíveis ou combustíveis fósseis para obter sua energia, nos EVs a bateria ocupa este papel central (Bermudez & Consoni, 2016).

Para Mateus (2020) as LIB (*Li-ion battery*) dominaram o mercado mundial de baterias recarregáveis nas últimas três décadas, atingindo nos últimos anos quotas próximas de 85% e deverão perdurar como solução dominante até aproximadamente 2050, provavelmente com aspectos e modelos diferentes das conhecidas hoje (Figura 1).

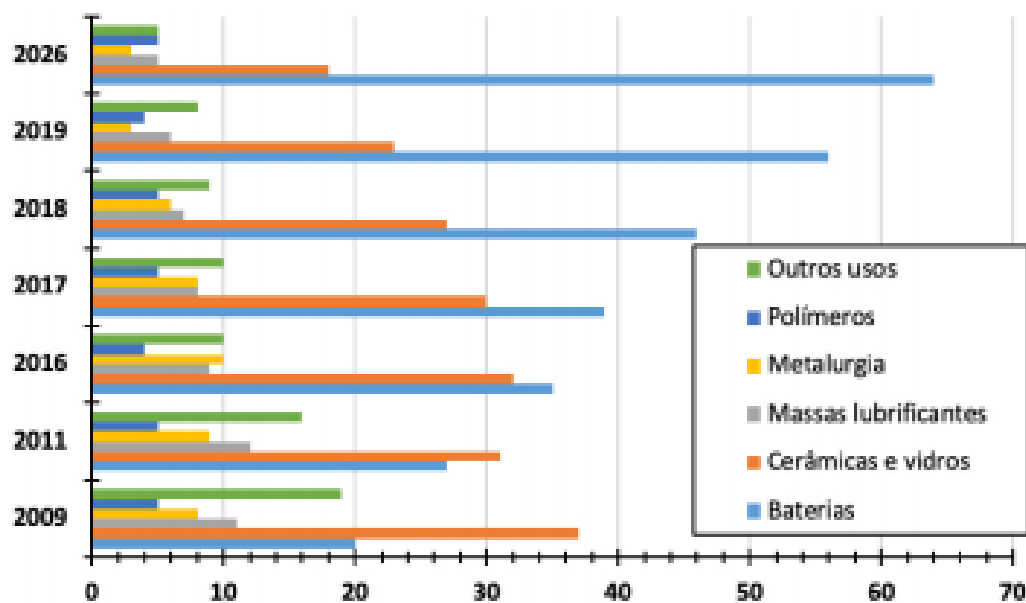


Figura 1- Aplicação do lítio ao longo dos anos e previsão até 2026, Mateus (2020).

Deste modo, com o crescimento da demanda e dos preços, os minerais de lítio como espodumena, petalita, ambligonita, entre outros considerados antieconômicos para produção de lítio começam a apresentar viabilidade econômica. Respetivamente, a “corrida ao lítio” tem crescido consideravelmente, fomentando investimentos significativos em investigação mineral e prospeção bem como a melhor caracterização dos recursos existentes e aumento das reservas globais (Braga & França, 2013).

Na última década, o conhecimento disponível sobre recursos globais de lítio aumentou de forma significativa em virtude dos grandes investimentos nas atividades de prospeção e pesquisa mineral. O total de recursos hoje estimado ascende a ≈ 62 Mt, mas as reservas pouco subiram em termos comparativos, oscilando entre 14 e 16 Mt (Mateus A, 2020).

O lítio não é um elemento relativamente abundante e está espalhado em algumas rochas, mas nunca em sua forma pura devido a sua grande reatividade. A vista disso, são dois tipos de depósitos principais de Li: (i) salmouras continentais associadas a salares; e (ii) pegmatitos.

Os conjuntos de salares distribuídos no território do Atacama, sustenta uma série de explorações na Argentina e no Chile, tal como os salares que ocorrem na região de Qaidam (China), particularmente os lagos salgados de Zabuye de onde se recuperam quantidades elevadas de carbonato de lítio (Mateus A, 2020).

Conhecido como triângulo do lítio, que inclui a Bolívia, Argentina e Chile, o Li é encontrado em salmoura sob as salinas do deserto, onde décadas lidera a exploração nas Américas (Figura 2). O processo de extração através das salmouras é dado pelo bombeamento das mesmas que posteriormente é deixada a evaporar por meses em lagoas. Após o refinamento em carbonato de lítio bruto é misturado com outros materiais construindo assim o cátodo da LIB.

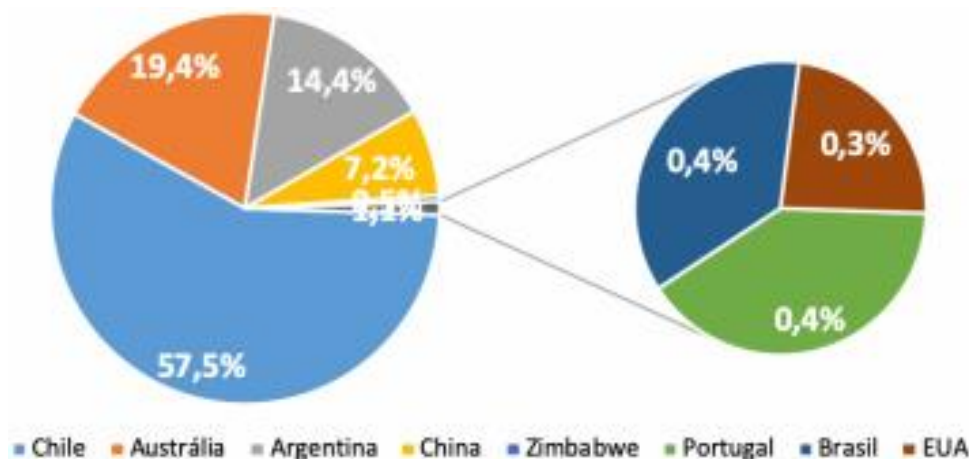


Figura 2: A) pie-chart. de distribuição geográfica das reservas de lítio em 2018 (valores consolidados)

O segundo tipo inclui os depósitos gigantes de Greenbushes na Austrália, que, de acordo com Mateus. A (2020) junto com o Chile são encarregados por mais de 70% da produção mundial de concentrados minerais de lítio, além de produzir cerca de 67 kt em 2018 (figura 2). Bem como os depósitos de Manono-Kitolo na República do Congo, e outras reservas de pegmatitos de menor dimensão como as portuguesas, brasileiras e norte-americanas que vêm crescendo progressivamente na última década (Mateus A, 2020).

De acordo com (Lima, 2020) em Portugal já existem explorações de pegmatitos com lítio para o setor industrial de vidros e cerâmicas, concentrados em filões no qual os minerais de lítio são predominantemente encontrados na lepidolite, espodumena e a petalite.

A região do Barroso-Alvão possui reservas precisas com teor superior a 1% de Li nos filões onde deveria ser encarada como de um minério de lítio refinado em carbonato ou hidróxido de lítio além da região ser estudada e fomentada para a utilização eficiente de suas reservas para a indústria da bateria e não voltada apenas para a indústria de cerâmicas e vidros (Lima, 2020).

Dito isso, as reservas e a extração satisfatória e lucrativa do Li são de grande importância para o crescimento económico de Portugal, no que, em um futuro próximo, será um dos fornecedores principais desta matéria-prima a nível da Europa. Com possibilidades de atrair investimentos de grandes empresas de componentes de automóveis para produção de LIB no país (Gören et al., 2018).

Com o início da primeira conferência ambiental conhecida como Conferência das Nações Unidas (Conferência de Estocolmo), de 1972, onde reuniu-se líderes de 113 países e 250 organizações internacionais para discutir os principais problemas enfrentados pelo meio ambiente na época. Na atualidade essa preocupação persiste e inúmeras conferências já foram feitas através dos anos (Ribeiro, 2001).

Nesse contexto, o Pacto Ecológico (Green Deal) da União Europeia (EU) teve seu início em 2020. Trazendo uma proposta, com o intuito de não ficar apenas na teoria ou na boa intenção, mas sim uma nova estratégia de crescimento que transforme a União numa economia moderna, eficiente no aproveitamento dos recursos e que seja competitiva. Dentre os seus objetivos: a redução de 90% de emissões líquidas de gases com efeito estufa em 2050, o crescimento económico seja dissociado da exploração dos recursos e que todos os países sejam incluídos.

Para cumprir o Green Deal da UE, introduzem-se novas matérias-primas críticas, o que demonstra que a transição energética pode não ser zero emissões, uma vez que a energia é de facto “verde”, mas o equipamento e os dispositivos utilizados para armazenar e transportar essa energia não o são, e necessitam de uma quantidade cada vez maior de matérias-primas minerais, por vezes críticas. Uma matéria-prima é considerada crítica quando o seu risco de fornecimento e impacto económico é elevado comparativamente a outras matérias-primas (Oliveira et al., 2021).

A economia circular é um tema recorrente nas agendas nacionais e internacionais nos últimos anos em quase todos os setores. Este tema assenta nos princípios de redução, reutilização e reciclagem de materiais e energia e considera-se ser o elemento fundamental para a dissociação entre o crescimento económico e o aumento do consumo de recursos (DGAE, 2022).

3 ESTADO DA ARTE

A mineração é uma atividade fundamental para o desenvolvimento humano, fornecendo matérias-primas essenciais para a sociedade moderna e contribuindo significativamente para a economia global. No entanto, a mineração também gera grandes quantidades de resíduos sólidos e líquidos que podem ter impactos adversos no meio ambiente e na saúde humana. Muitas minas abandonadas representam ameaças significativas à poluição e precisam de reabilitação ambiental (Candeias et al., 2019).

As operações de mineração envolvem várias etapas, desde a prospeção até o fechamento da mina, com a extração e processamento de minerais no meio. Os resíduos de mineração, como pilhas de rejeitos, lagoas de rejeitos e drenagem ácida de minas (ARD), podem causar sérios danos ambientais e de saúde pública. Além disso, a poluição do solo e da água, a sedimentação de rios e a emissão de particulados e gases tóxicos são impactos comuns associados à mineração (Candeias et al., 2019).

Minas abandonadas representam uma ameaça significativa para o meio ambiente, liberando metais pesados e outros poluentes em corpos d'água e solos circundantes. Isso pode afetar negativamente a qualidade da água, a biodiversidade e a saúde humana. A reabilitação de áreas de mineração abandonadas é necessária, mas os efeitos da reabilitação ambiental são muitas vezes sentidos a longo prazo, exigindo abordagens diferentes das atividades de mineração atuais. Portanto, a gestão de resíduos minerais e a reabilitação ambiental de minas abandonadas são questões críticas que requerem atenção cuidadosa. As operações de mineração precisam ser mais responsáveis ambientalmente, e medidas de mitigação e remediação devem ser implementadas para reduzir os impactos negativos no meio ambiente e na saúde humana (Candeias et al., 2019).

Em Portugal foram poucos os trabalhos desenvolvidos que exploram a temática da caracterização de escombreyras provenientes de antigas minerações. O assunto é muito mais recorrente quando se trata de escombreyras de carvão.

Gomes e Valente (2014) analisaram três locais de mineração no norte de Portugal, com foco na influência da composição dos resíduos na evolução geoquímica e nas tendências de recuperação natural das pilhas de rejeitos. O estudo foi conduzido em três sítios de mineração: Cerdeirinha e Lapa Grande, na região de Covas, e Minas de Santo António de Penedono, em Penedono. Eles coletaram amostras de locais que representavam a diversidade de características observáveis, como inclinação de encostas, exposição ao sol, composição variável dos resíduos e diversidade de espécies vegetais. A mineralogia do solo foi determinada por XRF. O teor de metais no

solo foi analisado por espectrometria de massa com fonte de plasma induzido (ICP-MS). Como conclusão, os autores observaram que a composição dos solos era distinta de acordo com a zona, e que a mineralogia dos resíduos tem um impacto significativo na recuperação natural das pilhas de rejeitos, já que a evolução geoquímica e mineralógica dos resíduos foi diferente em cada uma das três pilhas de rejeitos estudadas.

Matos et al. (2015) estudaram metodologias para aproveitamento das escombreyras das minas de Vale Pião e Senhora da Guia, na região do Góis, com depósitos significativos de estanho e volfrâmio. Foram coletadas 12 amostras em oito pilhas de rejeitos em senhora da Guia e 11 amostras de cinco pilhas de rejeitos em Vale Pinhão. Amostras foram caracterizadas quanto à composição química, granulometria e mineralogia. Foi identificado que pilhas de rejeitos com teores mais elevados de volfrâmio (W), estanho (Sn), ouro (Au) e prata (Ag) tinham granulometria mais fina, que é atribuído ao método de processamento aplicado.

Valente e Gomes (2005) estudaram o estado de contaminação e formações supergênicas ocreas provindas da drenagem ácida da escombreyra da Mina de Valdarca, no Alto Minho. Foram utilizadas nove amostras coletadas em estações de monitoração de atributos de águas ácidas, utilizou -se MEV (Microscópio eletrónico de varredura) e DRX (Difração de Raio-X) para a análise mineralógica.

Viera Matos et al. (2020) Fizeram avaliação do potencial mineiro em escombreyras da mina de São Domingos, utilizando dados da CONASA para a caracterização de resíduos de mineração na zona e dados do LNEG. Porém o foco do trabalho foi na estimação de novos recursos (ouro e prata) e não no legado ambiental.

3.1 Guia técnico para os solos

Segundo a APA (Agência Portuguesa do Ambiente) o solo é composto por partículas minerais, matéria orgânica, água, ar intersticial e organismos vivos, formando a camada superior da crosta terrestre entre o substrato rochoso e a superfície. Sua formação pode ocorrer a partir da desagregação da rocha subjacente ou de materiais líticos provenientes de outras rochas, depositados no local por diversas vias.

Quando o solo mantém principalmente as características geoquímicas da formação geológica que o originou, é considerado natural. No entanto, se apresenta alguma modificação por ação humana, como concentrações de elementos químicos ou substâncias orgânicas acima dos valores de referência definidos no Guia Técnico – Valores de Referência para o Solo, é considerado modificado.

O conhecimento da concentração natural dos parâmetros geoquímicos de um solo é essencial para distinguir as características geológicas do solo do impacto da ação humana no meio natural. A concentração das substâncias inorgânicas e orgânicas num solo resulta da ação combinada de fenômenos de enriquecimento naturais e antropogénicos, muitas vezes difíceis de distinguir (APA, 2023).

Enquanto em locais comerciais ou industriais é possível encontrar uma relação direta entre os principais contaminantes e os processos de extração, armazenamento, produção, distribuição e/ou comercialização atuais e/ou passados, em meio urbano essa relação é mais difícil de observar, devido a várias fontes difusas.

Para determinar o estado de contaminação de um solo, as concentrações das substâncias químicas nele presentes devem ser comparadas com valores definidos. Um solo é considerado contaminado se os resultados analíticos excederem os valores de fundo natural do solo, os valores do estado inicial do solo ou os valores de referência apresentados no Guia Técnico – Valores de Referência para o Solo (APA, 2023).

O objetivo do Guia técnico da APA é estabelecer uma metodologia para a determinação de valores de fundo natural do solo, que reflitam as características geoquímicas naturais do solo do local. Esses valores devem ser utilizados como referência para a avaliação da contaminação do solo por ação humana. O âmbito de aplicação é a avaliação da contaminação do solo, não sendo consideradas quaisquer outras tipologias de degradação do solo.

4 ENQUADRAMENTO DA AREA

Em um contexto geotectónico, a área de estudo se localiza na zona referida como Galícia-Trás-os-Montes Zone (GTMZ) (Figura 3). A Cadeia Varisca Europeia se estende desde o leste da Alemanha até a Península Ibérica, e o segmento ibérico é chamado de Maciço Ibérico ou cinturão Varisco Ibérico. Ele é dividido em cinco zonas principais com diferentes características geológicas: a Zona Cantábrica, a Zona Astur-Leonesa Ocidental (WALZ), a Zona Ibérica Central (CIZ), a Zona de Ossa Morena (OMZ) e a Zona Sul Portuguesa (SPZ). A Zona GTMZ foi posteriormente criada para incluir unidades geológicas adicionais da CIZ (Sant'Ovaia et al., 2010).

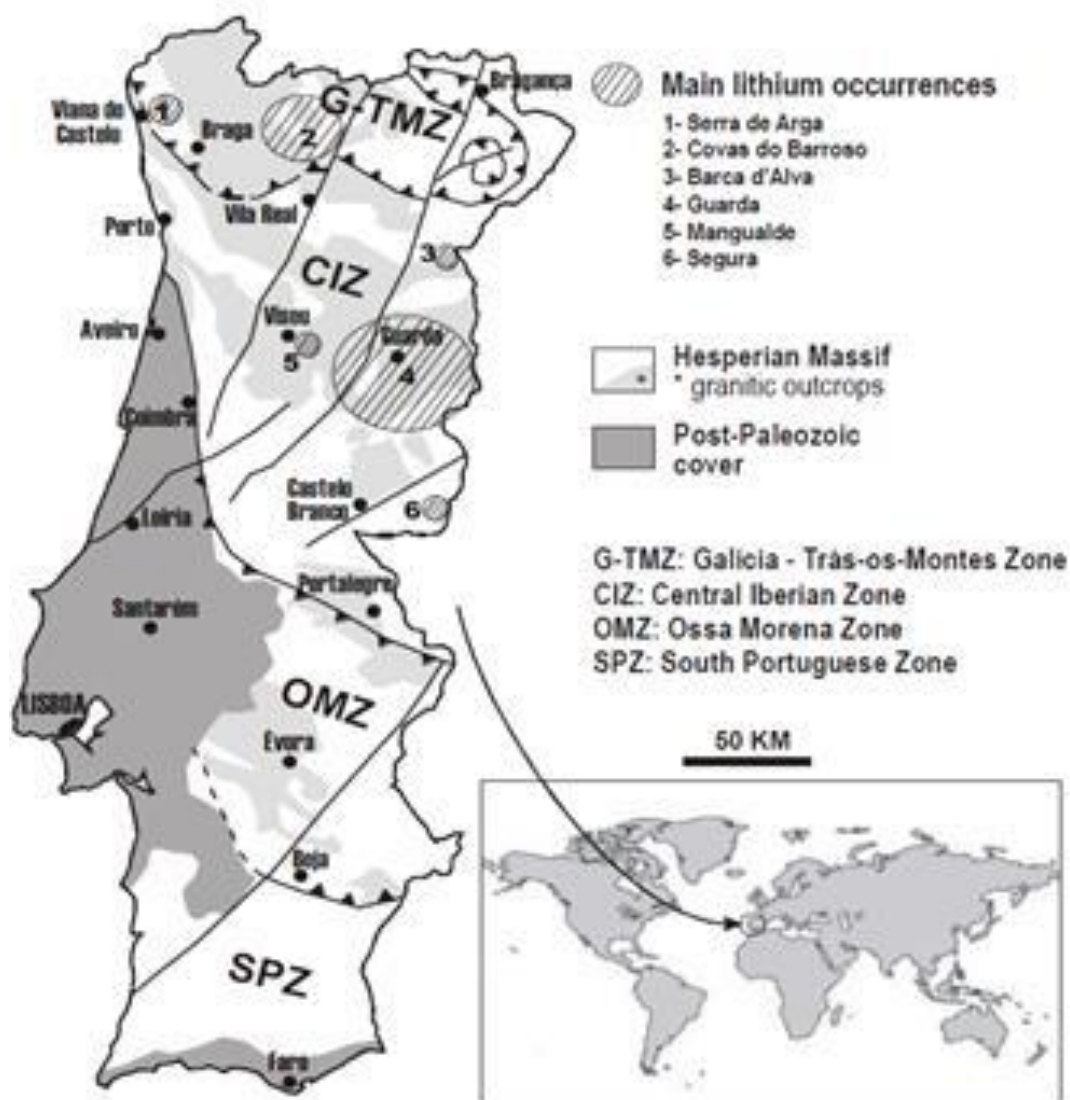


Figura 3: A distribuição das zonas tectônicas no território português mostra a localização das principais áreas geológicas e suas características. Além disso, destacam-se os campos de pegmatitos mais significativos relacionados com as Zonas de Galícia Trás-os-Montes (GTMZ) e Ibérica Central (CIZ) (Carvalho & Farinha, 2004).

Na região do cinturão Varisco Ibérico, as Zonas de Galícia Trás-os-Montes (GTMZ) e Ibérica Central (CIZ) abrigam extensos campos de pegmatitos LCT (Li-Cs-Ta) (Carvalho & Farinha, 2004).

Geograficamente a área de estudo está localizada na região norte de Portugal, próxima da fronteira com a Espanha, na freguesia portuguesa de Alturas do Barroso e Cerdedo no município de Boticas (Figura 4). Os pegmatitos aflorantes na área estão hospedados em unidades de xistos pelíticos (Figura 4b) (Noronha e Ribeiro, 1983).



Figura 4- 4a mostra a localização da área em Portugal, e figura 4B mostra o contexto da área quanto as litologias encontradas.

Os Xistos pelíticos são descritos por Noronha e Ribeiro (1983) como uma formação geológica uniforme, com ocasionais intercalações de rochas calcossilicatadas, liditos e raros leitos de xistos quartzíticos, principalmente na porção inferior da unidade, onde ocorre uma transição gradual para a camada inferior. Os xistos pelíticos são rochas de granularidade média que exibem uma forte foliação. Quando observados sob um microscópio, apresentam textura e mineralogia semelhantes àquelas encontradas na camada inferior, com exceção da proporção de quartzo, que é menor nessa unidade, e a presença de minerais como cordierita e estauroлита.

As rochas calcossilicatadas nesta formação aparecem em camadas lenticulares com dimensões da ordem de decímetros. Possuem granularidade fina e geralmente têm uma aparência mosqueada devido à presença de porfiroblastos de granada. A textura é predominantemente granoblástica a porfiroblástica, e a composição mineralógica inclui quartzo, plagioclasio, anfíbola verde, granada, clinozoisita e vesuvianita (rara). Como minerais acessórios, podem ser observados minerais opacos e scheelite (Noronha e Ribeiro, 1983).

Os liditos são rochas de granularidade muito fina e cor escura, encontrando-se em camadas lenticulares que, por vezes, se transformam gradualmente em rochas ampelitosas. A presença de xistos quartzo-feldspáticos, possivelmente associados a atividades vulcânicas ácidas na região (Noronha e Ribeiro, 1983).

Quanto aos aplitos e/ ou pegmatitos (yap) da região, são encontrados principalmente nos metassedimentos. A maioria das ocorrências de minério de Sn na região está associada a essas veias. As direções predominantes das veias são NNW-SSE, N-S a NE-SW e E-W a WNW-ESE. A maioria dessas veias está associada aos granitos sintectônicos e sofreu deformações ao longo do tempo (Noronha e Ribeiro, 1983).

Na área de estudo onde as amostras foram coletadas, diversos corpos pegmatíticos aparecem mapeados (Figura 5), e a exploração de Sn e W a partir desses pegmatitos nas proximidades de Cerdedo deixou um legado duradouro, influenciando não apenas a economia local, mas também a paisagem da região, como podemos ver na figura 5, as “cicatrices” resultantes da exploração dessas rochas são ainda visíveis.

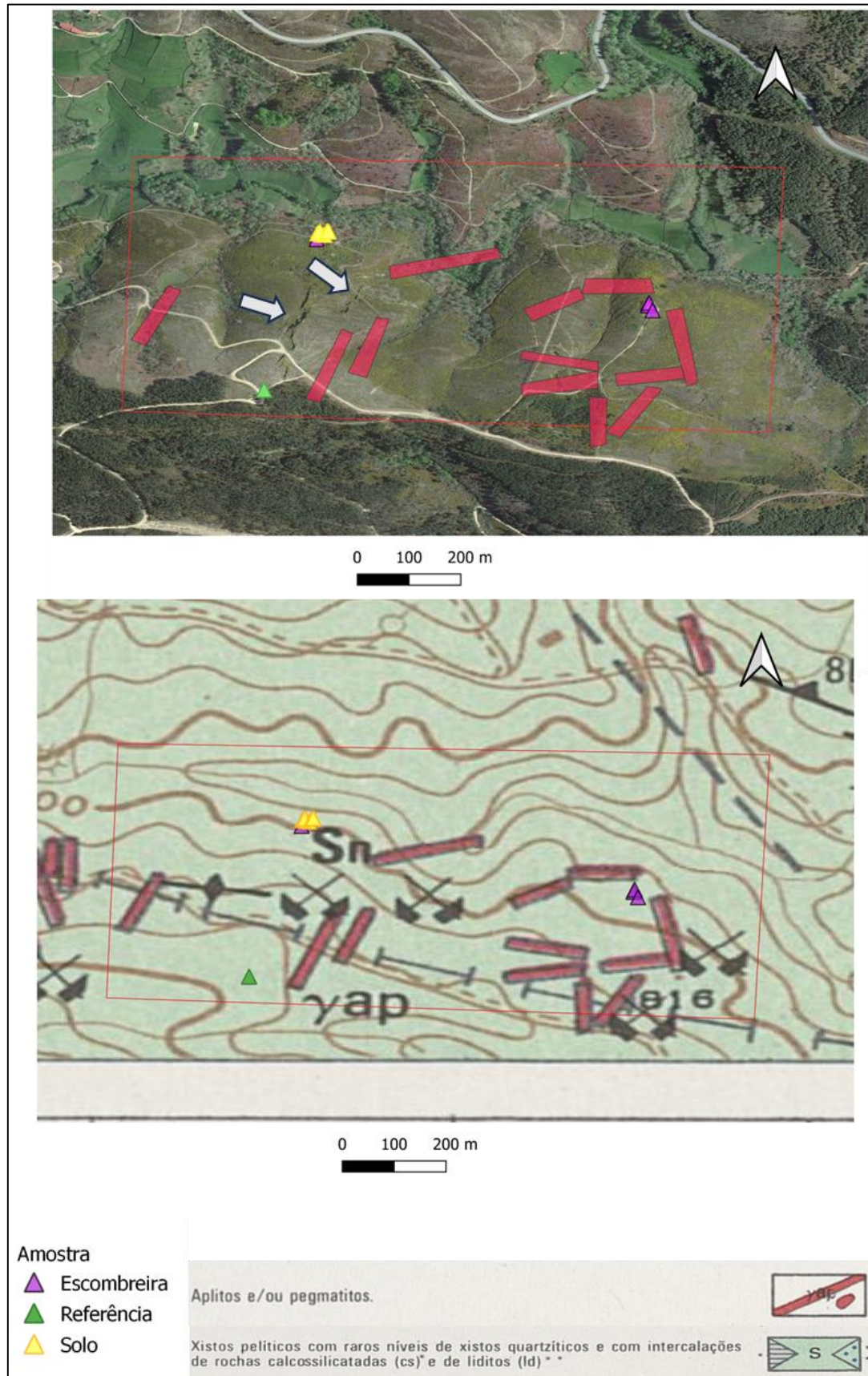


Figura 5- Área de estudo com localização das amostras coletadas e localização dos corpos pegmatíticos na imagem de satélite e na carta geológica. As setas na primeira imagem indicam a localização das cicatrizes resultantes da exploração na zona.

4.1 Descrição das escombreyras

Foram seleccionadas duas escombreyras localizadas ao norte da área de estudo para uma análise mais detalhada das suas envolventes. Estas escombreyras estão aproximadamente a 1.3 km de distância entre si. A escombreyra situada no lado oeste (Anexo 6), com uma área de cerca de 52 m², encontra-se no final das "cicatrices" ou galerias ainda visíveis deixadas no terreno pelas antigas minerações de estanho. Notavelmente, essa escombreyra tem um volume maior em comparação com a escombreyra do lado leste (Anexo 7), que abrange uma área de 104 m², mas possui um volume substancialmente menor. A composição do material observado nas escombreyras é predominantemente de coloração clara, com grãos em sua maioria muito fino e também acima de 2 mm (Anexo 8). Além disso, foi possível identificar minerais como feldspato, micas e quartzo, características típicas de minerais encontrados em pegmatitos.

Logo nas suas imediações, é possível observar um solo mais escuro, caracterizado pela presença superficial de matéria orgânica, enquanto há uma escassez notável de material proveniente das escombreyras visível a olho nu nesse solo. Uma extensa área está coberta por vegetação, e a aproximadamente 200 metros de distância ao norte, há a presença de um rio.

4.2 As "cicatrices" no terreno

Ao explorar regiões de antigas minerações de estanho, incluindo aquelas deixadas pelos romanos ao chegarem em Portugal, deparamo-nos frequentemente com extensas galerias. Algumas dessas galerias permanecem visíveis no terreno ou são identificadas por imagens de satélite, enquanto outras estão encobertas pela vegetação que cresceu ao redor, sendo identificadas apenas durante explorações em campo ou através de imagens de Lida (MDT). Esse cenário pode representar riscos potenciais devido à profundidade dessas estruturas.

Para uma análise mais aprofundada, realizamos um voo com o drone M300RTK, fornecido pelo departamento de geologia da Universidade do Porto e equipado com o Lida Zenmuse L1 (Anexo 9), a fim de gerar um Modelo Digital de Terreno (MDT) (Anexo 10). Essa abordagem proporcionou uma visualização mais detalhada das marcas na paisagem, incluindo as escombreyras nos lados leste e oeste da área.

Embora nossa área de estudo seja de fácil acesso e não apresente vegetação que obscureça as galerias, tornando-as facilmente identificáveis por imagens de satélite,

observamos uma quantidade significativa de resíduos descartados nesses locais, além de restos de animais.

A análise da área de estudo revelou a presença de veios de pegmatito mineralizados com petalita (Anexo 11). Esses veios exibem diversas direções, sendo possível identificar uma preferencial de N20 no lado oeste, corroborada tanto por imagens de satélite quanto por cartografia. Contudo, no lado leste, as direções variam mais, com alguns corpos pegmatíticos exibindo orientações leste/oeste.

5 METODOLOGIA

5.1 Amostragem

Para avaliação do potencial das escombrelas na área de estudo também da hipótese de contaminação causada pela escombrela, uma campanha de amostragem foi executada e 13 amostras, entre amostras de solo e de escombrelas foram coletadas (Figura 6).

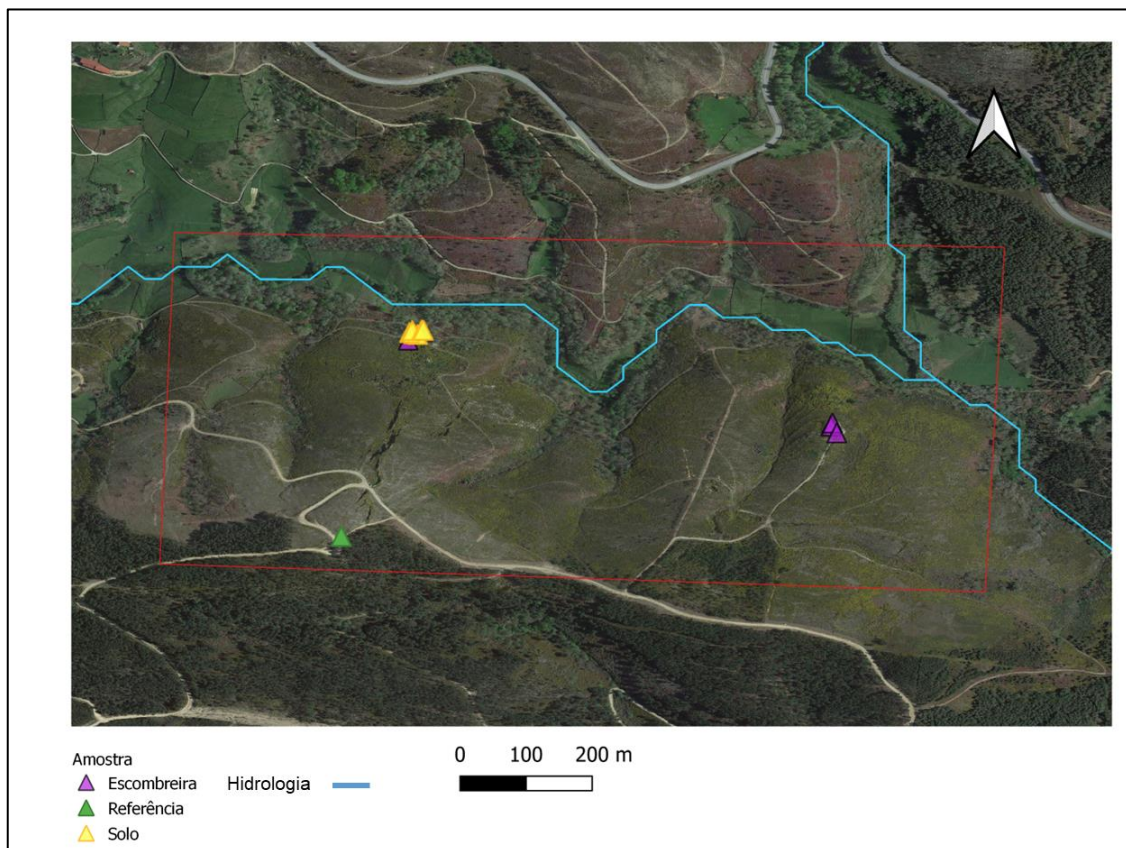


Figura 6- Localização das amostras e sua classificação em escombrela, referência ou solo.

Foram selecionados para a amostragem solos em níveis topográficos inferiores às escombrelas e uma amostra de solo foi coletada em um nível superior para verificação dos teores de elementos em um solo não influenciado pela presença de escombrelas (Tabela 1).

Tabela 1- Nomenclatura das amostras e sua categoria.

Amostra	Categoria
A01	Escombreyra
A02	Escombreyra
A03	Escombreyra
A04	Solo
A05	Solo
A06	Solo
A07	Solo
A08	Solo
A09	Solo
B01	Escombreyra
B02	Escombreyra
B03	Escombreyra
A010	Refêrencia

5.2 Preparação das amostras e análise

Para análise geoquímica foram escolhidas diferentes metodologias: XRF e ICP-MS

As amostras coletadas passaram por diferentes procedimentos antes de serem enviadas. A figura 7 mostra as amostras de escombreyra após processo de moagem e as amostras de solo antes da peneiração.



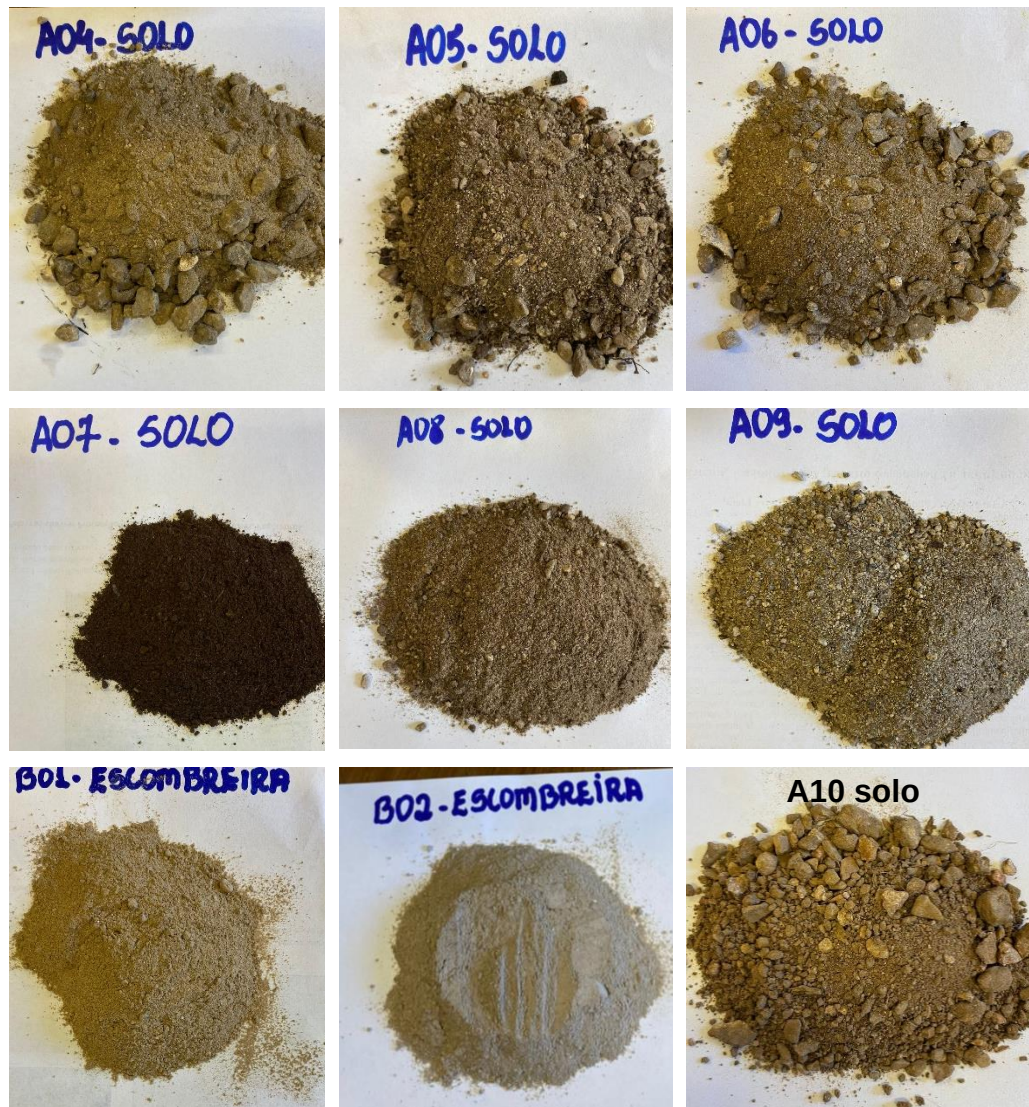


Figura 7- Amostras de solo e escombreyras.

A preparação das amostras de solo envolveu peneiramento mecânico do solo coletado até que fosse obtida somente a fração menor que 200 μm . A amostra foi quartilhada e metade foi analisada por XRF utilizando o equipamento X-MET7000 SERIES HANDHELD XRF ANALYSER (Anexo 12), a outra metade foi enviada ao laboratório para análise por ICP-MS, onde passou por um processo de moagem até a fração padrão para a execução da análise.

A preparação das amostras de escombreyras envolveu moagem em um moinho mecânico, seguida de moagem em moinho de ágata até que se obtivesse a fração menor que 150 μm . A amostra foi devidamente quartilhada, uma porção foi analisada utilizando o mesmo equipamento XRF e outra porção foi enviada para análise em laboratório por ICP-MS.

Para a integração dos dados geoquímicos com os dados espaciais e elaboração de mapas, foi utilizado o software QGIS. As análises estatísticas foram facilitadas pelo uso do software em linguagem de programação R, JASP. Ambos os softwares são de acesso livre.

6 RESULTADOS

6.1 Resultados obtidos por XRF

Para avaliar a potencial contaminação na área de estudo, foram selecionados os elementos: W, Sn, Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, As, U, Cd, Sb, V, P, Cr, Ba, Be e Se. Os resultados obtidos para cada amostra e os valores de referência da APA para comparação com solo para uso agrícola estão presentes na tabela 2.

A ferramenta de análise XRF tem limitações quanto a deteção de teores relativamente baixos de elementos incluídos nesta análise, por esta razão, muitos dos elementos apresentados na tabela 2 tem valor igual a 0, quando na verdade este está apenas em quantidades muito baixas para que sua deteção seja possível. É importante lembrar que além disto, o XRF tem uma incerteza que pode ser considerada elevada quanto as medições.

As estatísticas descritivas para os valores obtidos por XRF, para todas as amostras e para amostras de solo e escombreyras estão presentes na tabela 3. É possível perceber que as maiores concentrações de Sn, Mo, V, Ni, Co e Be são mais elevadas nas escombreyras do que nas amostras de solo coletadas, assim como os teores de W são mais elevados nas amostras de solo.

Tabela 2: Resultados obtidos por XRF e valor de referência da APA para comparação.

Amostra	Categoria	Mo ppm	Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Ag ppm	Ni ppm	Co ppm	As ppm	U ppm	Cd ppm	Sb ppm	V ppm	P %	Ba ppm	W ppm	Sn ppm	Be ppm
APA	-	2	62	45	290	0.50	37	22	11	1.9	1	1	86	45	210	-	-	2.5
A01	Escobreira	1.32	0.00	3.25	8.75	0.00	0.00	4.73	0.00	0.00	0.00	0.00	8.00	0.18	0.00	2.17	44.91	114.00
A02	Escobreira	9.10	0.00	2.68	6.78	1.33	8.65	3.37	0.00	0.00	0.00	0.00	20.00	0.19	0.00	2.32	44.65	83.00
A03	Escobreira	9.75	0.00	0.00	1.41	0.00	0.00	4.24	0.00	0.00	0.00	0.00	22.00	0.12	0.00	0.00	45.98	75.00
A04	Solo	1.15	6.65	1.98	9.28	1.26	1.29	4.92	0.00	1.20	1.18	0.00	21.00	0.92	0.00	9.40	34.99	76.00
A05	Solo	4.89	0.00	1.94	6.17	1.65	0.00	1.44	9.40	0.00	1.27	0.00	39.00	0.69	0.00	0.00	23.29	55.00
A06	Solo	4.35	6.00	2.58	8.72	1.87	1.70	2.65	0.00	0.00	0.00	0.00	30.00	0.42	0.00	7.40	23.95	71.00
A07	Solo	1.80	0.00	0.00	9.53	0.00	0.00	1.24	3.64	0.00	0.00	0.00	70.00	0.55	0.00	0.00	0.00	14.00
A08	Solo	4.46	3.40	1.81	8.45	1.66	1.65	4.40	0.00	0.00	0.00	0.00	20.00	0.79	0.00	7.85	22.59	63.00
A09	Solo	1.27	3.50	5.18	8.40	1.91	2.43	4.87	0.00	0.00	0.00	0.00	18.00	0.63	7.35	9.85	25.39	94.00
B01	Escobreira	5.28	8.35	0.00	8.74	0.00	1.70	7.11	0.00	0.00	0.00	0.00	27.00	0.00	0.00	0.00	27.43	59.00
B02	Escobreira	0.00	0.00	0.00	9.71	0.00	3.90	9.40	0.00	0.00	0.00	0.00	11.00	0.38	0.00	4.78	35.40	68.00
B03	Escobreira	0.00	0.00	0.00	8.95	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	29.00	0.00	0.00	0.00	23.23	44.00
A10	Referencia	1.38	0.00	0.00	3.64	0.00	0.00	3.50	2.62	0.00	0.00	8.62	54.00	0.00	0.00	0.00	6.22	3.00

Tabela 3- Estatísticas descritivas para os elementos selecionados, considerando todas as amostras, as amostras de escombreyras e amostras de solos potencialmente contaminados obtidos a partir de XRF.

Todas as amostras					Escombreyras				Solos			
Elemento	Media	Desvio Padrão	Minimo	Máximo	Media	Desvio Padrão	Minimo	Máximo	Media	Desvio Padrão	Minimo	Máximo
Sn ppm	27.54	13.97	0	45.98	36.93	9.85	23.23	45.98	21.7	11.57	0	34.99
W ppm	3.37	3.95	0	9.85	1.54	1.93	0	4.78	5.75	4.55	0	9.85
Mo ppm	3.44	3.22	0	9.75	4.24	4.46	0	9.75	2.99	1.75	1.15	4.89
Cu ppm	2.15	3.08	0	8.35	1.39	3.41	0	8.35	3.26	2.84	0	6.65
Pb ppm	1.49	1.66	0	5.18	0.99	1.54	0	3.25	2.25	1.68	0	5.18
Zn ppm	7.58	2.5	1.41	9.71	7.39	3.09	1.41	9.71	8.43	1.19	6.17	9.53
Ag ppm	0.74	0.85	0	1.91	0.22	0.54	0	1.33	1.39	0.72	0	1.91
Ni ppm	1.64	2.43	0	8.65	2.38	3.44	0	8.65	1.18	0.98	0	2.43
Co ppm	3.99	2.48	0	9.4	4.81	3.22	0	9.4	3.25	1.7	1.24	4.92
As ppm	1.2	2.73	0	9.4	0	0	0	0	2.17	3.83	0	9.4
U ppm	0.09	0.33	0	1.2	0	0	0	0	0.2	0.49	0	1.2
Cd ppm	0.19	0.46	0	1.27	0	0	0	0	0.41	0.63	0	1.27
Sb ppm	0.66	2.39	0	8.62	0	0	0	0	0	0	0	0
V ppm	28.38	17.24	8	70	19.5	8.46	8	29	33	19.76	18	70
P %	0.37	0.32	0	0.92	0.14	0.14	0	0.38	0.67	0.18	0.42	0.92
Ba ppm	0.57	2.04	0	7.35	0	0	0	0	1.22	3	0	7.35
Be ppm	63	30.01	3	114	73.83	23.84	44	114	62.17	27.04	14	94

6.2 Resultados obtidos por ICP-MS

Na análise ICP-MS é possível obter adicionalmente dados geoquímicos a cerca dos teores de Li presentes. A tabela 4 mostra os resultados obtidos por ICP-MS para as amostras coletadas, são apresentados os resultados obtidos para os mesmos elementos que foram analisados quanto ao XRF (W, Sn, Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, As, U, Cd, Sb, V, P, Cr, Ba, Be e Se) valores para Li são adicionados e o valor de referência da APA para solos agrícolas para comparação.

A tabela 4 apresenta os resultados da análise estatística obtidos para todas as amostras e separados pelas categorias solos e escombreyras.

Tabela 4: Resultados obtidos por ICP-MS e valor de referência da APA para comparação e estatísticas descritivas para os elementos selecionados, considerando todas as amostras, as amostras de escombreiras e amostras de solos potencialmente contaminados, obtidos a partir de ICP-MS.

Amostra	Categoria	Mo ppm	Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Ag ppm	Ni ppm	Co ppm	As ppm	U ppm	Cd ppm	Sb ppm	V ppm	P %	Ba ppm	W ppm	Sn ppm	Be ppm	Li ppm
APA	-	2	62	45	290	0.5	37	22	11	1.9	1	1	86	45	210	-	-	2.5	-
A01	Escombreira	1.41	9.8	20.36	57.6	0.1	24.9	4.9	12.2	5.1	0.09	0.08	8	0.18	69	4.8	76.2	114	374.5
A02	Escombreira	1.2	11	21.04	61.7	0.07	20.9	5.7	17.7	4.7	0.06	0.15	20	0.19	139	7.8	76.7	83	499.4
A03	Escombreira	0.78	11.4	17.42	69.8	0.08	23.5	8.4	12	4.1	0.05	0.18	22	0.16	167	6	56.4	75	841.5
A04	Solo	0.4	14.9	29.13	69.5	0	29.5	9.6	16.2	6.9	0.06	0.24	21	0.11	147	3.6	54.2	76	354.4
A05	Solo	0.74	19.5	34.3	73.4	0	28.1	12.4	21.7	6.1	0.07	0.21	39	0.1	247	4.3	38	55	281.8
A06	Solo	0.56	15.2	34.34	73	0	28.7	11.2	17.8	5.4	0.07	0.18	30	0.09	185	10.1	38.5	71	222.3
A07	Solo	1.66	31.4	42.19	78.2	0.14	32.2	21.6	31.1	4.6	0.06	0.28	70	0.09	359	3.4	16.6	14	161.6
A08	Solo	0.46	14.7	33.36	70	0.06	32.3	8.8	16.4	7.1	0.06	0.21	20	0.13	135	3.1	47.6	63	249.7
A09	Solo	0.52	11.9	25.88	68.4	0	25.3	9.7	13.1	5.2	0.08	0.22	18	0.1	131	3.3	49	94	411.5
B01	Escombreira	1.54	11	12.77	66	0.17	24.9	7.9	10.1	2.6	0.01	0.16	27	0.07	207	10.3	51.2	59	1143.1
B02	Escombreira	0.15	5.6	13.08	58.4	0.86	21.6	11.3	10.3	3.1	0.04	0.14	11	0.09	134	4.8	48	68	1024.6
B03	Escombreira	0.8	9.5	11.75	72.4	0.08	24.1	9.4	9.3	2.8	0.02	0.11	29	0.07	217	7.3	46.3	44	1254.9
A10	Referencia	0.38	16.4	31.37	59	0.02	20.7	4.6	31.7	3.1	0.01	0.2	54	0.03	439	8.8	8.8	3	128.1
	média escombreiras	0.98	9.72	16.07	64.32	0.23	23.32	7.93	11.93	3.73	0.05	0.14	19.50	0.13	155.50	6.83	59.13	73.83	856.33
	máximo escombreiras	1.54	11.40	21.04	72.40	0.86	24.90	11.30	17.70	5.10	0.09	0.18	29.00	0.19	217.00	10.30	76.70	114.00	1254.90
	mínimo escombreiras	0.15	5.60	11.75	57.60	0.07	20.90	4.90	9.30	2.60	0.01	0.08	8.00	0.07	69.00	4.80	46.30	44.00	374.50
	média solos	0.72	17.93	33.20	72.08	0.03	29.35	12.22	19.38	5.88	0.07	0.22	33.00	0.10	200.67	4.63	40.65	62.17	280.22
	máximo solos	1.66	31.40	42.19	78.20	0.14	32.30	21.60	31.10	7.10	0.08	0.28	70.00	0.13	359.00	10.10	54.20	94.00	411.50
	mínimo solos	0.40	11.90	25.88	68.40	0.00	25.30	8.80	13.10	4.60	0.06	0.18	18.00	0.09	131.00	3.10	16.60	14.00	161.60
	média de todas as amostras	0.81	14.02	25.15	67.49	0.06	25.97	9.60	16.89	4.67	0.05	0.18	28.38	0.10	198.15	5.94	46.70	63.00	534.41
	máximo de todas as amostras	1.66	31.40	42.19	78.20	0.86	32.30	21.60	31.70	7.10	0.09	0.28	54.00	0.19	439.00	10.30	76.70	114.00	1254.90
	mínimo de todas as amostras	0.15	5.60	11.75	57.60	0.06	20.70	4.60	9.30	2.80	0.01	0.08	8.00	0.07	69.00	3.10	8.80	3.00	128.10

Os resultados obtidos por XRF e por ICP-MS foram comparados, e foi optado por utilizar-se somente os resultados obtidos por ICP-MS. Essa opção decorre do fato de que muitas vezes, por se tratar de valores de concentração muito baixos para os elementos, estes encontram-se abaixo do limite de detecção por XRF. Além disso, os teores de Lítio não podem ser obtidos por XRF. As figuras 8 e 9 mostram a comparação de alguns elementos seleccionados entre os resultados obtidos por XRF e ICP-MS. Os elementos escolhidos foram: Mo, Co, As, Sb, Sn, W e U.

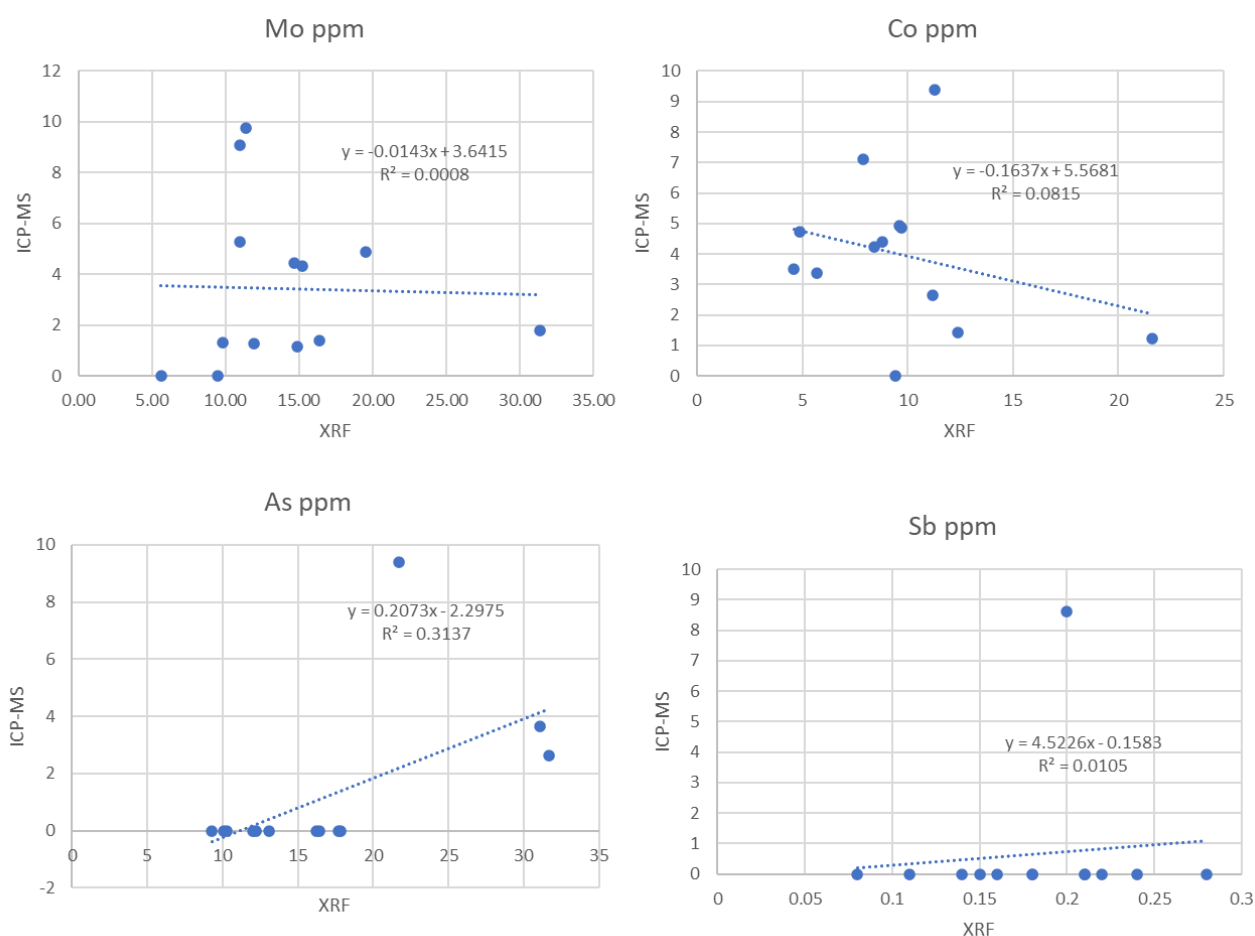


Figura 8- Comparação entre elementos utilizando R^2 , com valores obtidos por XRF e ICP-MS.

Como observamos na figura, o valor de R^2 dá-nos a informação de quão próximos os valores obtidos por cada metodologia estão. Mo apresenta $R^2=0.0008$, Co, $R^2=0.08$, As tem $R^2=0.31$ e Sb tem $R^2=0.01$. Nenhum elemento representado na figura 8 apresenta um valor de R^2 próximo de 1, que seria o ideal.

Na figura 9, observamos que o Sn tem um valor de R^2 de 0,845, o que significa que as medidas tomadas por XRF para este elemento apresentam certa precisão. Porém W tem $R^2=0.13$ e U tem $R^2=0.02$, que não são valores aceitáveis para um estudo científico.

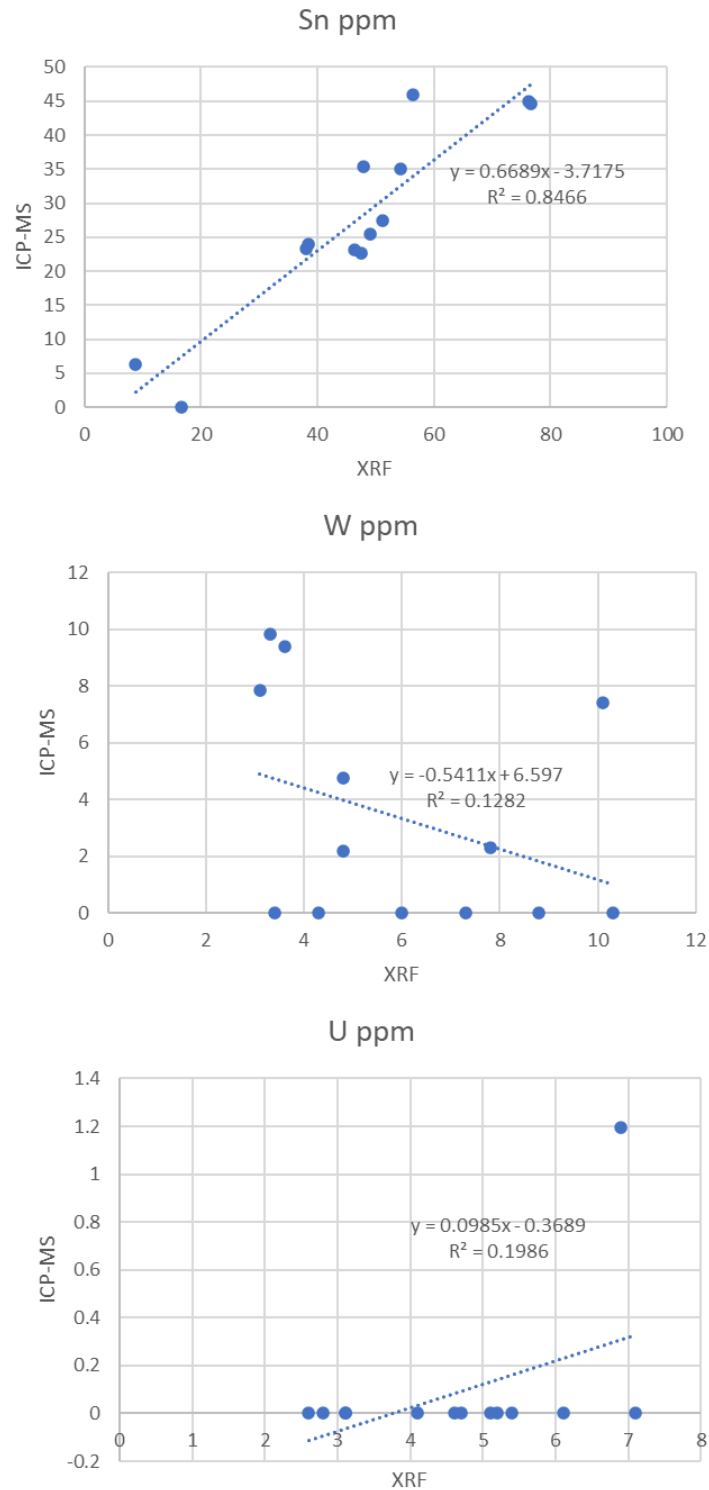
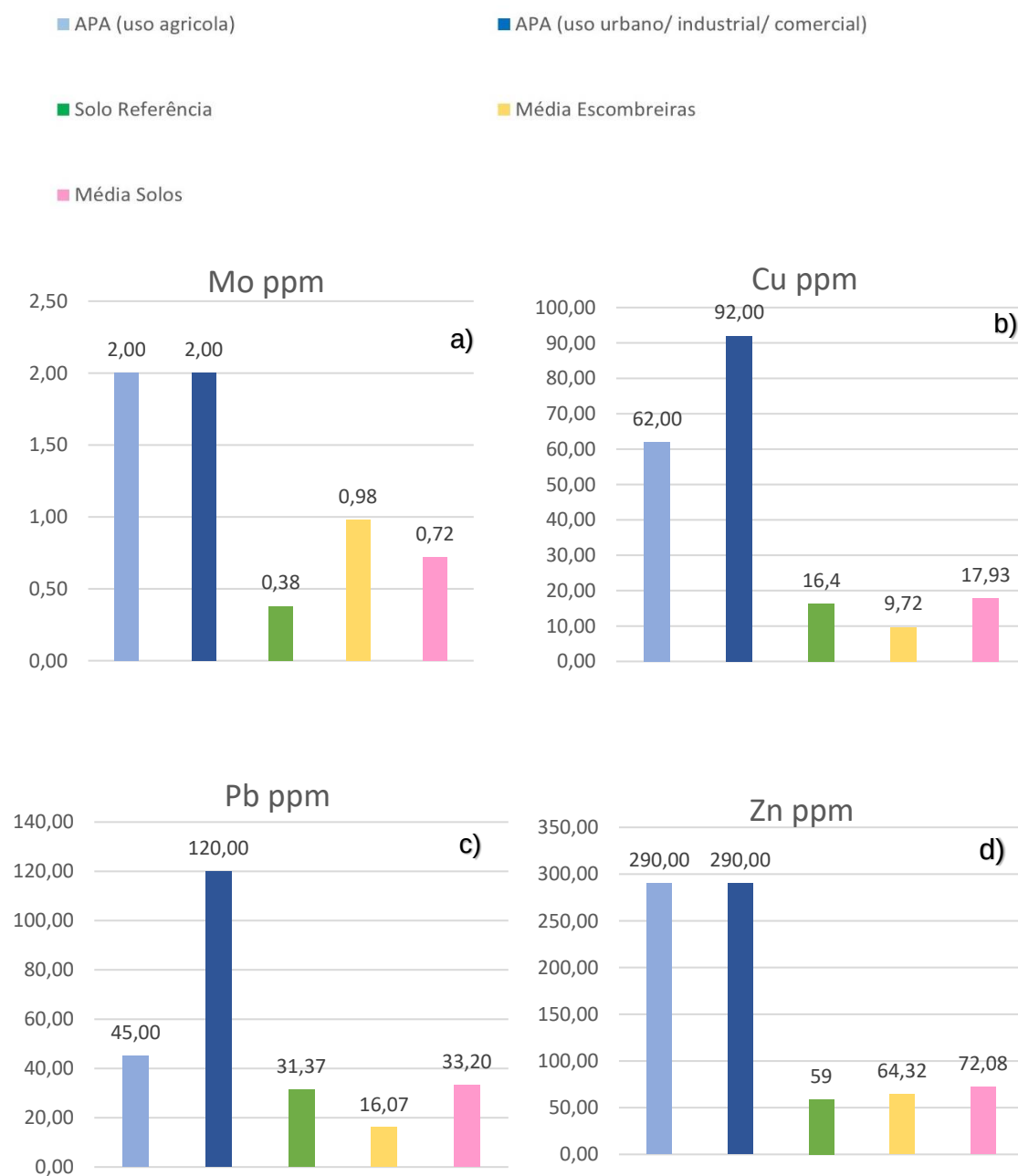
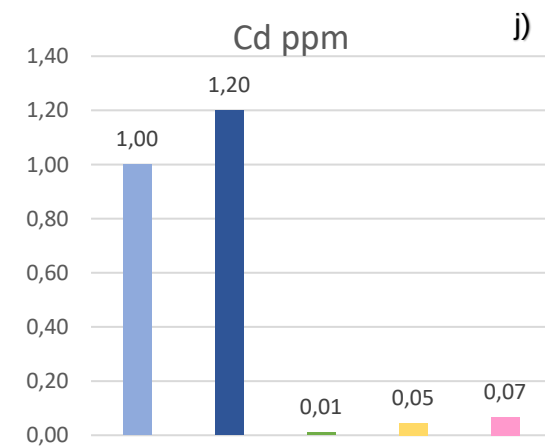
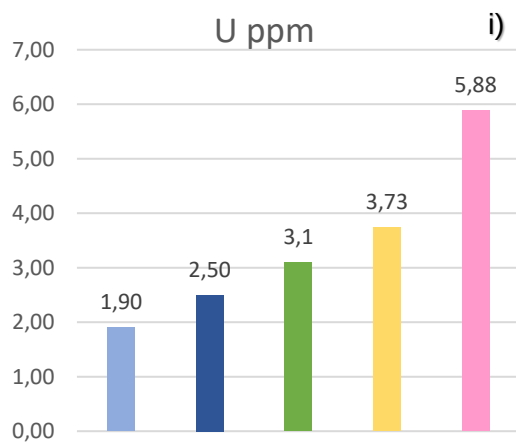
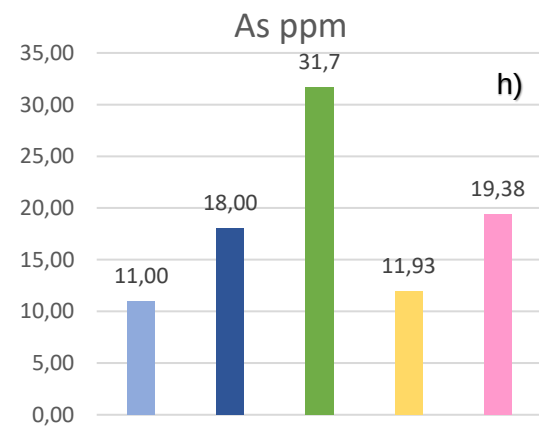
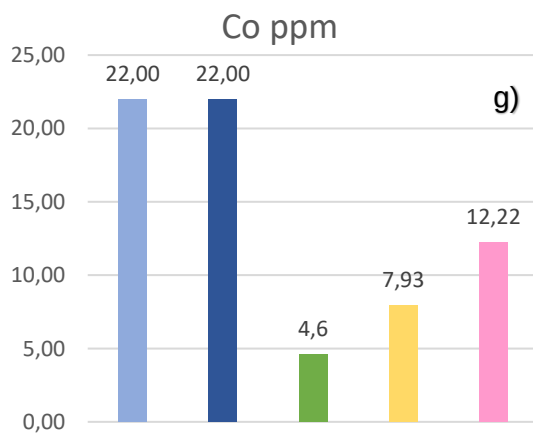
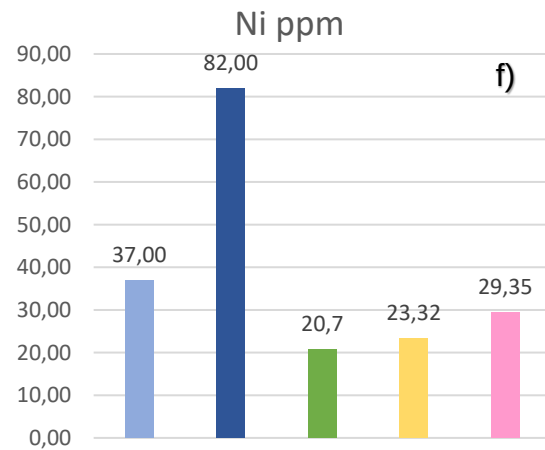
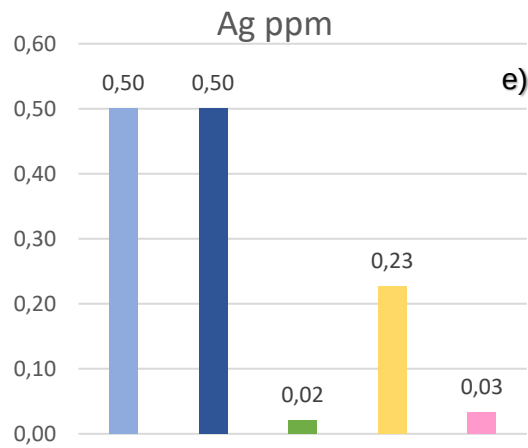


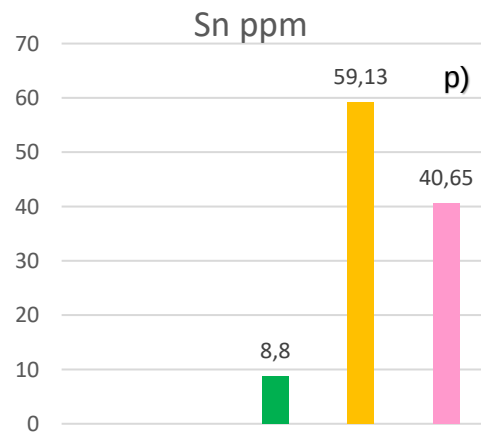
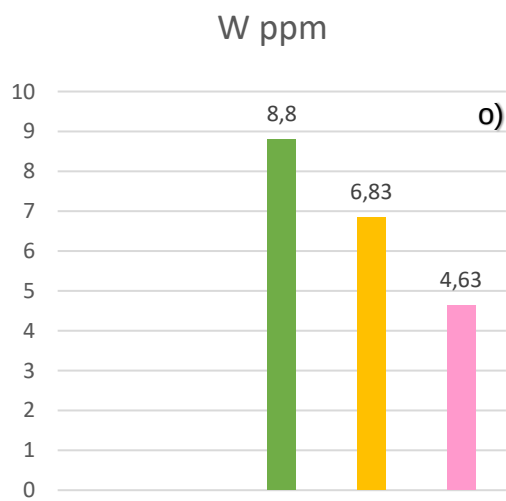
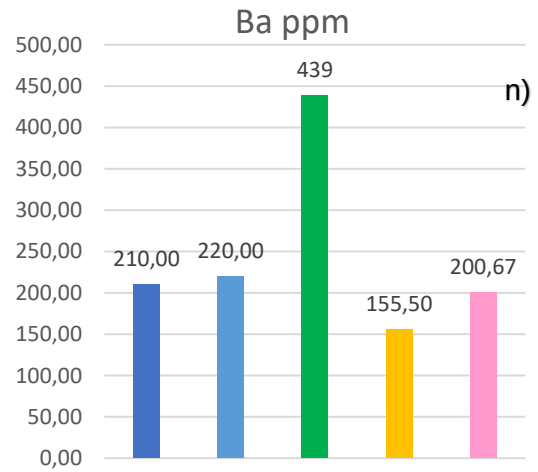
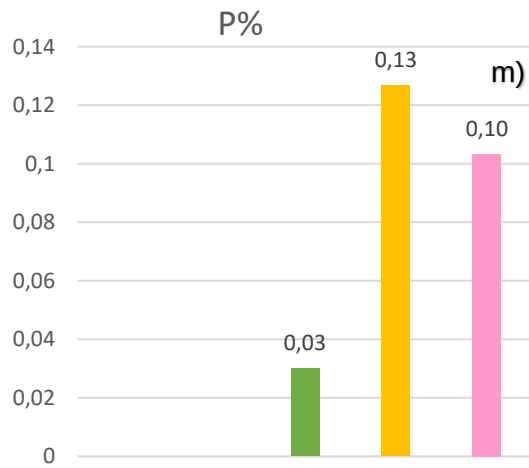
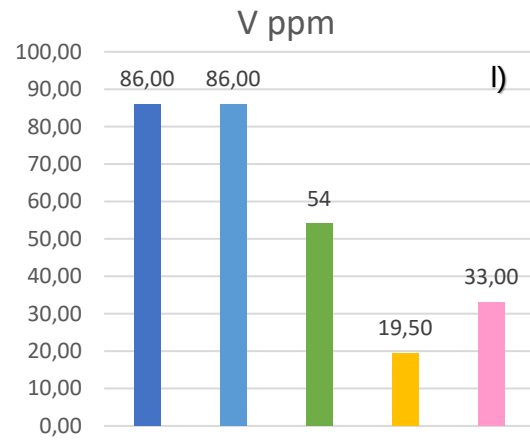
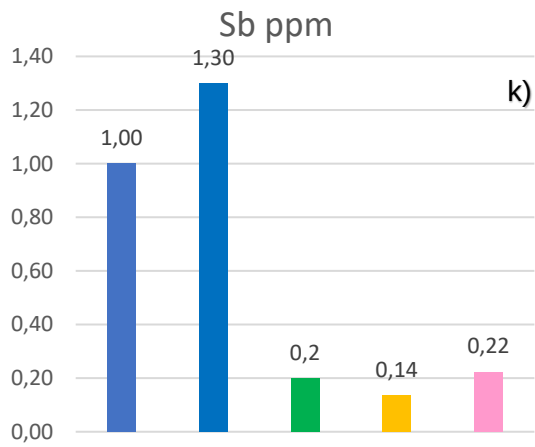
Figura 9- Comparação entre elementos utilizando R^2 , com valores obtidos por XRF e ICP-MS.

6.3 Comparativo com valores de referências

A média dos resultados obtidos pela análise ICP-MS para solos e para escombreyras foram comparados com os valores de referência fornecidos pela APA, e também com o valor de referência da amostra de solo coletada no local. A figura 10 mostra os resultados obtidos comparados com valores da APA no guia “Solos Contaminados – Guia Técnico | Valores de Referência para o Solo” obtidos da “TABELA A – VALORES DE REFERÊNCIA PARA SOLOS EM LOCAIS AMBIENTALMENTE SENSÍVEIS”, pág. 41.







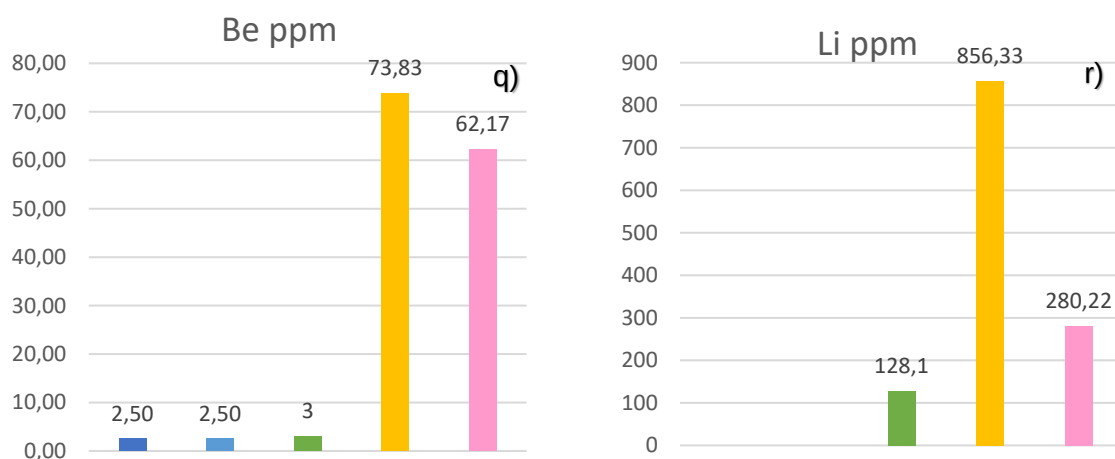


Figura 10- Comparativo entre valores de referência da APA e valores obtidos para o solo utilizado como referência e valores médios dos elementos encontrados nos solos e nas escombreyras.

Analisando os resultados representados na Figura 10, observamos o seguinte panorama:

O molibdênio (Mo), conforme ilustrado na Figura 10a, apresenta concentrações abaixo dos valores de referência estabelecidos pela APA para solos de uso agrícola ou urbano/industrial/comercial. Quanto ao cobre (Cu) (Figura 10b), os teores médios situam-se dentro dos limites estipulados pela APA. O chumbo (Pb) (Figura 10c) encontra-se abaixo dos valores de referência tanto na amostra de referência quanto nas amostras de solo escombreyras, embora exiba uma concentração um pouco maior nas amostras de solo.

Os elementos zinco (Zn) (Figura 10d) e prata (Ag) (Figura 10e) revelam teores relativamente baixos nas amostras coletadas. O níquel (Ni) (Figura 10f) está abaixo dos valores de referência da APA para uso urbano/industrial/comercial, mas apresenta teores elevados nos solos e escombreyras quando considerado o uso agrícola.

O cobalto (Co) (Figura 10g) exibe um teor baixo na amostra de referência, porém, nas escombreyras, é ligeiramente mais alto em comparação com o solo de referência, permanecendo abaixo dos valores indicados pela APA. Quanto ao arsênio (As) (Figura 10h), a média é superior aos valores da APA para solos e escombreyras, com o valor mais elevado observado na amostra de referência.

O urânio (U) (Figura 10i) apresenta concentrações mais elevadas nos solos, ultrapassando os valores de referência da APA em todas as amostras coletadas. O cádmio (Cd) (Figura 10j) não ultrapassa os valores de referência em nenhuma amostra, e o antimônio (Sb) (Figura 10k) possui um teor muito baixo.

O vanádio (V) (Figura 10l) está em concentrações bastante reduzidas tanto nas amostras de solo quanto nas escombrelas, com uma concentração um pouco mais elevada no solo de referência, sem ultrapassar os valores da APA. O bário (Ba) (Figura 10n) apresenta valores elevados apenas na amostra de referência.

O berílio (Be) (Figura 10q) está ligeiramente acima do valor fornecido pela APA no solo de referência, mas revela teores muito elevados nas amostras de solo e escombrela coletadas.

Para alguns elementos, a APA não fornece valores de referência, a saber: tungstênio (W) (Figura 10o), estanho (Sn) (Figura 10p), lítio (Li) (Figura 10r) e fósforo (P) (Figura 10m). A Tabela 5 resume os resultados, indicando quais elementos apresentam teores superiores aos valores da APA e à amostra de referência coletada.

Tabela 5: elementos que apresentam “SIM” ou “NÃO” valores mais elevados comparativamente ao valor de referência da APA ou da amostra de referência coletada.

ELEMENTOS	> APA	> AMOSTRA DE REFERÊNCIA
W	-	NÃO
Sn	-	SIM
Mo	NÃO	SIM
Cu	NÃO	SIM
Pb	NÃO	SIM
Zn	NÃO	SIM
Ag	NÃO	SIM
Ni	NÃO	SIM
Co	NÃO	SIM
As	SIM	NÃO
U	SIM	SIM
Cd	NÃO	SIM
Sb	NÃO	SIM
V	NÃO	NÃO
P	-	SIM
Ba	NÃO	NÃO
Be	SIM	SIM
Li	-	SIM

7 DISCUSSÃO

Ao comparar os resultados com os valores de referência e as normativas da APA (Tabela 5), constatamos que apenas dois elementos, Vanádio (V) e Bário (Ba), não ultrapassam esses limites, indicando ausência de contaminação na região.

O Arsênio (As) (Figura 11) é o único elemento que apresenta valor superior ao fornecido pela APA, embora permaneça abaixo do valor de referência local, embora a amostra A7 possuir um valor mais significativo que os outros. Esse resultado aponta a necessidade de estudos adicionais para compreender um possível enriquecimento natural desse elemento potencialmente tóxico na região.

Uranio (U) e Berílio (Be) exibem teores mais elevados que os considerados seguros pela APA, superando também os valores da amostra de referência, indicando possível enriquecimento devido à atividade mineira. O Urânio (Figura 12) apresenta média 2,2 vezes mais elevada nas escombreyras e 3,4 vezes superior no solo a jusante da escombreyra em relação ao solo de referência, com concentrações mais altas nos solos próximos às escombreyras do lado oeste. O Berílio (Figura 13) está, em média, 21 vezes mais elevado nas escombreyras e 17,8 vezes superior nos solos a jusante da escombreyra em comparação com o solo de referência, predominando em ambas as escombreyras e nos solos.

Para elementos como Tungstênio (W), Estanho (Sn), Lítio (Li), sem valores de referência da APA, a comparação é feita apenas com os valores da amostra de solo considerada como referência. O W (Figura 14) apresenta, em média, 4,7 vezes mais elevado nas escombreyras e 2,4 vezes superior nos solos ao redor da escombreyra, com concentrações predominantes nas escombreyras e na amostra de solo A06. O Sn (Figura 15) é encontrado 15,2 vezes mais elevado nas escombreyras e 19,6 vezes superior nos solos da zona a cerca das escombreyras, com valores muito superiores aos da amostra de referência. O Li (Figura 16) está, em média, 5,7 vezes mais elevado nas escombreyras e 1,9 vezes superior nos solos da zona mineira.

A Figura 17 mostra a quantidade relativa de W, Sn e Li nas escombreyras do lado oeste (escombreyras A), solo, escombreyras do lado leste (escombreyras B) e referência. Os elementos Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Cd, Sb e P apresentam valores acima da amostra de referência, embora permaneçam abaixo dos limites estabelecidos pela APA. O Molibdênio (Mo) revela uma concentração 2 vezes maior nas escombreyras e 1,8 vezes nos solos a jusante em comparação com o solo de referência. O Cobre (Cu) demonstra valores ligeiramente mais baixos nas escombreyras, porém, próximo à escombreyra, há um leve aumento em relação ao valor do solo de referência. O Chumbo (Pb) exhibe

baixos valores nas escombreyras, mas os solos adjacentes apresentam um leve aumento em comparação com o valor do solo de referência.

O Zinco (Zn) mostra aproximadamente 1 vez a mais nos solos a jusante das escombreyras e na própria escombreyra em comparação com o valor do solo de referência. A Prata (Ag) é encontrada em quantidades significativas nas escombreyras em relação ao solo de referência, mas ainda permanece abaixo dos limites permitidos pela APA. O Níquel (Ni) segue um padrão semelhante ao do Zinco, com valores mais elevados tanto nos solos quanto nas escombreyras, mas sem significância expressiva. O Cobalto (Co) nos solos próximos à escombreyra possui um valor 2,6 vezes maior que o valor de referência, embora permaneça abaixo dos limites estabelecidos pela APA.

O Cádmio (Cd) apresenta valores baixos, com uma média de 0,7 ppm, sendo a maior concentração nos solos a jusante das escombreyras. O Antimónio (Sb) também exibe valores baixos, sem preocupações significativas em relação à contaminação ou enriquecimento desse elemento na região. Não temos valores de referência da APA para o Fósforo (P); no entanto, os valores em relação ao solo de referência são significativos. Analisando os mapas de elementos, observamos que alguns, como V e Ba, estão abaixo dos valores de referência tanto da APA quanto dos valores locais, indicando ausência significativa de contaminação do solo ou das escombreyras por esses elementos. Uma exceção é o As, que, embora ultrapasse o valor de referência da APA, não excede o valor de referência local.

Concluindo, U e Be apresentam-se em concentrações preocupantes, indicando um possível enriquecimento devido à atividade mineira. Elementos como W, Sn e Li, embora não tenham valores de referência da APA, também exibem teores mais elevados nas escombreyras e solos da zona mineira em comparação com a amostra de referência. Essa distribuição sugere que a atividade mineira teve um papel significativo no enriquecimento desses elementos, com destaque para o Li, que se mostra como um elemento de potencial interesse económico, especialmente nas escombreyras do lado leste, onde os teores são consideravelmente mais elevados do que na amostra de referência.

É fundamental destacar que a limitação de dispor apenas de uma amostra de referência para comparação enfatiza a necessidade de realizar mais coletas de amostras de solos de referência. Essa abordagem permitirá a construção de uma base mais robusta, possibilitando uma avaliação abrangente e precisa dos teores de elementos nas escombreyras e nos solos. Além disso, contribuirá para estabelecer uma referência mais sólida para a comparação e interpretação dos resultados.

Adicionalmente, é importante observar que, em algumas instâncias, a média dos valores tanto das escombreiras quanto dos solos pode ser influenciada por uma amostra específica. Por exemplo, a amostra A7 de solos a jusante da escombreira apresenta valores significativamente mais elevados em nove elementos (Mo, Cu, Pb, Zn, Ni, Co, As, V, Ba) em comparação com outras amostras. Isso destaca a relevância de analisar individualmente as amostras para evitar distorções nas conclusões decorrentes de valores atípicos.

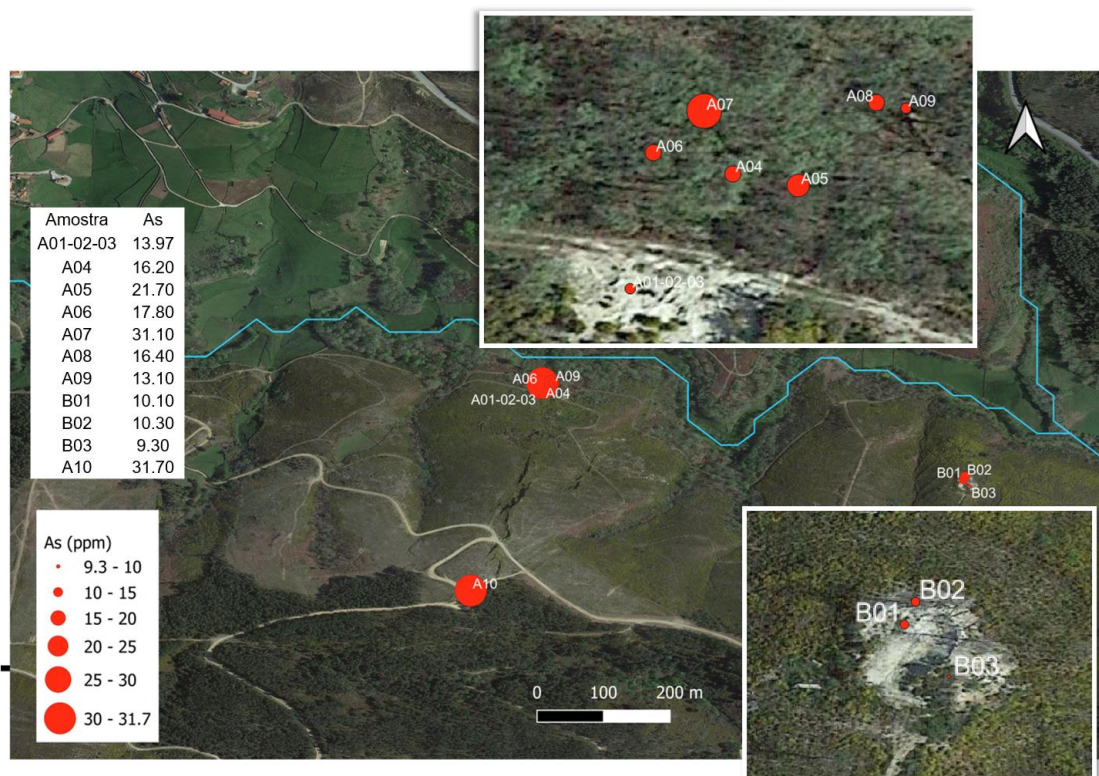


Figura -11 Distribuição das concentrações de As nas amostras coletadas.

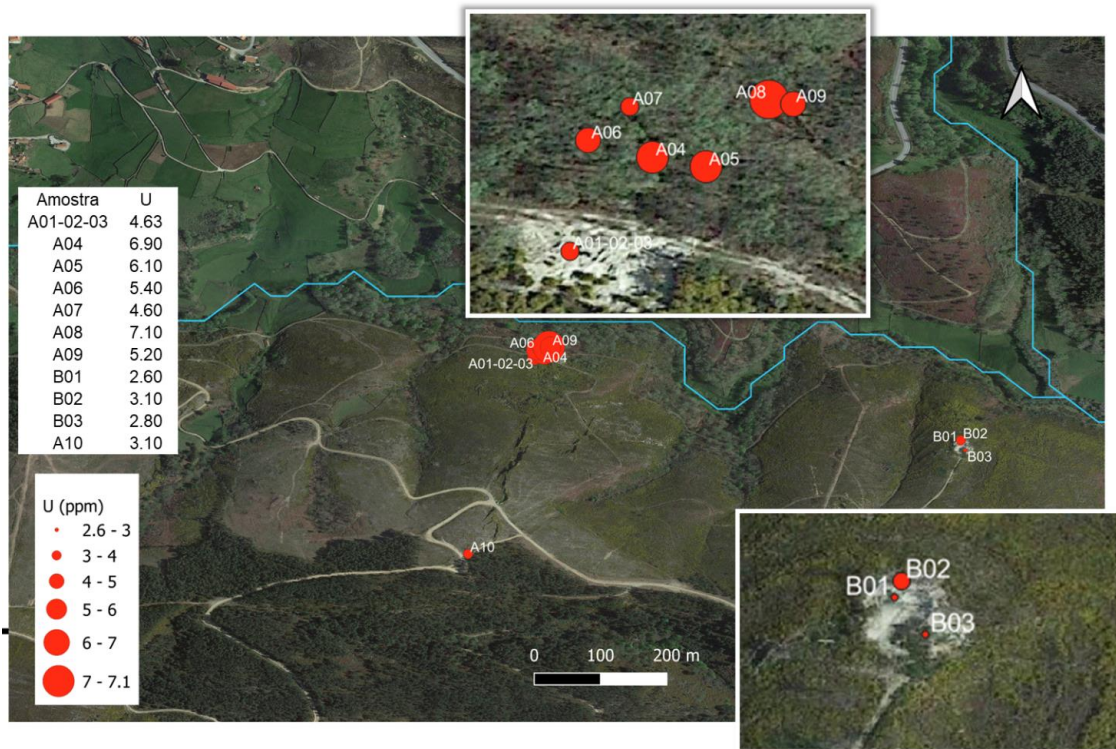


Figura-12 Distribuição das concentrações de U nas amostras coletadas.

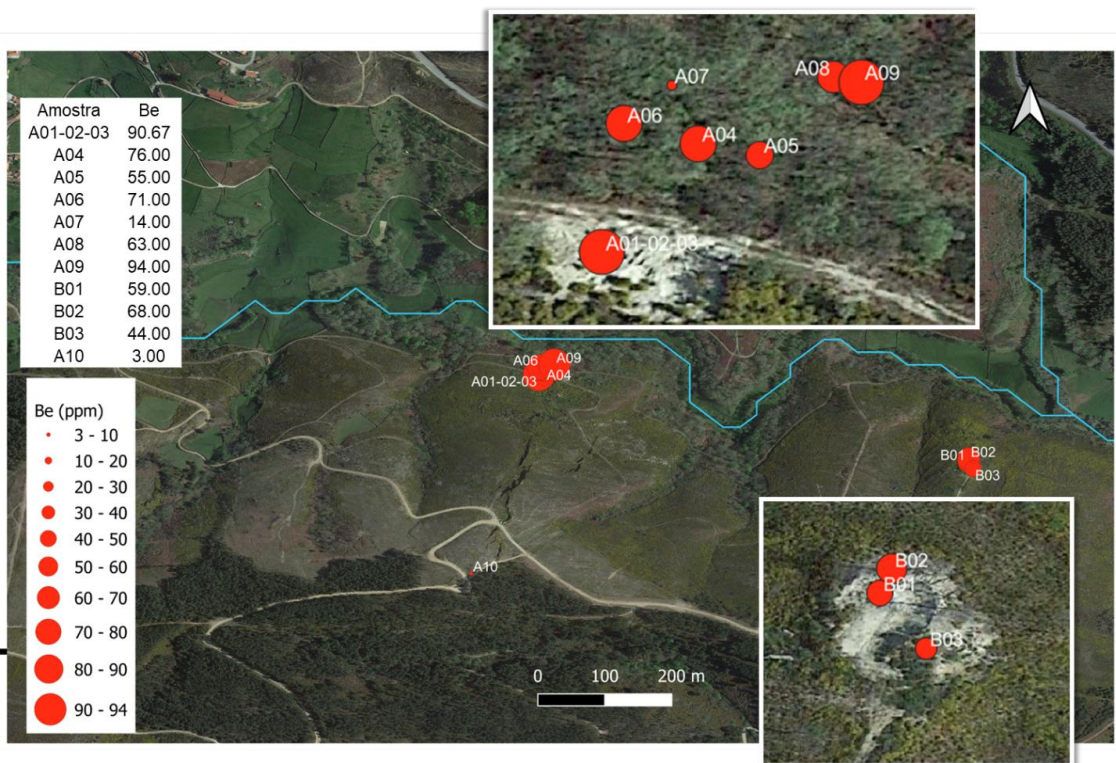


Figura-13 Distribuição das concentrações de Be nas amostras coletadas.

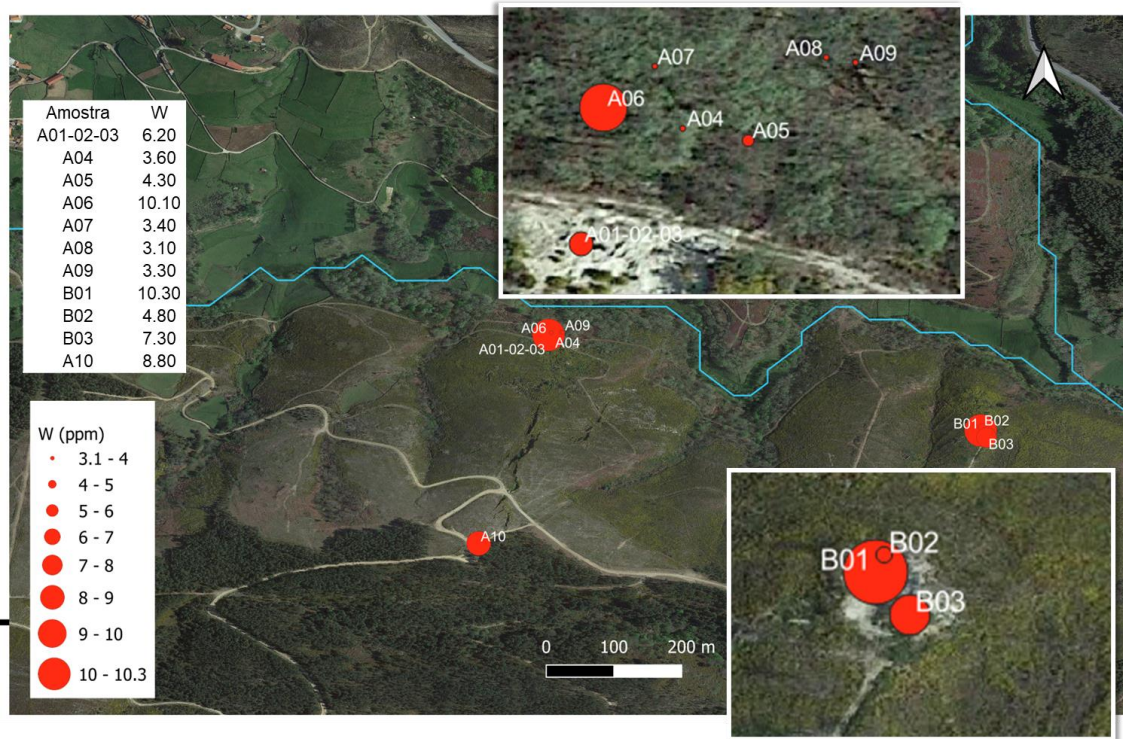


Figura-14 Distribuição das concentrações de W nas amostras coletadas.

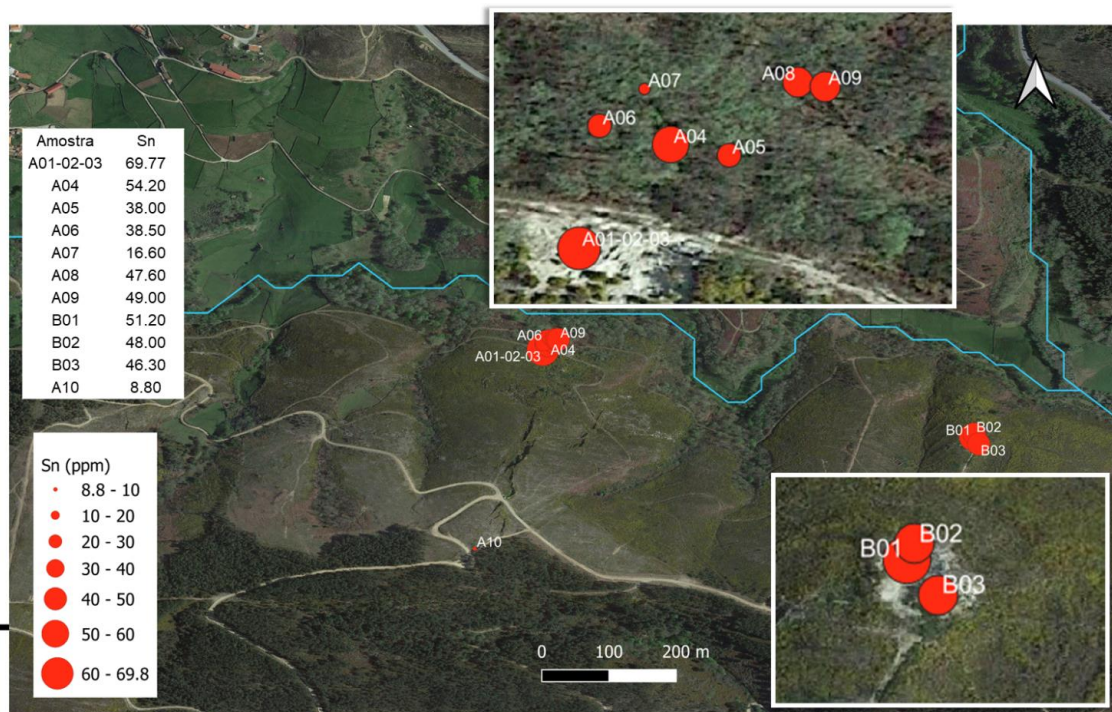


Figura-15 Distribuição das concentrações de Sn nas amostras coletadas.

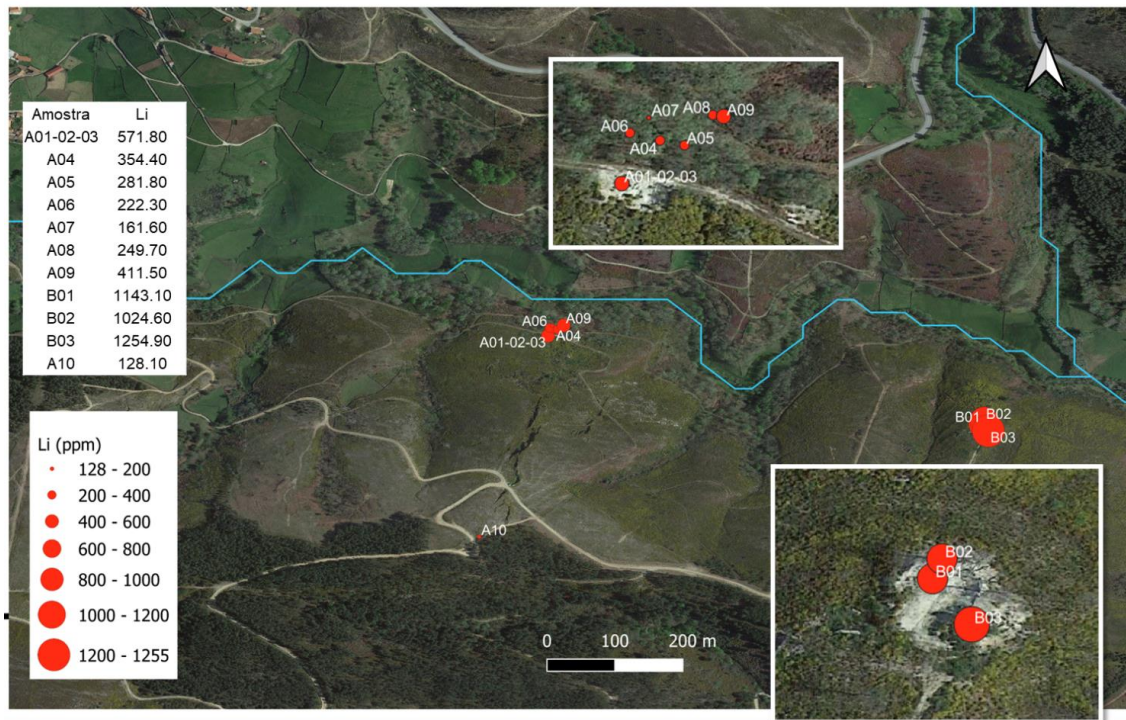


Figura-16 Distribuição das concentrações de Li nas amostras coletadas.

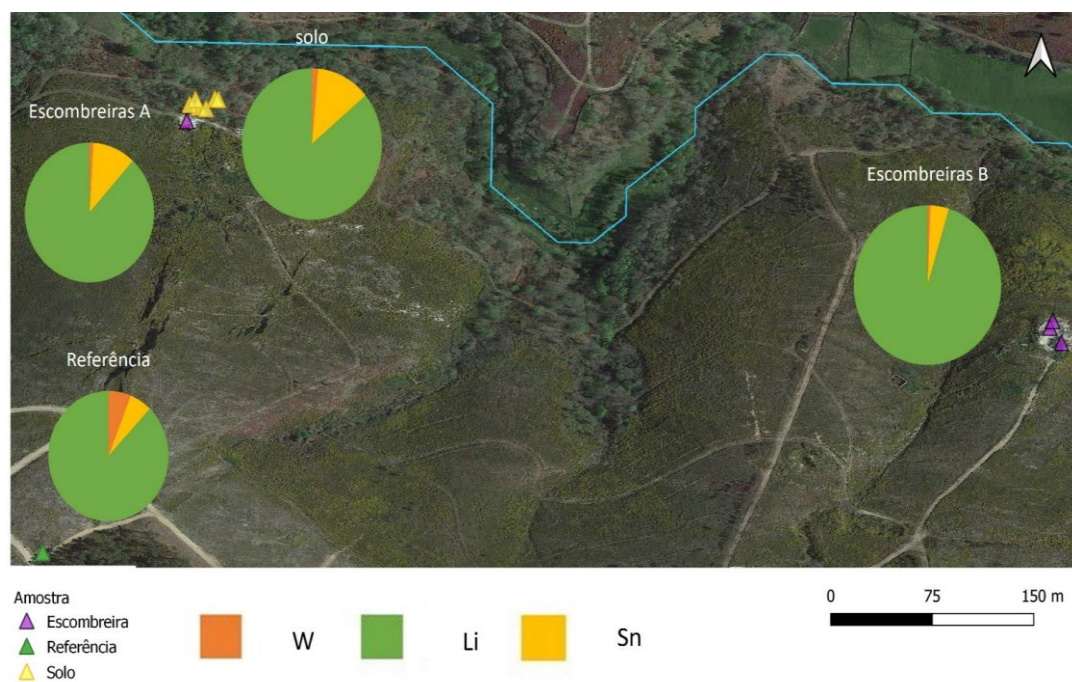


Figura-17 Gráficos de pizza com os valores médios de W, Li e Sn encontrados nas escombreyras, no solo e na amostra de referência.

7.1 Caso do Lítio

Os teores de lítio (Li) considerados economicamente interessantes geralmente ultrapassam 1000 ppm. Embora a média dos teores de Li nas escombreyras seja de 853 ppm, observa-se uma notável variação entre diferentes amostras, indicando potenciais oportunidades econômicas, conforme destacado na Tabela 6 e na Figura 17.

Tabela 6 - Teores de Li para cada amostra e sua categoria correspondente.

Amostra	Categoria	Li (ppm)
A01	Escombreyra	374.5
A02	Escombreyra	499.4
A03	Escombreyra	841.5
A04	Solo	354.4
A05	Solo	281.8
A06	Solo	222.3
A07	Solo	161.6
A08	Solo	249.7
A09	Solo	411.5
B01	Escombreyra	1143.1
B02	Escombreyra	1024.6
B03	Escombreyra	1254.9
A10	Referência	128.1

A análise dos dados revela uma variabilidade significativa nos teores de lítio (Li) entre as amostras. A maioria das amostras de solo apresenta teores abaixo de 1000 ppm, enquanto as amostras das escombreyras exibem valores mais elevados, indicando um potencial interesse econômico. Notavelmente, as escombreyras B01 (1143.1 ppm), B02 (1024.6 ppm) e B03 (1254.9 ppm) destacam-se como áreas com potencial para exploração comercial. Em contraste, a amostra de referência A10 possui um teor de Li de 128.1 ppm, consideravelmente abaixo do limiar de interesse econômico.

A variação nos teores de Li enfatiza a importância do setor leste como uma potencial fonte comercial desse elemento na região em estudo. Cabe ressaltar que, nas proximidades das escombreyras, ainda existem filões pegmatíticos com mineralização de petalita, o que pode influenciar na exploração comercial do lítio na área.

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Áreas que foram alvo de atividade mineira podem conservar vestígios dessas operações mesmo após 50 anos, sendo essa a premissa central desta dissertação. Uma dessas evidências são as "cicatrices" no terreno, que permanecem visíveis décadas depois. Teores elevados de elementos potencialmente tóxicos, como As, U e Be, foram identificados nos solos, ultrapassando os valores de referência da APA. No entanto, é importante ressaltar que os valores da APA podem não ser totalmente adequados para este estudo, já que valores específicos de referência da região poderiam oferecer indicativos mais precisos. Como a área não foi objeto de estudos anteriores, sendo este o primeiro focado na contaminação do solo, utilizaram-se os valores da APA; contudo, são necessários mais estudos e trabalhos futuros para avaliar se isso decorre de um enriquecimento local ou se é resultado direto da atividade mineira não remediada.

Os elementos que não apresentam teores elevados no solo de referência podem indicar concentrações decorrentes do impacto da mineração na área de estudo. A distribuição diferenciada desses elementos, seja com similaridade entre as escombreyras e os solos ou com concentrações distintas em cada local, pode ser atribuída à diferença de mobilidade específica de cada elemento.

É importante ressaltar que apenas uma amostra de referência foi utilizada neste estudo. Seria relevante expandir a coleta para incluir mais amostras de referência, proporcionando uma média mais representativa dos valores e permitindo uma análise mais aprofundada das disparidades de concentrações observadas.

A geoquímica dos solos desempenha um papel crucial na distribuição e concentração desses elementos, influenciando diretamente os padrões observados. Dessa forma, uma abordagem mais abrangente na coleta de amostras de referência pode aprimorar a compreensão das variações geoquímicas na área de estudo.

As amostras foram analisadas por duas metodologias, XRF e ICP-MS. Conclui-se que, apesar do XRF fornecer resultados quase instantâneos, esses valores não foram muito precisos devido à falta de detecção para valores muito baixos, destacando a metodologia ICP-MS como a mais adequada para este caso.

No que diz respeito ao lítio, destaca-se uma notável concentração nas escombreyras do lado leste da área de estudo. No entanto, é imperativo realizar uma amostragem mais abrangente dos solos para verificar se essa concentração também se manifesta nas áreas circundantes, além de identificar o fator responsável por essa maior presença de lítio nas escombreyras. Seria relevante investigar se a petalita, um mineral encontrado nos filões adjacentes, está contribuindo para essa concentração, uma vez que esse mineral não é comumente utilizado na fabricação de óxido ou carbonato de lítio na indústria de baterias, mas sim na indústria cerâmica e vidreira. Portanto, uma análise mais aprofundada nessas áreas é essencial para determinar a viabilidade de uma exploração comercial de lítio e/ou reaproveitamento de escombreyras, considerando as características específicas dos minerais presentes e seu potencial impacto econômico.

Apesar dos teores pouco atrativos de W e Sn existentes nas escombreyras, os teores de Li nelas podem despertar interesse na crescente procura por esse metal. Estudos adicionais avaliando o potencial de antigas escombreyras podem abrir novos horizontes em um cenário em que se buscam novos paradigmas para a exploração mineira. A compreensão aprofundada da geoquímica dos solos desempenhará um papel crucial na análise e interpretação dos resultados, fornecendo uma base sólida para futuras investigações e potencial exploração comercial.

8.1 Trabalhos futuros

Com base no trabalho de investigação desenvolvido nesta dissertação, como trabalhos futuros são sugestões:

1. Investigação de Impacto Ambiental e Remediação: Realizar estudos aprofundados para avaliar o impacto ambiental da atividade mineira anterior na área de estudo, incluindo a investigação de métodos de remediação para reduzir os teores elevados de elementos potencialmente tóxicos, como As, U e Be, nos solos e escombreyras. Além disso, determinar se esses teores são devido a um enriquecimento local ou à atividade mineira não remediada.

2. Distribuição de Elementos na Área de Estudo: Realizar análises geoquímicas detalhadas para entender a distribuição de elementos na área de estudo, que possam ajudar a identificar padrões de mobilidade específicos de cada elemento e sua relação com a atividade mineira.

3. Conduzir uma amostragem abrangente dos solos na zona leste da área de estudo: É fundamental para verificar se a concentração de lítio presente nas

escombreiras é refletida nos solos circundantes. Além disso, é crucial investigar a possível origem do lítio, analisando se provém da petalita, micas litíferas ou outros minerais de lítio. A utilização da técnica de difração de raio X pode ser de grande valia para identificar o mineral específico responsável por essa concentração. Além da identificação mineralógica, é importante explorar os diversos fatores que contribuem para a maior presença de lítio nessa área, proporcionando uma compreensão mais abrangente dos processos geoquímicos e geológicos envolvidos.

4. Métodos Geofísicos: Além da abordagem geoquímica, a aplicação de métodos adicionais de prospecção mineral, como técnicas geofísicas (gamaespectrometria, resistividade) e sensoriamento remoto (utilizando o Lidar), pode ser explorada para identificar corpos pegmatíticos e áreas com histórico de mineração de estanho. Essas técnicas complementares têm o potencial de fornecer informações valiosas sobre a subsuperfície e a topografia, contribuindo assim para uma caracterização mais abrangente da região de estudo.

5. Potencial de Antigas Escombreiras: Realizar estudos adicionais para avaliar o potencial de antigas escombreiras como fonte de Li. Em um cenário de crescente demanda por Li, a reutilização de recursos de mineração abandonados pode ser economicamente viável e sustentável.

9 REFERÊNCIAS

Almeida, M. A. (2013). *A Neutralidade Portuguesa e a Segunda Guerra Mundial: Política Internacional e Diplomacia Económica*. Húmus.

APA: Ministério do Ambiente e da Transição Energética. (2019). Guia Técnico - Versão Final Nacional: Solos. Recuperado de https://sniambgeoviewer.apambiente.pt/GeoDocs/geoportaldocs/solos/guiatecnico_vfn.pdf

Bermúdez, T.; CONSONI, F. (2016) Scientific and technological trends of lithium-ion batteries for electric vehicle: Insights from the application of bibliometric and patent analysis. In: GERPISA 2016, Puebla, México. Disponível em <http://gerpisa.org/en/node/3365>

Braga, M.H., (2020) *O lítio e a bateria de ião-Li*, Rev. Ciência Elem., V8 (3):033. doi: <http://doi.org/10.24927/rce2020.033>

Braga, P. F. A., & França, S. C. A. (2013). Lítio: um mineral estratégico.

Britannica. (2023). The Metal Ages. Em Enciclopédia Britannica. <https://www.britannica.com/topic/history-of-Europe/The-Metal-Ages>

Candeias, C., Ávila, P., Coelho, P., & Teixeira, J. P. (2018). Mining activities: health impacts. *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*, 1-21.

Carvalho, J. M., & Farinha, J. A. L. B. (2004, March). Lithium potentialities in northern Portugal. In *Proceedings of the 17th Industrial Minerals International Congress*, Barcelona, Spain (pp. 28-31).

Castro, C. P., & Consoni, F. L. (2020). Diagnóstico dos cenários de manejo ambiental do uso e disposição final de baterias de lítio de veículos elétricos. *Revista Científica E-Locução*, 1(17), 19-19.

DGAE. (2022). *Economia Circular*. 10 de Agosto de 2022.

Dinis, M. L., Fiúza, A., Futuro, A., Leite, A., Martins, D., Figueiredo, J., Góis, J., & Vila, M. C. (2020). Characterization of a mine legacy site: an approach for environmental management and metals recovery. Springer. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06987-x>

Fonseca, B. R. (2019). *Avaliação da contaminação associada às escombreyras das minas de Rio de Frades-Arouca* (Master's thesis, Department of Geosciences, Environment, and Spatial Planning, University of Porto).

Gomes, P., & Valente, T. M. F. (2014). Evolução geoquímica de resíduos em escombreyras e tendências de reabilitação natural.

Gören, A., Costa, C., & Lanceros-Méndez, S. (2018). Baterias de iões-lítio: a revolução na mobilidade elétrica? *Gazeta de Física-Artigo Geral*, 41, 7.

IEA (2018), *World Energy Outlook 2018*, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2018>, License: CC BY 4.0

Kiss, Teresa. Idade dos Metais. **Enciclopedia Humanidades**, 2023. Disponível em: <https://humanidades.com/br/idade-dos-metais/>. Acesso em: 16 setembro, 2023. Fuente: <https://humanidades.com/br/idade-dos-metais/#ixzz8Db6PP7Qu>

Lima, A. (2020). O Lítio, um metal para o futuro de Portugal? *Revista de Ciência Elementar*, 8(3).

Mateus, A., & Martins, L. (2019). Dez razões para apoiar e incentivar a indústria mineira: globalmente, na UE e em Portugal. *Geonovas*, 32(2), 11-40.

Mateus, A. (2020). Recursos naturais de lítio. *Revista de Ciência Elementar*, 8(3).

Matos, G., Chichorro, M., Rosa, C., Lobarinhas, D., Martins, F., Simão, J., & da Graça Brito, M. (2015) Metodologia para aproveitamento das escombreyras das minas de vale pião e senhora da guia. *Methodology for rehabilitation of waste rock in vale pião and senhora da guia mines*.

Noronha, F., & Ribeiro, M. L. (1983). Carta geológica de Portugal na escala de 1: 50 000: notícia explicativa da folha 6-A: Montalegre

Oliveira, D., Gonçalves, P., Filipe, A., Santos, S., & Albardeiro, L. (2021). Depósitos de matérias-primas críticas em Portugal Continental.

Ribeiro, W. C. (2001). *A ordem ambiental internacional* (pp. 176-p). São Paulo: Editora Contexto.

Rolo, M. J. (2018). *Os Comandos Portugueses na Segunda Guerra Mundial*. Esfera dos Livros.

Rosas, F. (2006). *Salazar e os Alemães: História de uma Controvérsia*. Temas e Debates.

Vilar, A. (1998). O volfrâmio de Arouca no contexto da Segunda Guerra Mundial (1939-1945). *Câmara Municipal de Arouca Santos, F.* (2018, September 10).

Sant'Ovaia, H., Olivier, P., Ferreira, N., Noronha, F., & Leblanc, D. (2010). Magmatic structures and kinematics emplacement of the Variscan granites from Central Portugal (Serra da Estrela and Castro Daire areas). *Journal of Structural Geology*, 32(10), 1450-1465.

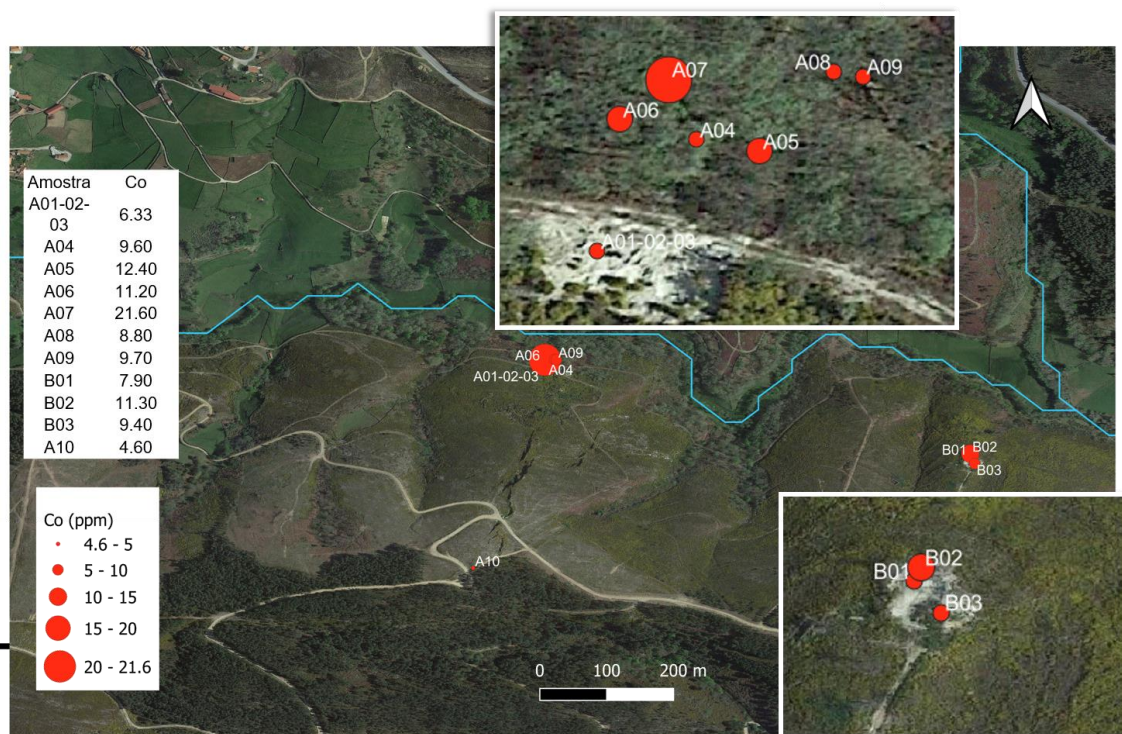
Valente, T., & Leal Gomes, C. (2005). Caracterização dos produtos ocre de drenagem na escombreyra da mina de valdarcas—indicadores do estado e das condições de drenagem ácida. In *Actas da XIV de Geoquímica/VIII Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa*.

Vieira, A., Matos, J. X., Lopes, L., & Martins, R. (2020). Evaluation of the mining potential of the São Domingos mine wastes, Iberian Pyrite Belt, Portugal. *Comunicações Geológicas*, 107(Fascículo especial III), 91-100.

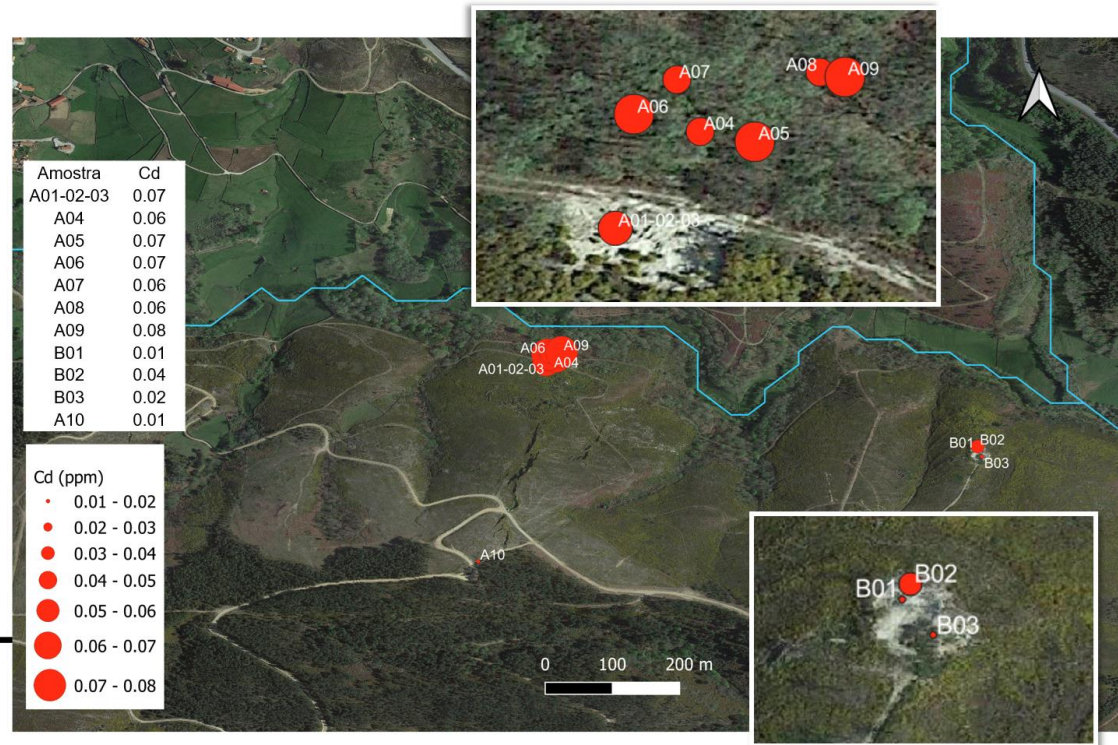
Valente, T. M. F. (2004). Modelos de caracterização de impacte ambiental para escombreyras reactivas: equilíbrio e evolução de resíduos de actividade extractiva.

Cabral, D. Mineração e a história das sociedades [Blog post]. <https://www.deviant.com.br/noticias/mineracao-e-a-historia-das-sociedades/>

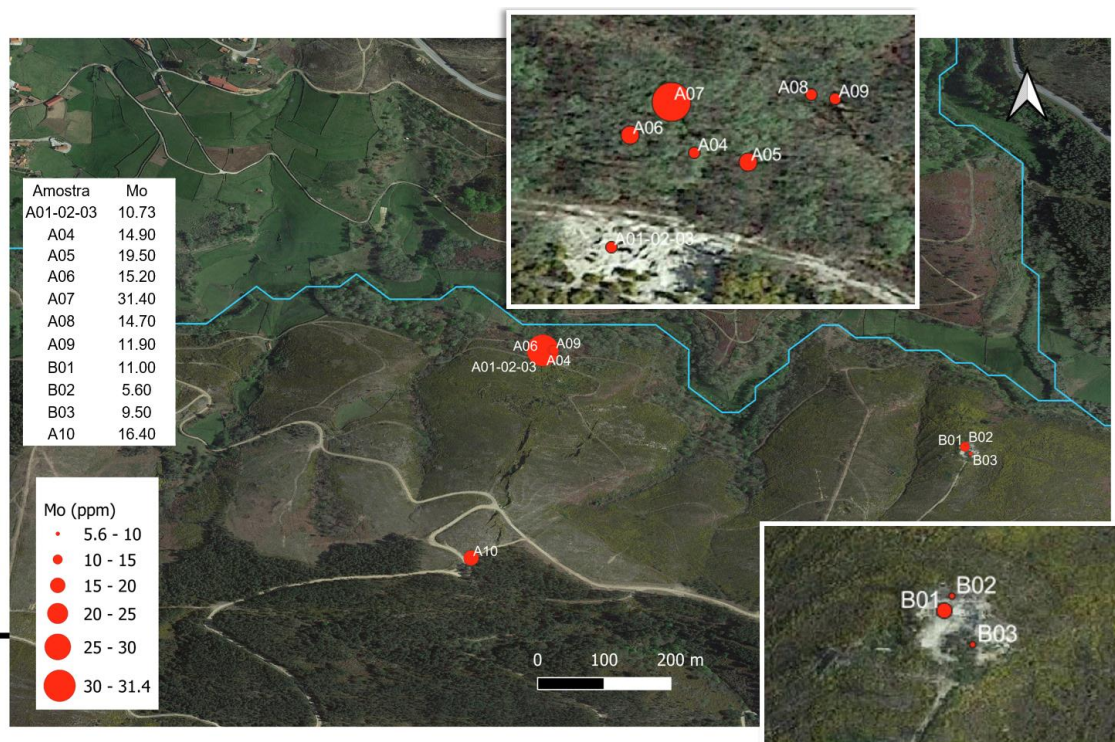
10 ANEXOS



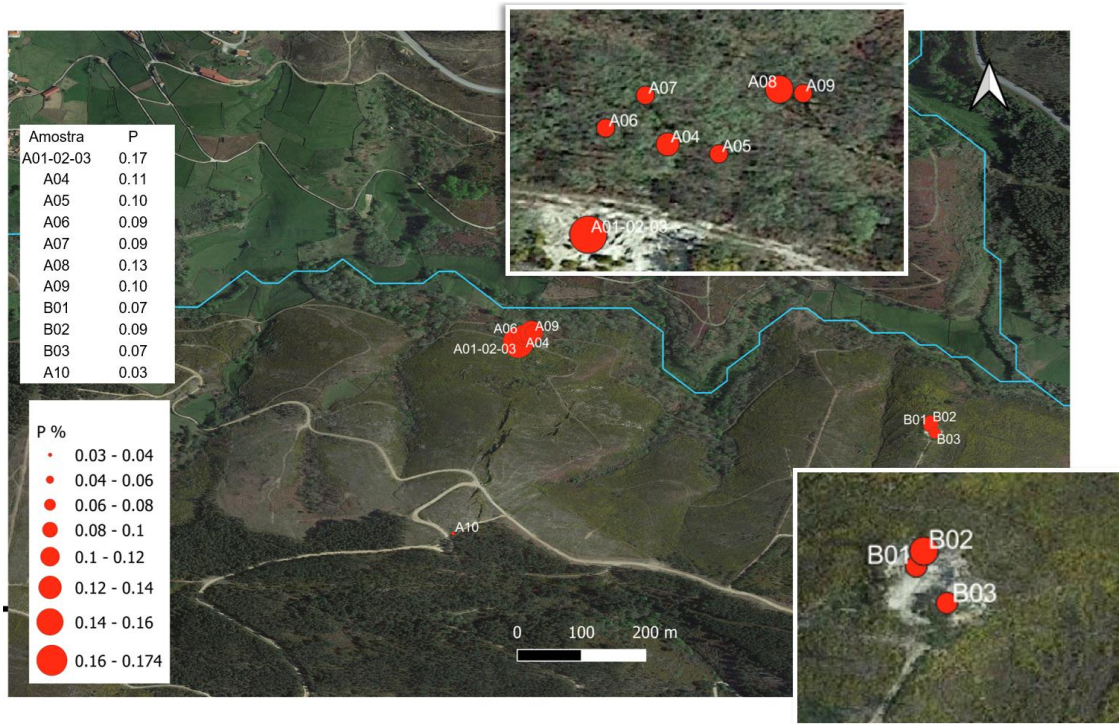
Anexo 1 - Distribuição das concentrações de Co nas amostras coletadas.



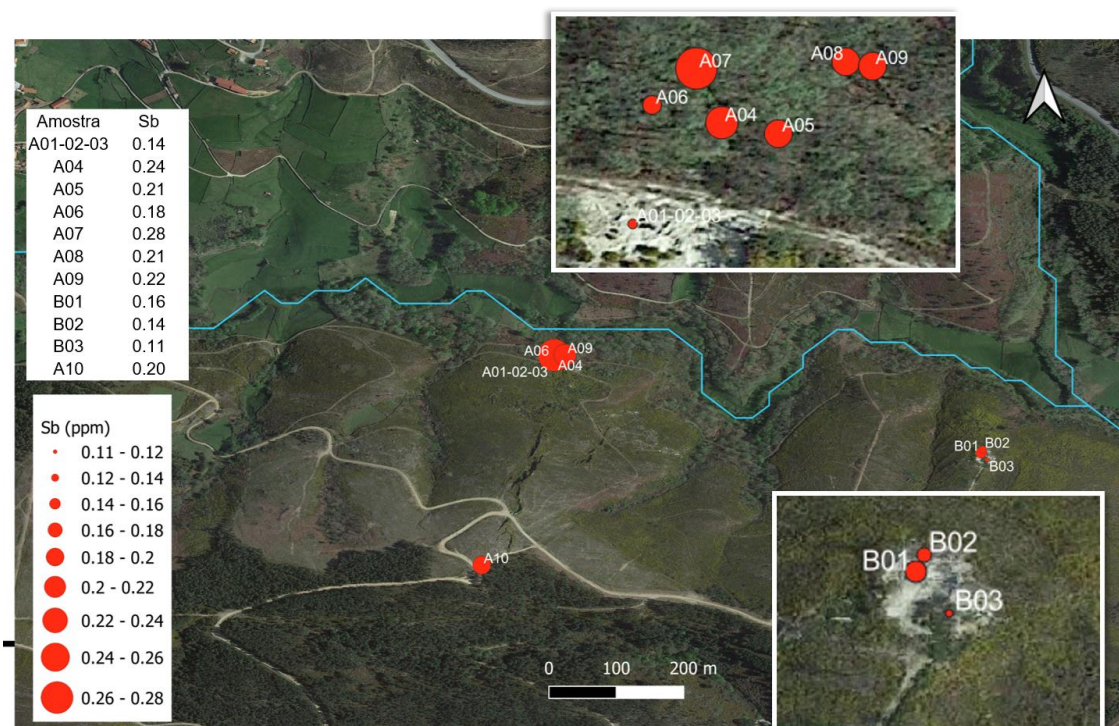
Anexo 2 - Distribuição das concentrações de Cd nas amostras coletadas.



Anexo 3 - Distribuição das concentrações de Mo nas amostras coletadas.



Anexo 4 - Distribuição das concentrações de P nas amostras coletadas.



Anexo 5 - Distribuição das concentrações de Sb nas amostras coletadas.



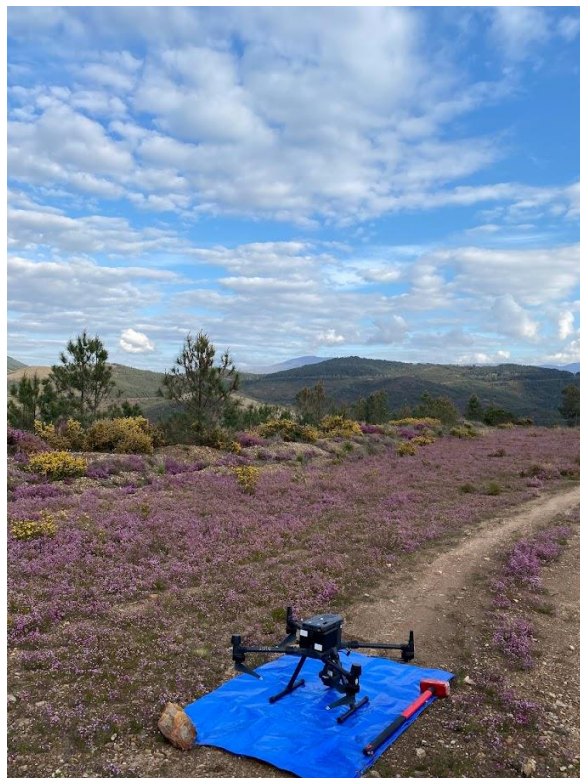
Anexo 6 – Escombreira do lado oeste da área de estudo.



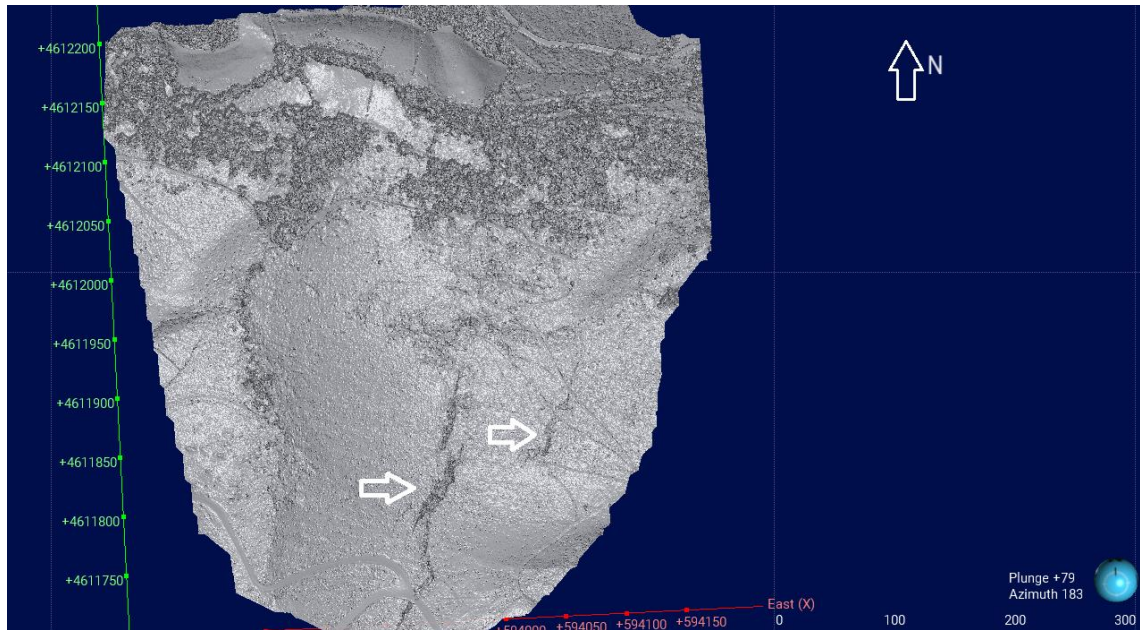
Anexo 7 – Escombreira do lado leste da área de estudo.



Anexo 8 – Material coletado das escombreyras.



Anexo 9 – Drone e Lidar utilizados na área de estudo.



Anexo 10 – Cicatrizes do lado oeste do terreno em um MDT a ser visualizado no software Leapfrog 23.2.



Anexo 11 – Filão de pegmatito (a esquerda) minerais de petalita (a direita).



Anexo 12 – O equipamento X-MET7000 SERIES HANDHELD XRF ANALYSER e as amostras utilizadas para leitura.