

# **AVALIAÇÃO EXPEDITA POR FRX DE ÁREAS MINEIRAS DEGRADADAS**

## **FRX EXPEDIT EVALUATION IN DEGRADED MINING SITES**

Jorge, Celeste, *Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, Portugal, cjorge@lnec.pt*  
Roque, Magda, *Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, Portugal, mroque@lnec.pt*

### **RESUMO**

A avaliação expedita de potenciais áreas contaminadas apresenta grandes vantagens no processo de inventariação e na avaliação e classificação do risco dessas mesmas áreas. Adaptando esta abordagem para o estudo da contaminação de solos e de sedimentos de áreas mineiras degradadas, consegue-se facilitar o processo de avaliação e de monitorização em tempo útil de forma directa ou com uma ligeira preparação das amostras de solo ou sedimento. Nesta comunicação apresenta-se o analisador portátil por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX) que o Laboratório Nacional de Engenharia Civil possui e que é utilizado para detectar a presença de metais pesados e arsénio.

### **ABSTRACT**

The rapid characterization of potential contaminated areas presents great advantages in inventory process and in assessment and classification of risk of these areas. Adapting this approach to the study of soils and sediments contamination in degraded mining old sites it is possible to make the evaluation process simpler and monitoring in real time, directly or using a little preparation of soil and sediment samples. In this paper it is presented the X-Ray Fluorescence Field Portable tool that is property of Laboratório Nacional de Engenharia Civil and is using to detect heavy metals and arsenic.

### **1. INTRODUÇÃO**

A realização de um levantamento a nível nacional dos locais potencialmente contaminados é uma tarefa complicada, que depende de muitos factores e intervenientes, e que exige a disponibilização de informação variada por áreas geográficas e por actividades industriais. Dado que, numa primeira tentativa, se verificou ser impossível avançar com um trabalho mais completo sobre potenciais áreas contaminadas [1], optou-se por enveredar por levantamentos temáticos, como seja o das áreas mineiras degradadas.

O levantamento das áreas mineiras degradadas foi iniciado por uma equipa do antigo Instituto Geológico e Mineiro. Actualmente existem mais equipas que se dedicam a este tema, principalmente após este se ter tornado uma prioridade. Esta prioridade ficou a dever-se à ocorrência dos grandes acidentes verificados com as roturas de barragens de lamas/escórias em Espanha em 1998 (Aznalcóllar – contaminação do rio Guadiana com 2 000 000 m<sup>3</sup> de escórias e 4 000 000 m<sup>3</sup> de água contaminada com metais pesados, numa área próxima do Parque Natural de Doñana) e na Roménia em 2000 (Baia Maré e Baia Borsa – o primeiro acidente lançou cerca de 100 000 m<sup>3</sup> de águas contaminadas, contendo aproximadamente 120 toneladas de cianeto e metais pesados, que chegaram ao rio Danúbio, depois de terem contaminado as águas dos rios Somes e Tisa na Hungria, e o segundo acidente lançou cerca de 20 000 toneladas de escórias no rio Novat, um tributário dos rios húngaros Viseu e Tisa).

A ocorrência dos acidentes acima referidos mostrou a necessidade de legislar nesta matéria para a União Europeia (EU). Na EU está estimado que cerca de 29% dos resíduos produzidos [2] estão associados às indústrias extractivas, apesar de a actividade ter diminuído de forma muito significativa, como é exemplo o nosso país. No entanto, dessa actividade resultaram situações ambientais muito graves, algumas delas identificadas em território nacional.

Em Portugal estão identificadas cerca de 180 minas ou áreas mineiras a necessitar de intervenção. Em 60 destas áreas a necessidade de intervenção é urgente, uma vez que estão em causa, com maior gravidade, a segurança e a saúde pública.

Do ponto de vista do risco químico, os metais pesados, o arsénio e os outros elementos metálicos são as classes de contaminantes mais frequentes nas áreas mineiras degradadas. Estes contaminantes resultam de diversas reacções que se verificam à superfície, em meio oxidante, e que estão associadas à produção de águas ácidas a muito ácidas, e dos processos mineralúrgicos realizados para o enriquecimento do minério. Destes processos mineralúrgicos resultam também águas residuais e escórias diversas.

A acumulação dos inertes, ou de material economicamente não rentável, e de escórias realiza-se em escombrecas, que quando percoladas por água, geram afluentes ácidos e contaminados. A estes afluentes podem acrescentar-se as águas contaminadas resultantes das fases de enriquecimento do minério produzidas durante largos períodos e que foram lançadas para a área envolvente, contaminando solos e linhas de água.

Os contaminantes acumulados nos solos e existentes nos afluentes distribuem-se por diversas vias, pondo em risco os meios aquáticos associados e os seus sedimentos, assim como os recursos hídricos em geral.

Os solos numa área mais ou menos alargada em redor das áreas de laboração e das áreas de acumulação de materiais finamente britados ficam também contaminados em diversos graus. Do referido se infere, facilmente, que poderão estar em risco as populações localizadas mais ou menos próximas destes locais que inalam as partículas nocivas, que cultivam e se alimentam de culturas produzidas em solos, por vezes, altamente contaminados, assim como o seu gado pasta em áreas em que a vegetação está contaminada.

Por outro lado, as águas dos ribeiros ficam fortemente afectadas, mas continuam a ser utilizadas na agricultura e na alimentação do gado. A longo prazo todos estes factores cumulativos acabam por se reflectir de forma muito marcada na saúde pública. A gravidade da situação é ainda maior quando a população utiliza a água de poços locais, que está contaminada. Em diversas situações, as águas contaminadas podem alimentar um manancial subterrâneo muito mais extenso que sirva para abastecimento público.

Pelo acima referido, é de extrema importância proceder à amostragem e análise de solos e águas para a caracterização das condições existentes nas áreas mineiras degradadas. Uma vez que neste trabalho apenas se abordou a vertente dos solos e sedimentos contaminados pela utilização de um equipamento portátil de análise por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX), não será feita referência a métodos de análise de água.

O equipamento portátil de análise por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX) é um instrumento analítico que permite identificar e quantificar, *in situ* ou *ex situ*, vinte e quatro elementos químicos, nos quais se incluem os metais pesados. Contudo, há que ter em atenção ao realizar operações de análise directa e imediata *in situ* ou de análises *ex situ* de material peneirado, que num caso se está a avaliar um solo natural e no outro apenas a sua fracção fina. Os resultados obtidos num e noutro procedimento podem ser diferentes e no caso da aplicação

directa *in situ* poder-se-ão verificar fenómenos de “diluição”. Isto porque, como é do conhecimento comum, os contaminantes tendem a concentrar-se nas partículas finas, não interagindo com as partículas acima da dimensão da areia. No entanto, as partículas acima desta dimensão podem resultar de uma aglutinação de material do tipo argiloso.

Esta comunicação apresenta uma forma de como se pode classificar uma determinada área mineira em termos de contaminação de solos e sedimentos e descreve o equipamento existente no LNEC e as suas potencialidades, de modo a poder ser utilizado nessa classificação de risco das áreas mineiras.

## **2. ABORDAGEM DAS ÁREAS MINEIRAS**

### **2.1 Abordagem em termos de reabilitação**

A reabilitação de áreas mineiras degradadas significa o “tratamento” do terreno afectado pelas estruturas de acumulação de resíduos de forma a restaurar o terreno até um nível satisfatório, com particular atenção para a qualidade do solo antes de ter sido trabalhado, vida selvagem, habitats naturais, sistemas de água potável, paisagem e usos benéficos apropriados [2]. A abordagem das áreas mineiras, relativamente à sua classificação e estabelecimento de uma ordem de prioridade de intervenção é considerada, por vários grupos intervenientes na reabilitação das áreas mineiras abandonadas, essencialmente de dois tipos. Um deles passa pela identificação dos impactes ambientais associados às áreas mineiras e dos maiores riscos relacionados, enquanto o outro considera para o grupo de minas de maior risco, ou não, o critério de gestão financeira para melhor aproveitamento dos recursos financeiros disponíveis. Qualquer que seja o critério ou o modelo adoptado há passos que devem ser dados no sentido de definir as maiores preocupações da área e o risco que elas representam para a segurança e saúde pública e para os ecossistemas.

Os impactes de natureza química devidos à contaminação de solos, sedimentos e águas por metais, aliados aos problemas de insegurança das estruturas e instalações mineiras, constituem os factores de maior preocupação ambiental [3]. Uma vez que nesta comunicação apenas se pretende abordar a questão relacionada com a existência de materiais contaminados, optou-se pela adopção de uma sistemática muito simples.

### **2.2 Metodologia de abordagem de áreas contaminadas**

A metodologia de abordagem de áreas contaminadas deverá comportar três passos fundamentais: a identificação, a caracterização e a classificação.

A fase de identificação, tal como nos diversos estudos geotécnicos, deverá comportar uma fase de estudo de gabinete, uma fase de estudo *in situ* e uma fase de estudo de laboratório para identificação dos contaminantes presentes nos solos e nos sedimentos, sua distribuição no espaço e níveis de concentração.

A fase de caracterização deverá incluir: a caracterização química, física, geotécnica e biológica de amostras de solo; a definição das características envolventes do local; a caracterização hidrogeológica e a definição dos impactes neste recurso; a caracterização da fonte de contaminação; a definição da natureza do impacte na comunidade; e a utilização actual ou futura do local. Os parâmetros obtidos deverão ser documentados, se possível, durante a preparação de relatórios preliminares e poderão servir de guia na definição de um programa de amostragem de campo para fases subsequentes.

As áreas contaminadas identificadas deverão ser classificadas de acordo com o risco que apresentam. Os resultados dos estudos de avaliação dos locais contaminados pretendem constituir uma base para a selecção de áreas prioritárias e para a tomada de decisões face aos resultados obtidos, no sentido da necessidade de definir prioridades na reabilitação.

Para a classificação das áreas potencialmente contaminadas deverão ser definidos, para os contaminantes existentes e tendo em conta os valores de referência desses contaminantes (*p.e.* Legislação Canadiana – [4]): o nível de contaminação (concentrações) e o potencial de migração (características das substâncias presentes). Com os resultados obtidos pode-se proceder à avaliação do perigo existente, tendo em conta as concentrações presentes, a distribuição dos contaminantes no espaço e no tempo e as repercussões dos contaminantes nos seres vivos e nos ecossistemas. De acordo com os valores de contaminação detectados e comparando-os com os valores referência pode-se, de uma forma simplificada, estabelecer níveis de risco, conforme mostra o Quadro 1.

Quadro 1 – Níveis de Risco de acordo com os valores de referência.

<b>Nível de Risco</b>	<b>Valores de Referência</b>
<b>Ligeiro</b>	<
<b>Moderado</b>	1 a 3 vezes
<b>Grave</b>	3 a 10 vezes
<b>Muito Grave</b>	> 10 vezes

Após feita a avaliação do nível de risco dever-se-á proceder à Classificação do Risco. O objectivo é permitir uma avaliação compreensiva dos riscos associados com as áreas contaminadas em causa, mesmo para aquelas áreas em que a disponibilidade de dados seja limitada. Desta forma, poder-se-ão definir um conjunto de classes de risco de acordo com os objectivos pretendidos e cada área será incluída numa destas classes de risco. Por exemplo, para quatro classes de risco a designação de cada classe poder-se-ia fazer de acordo com o Quadro 2.

Quadro 2 – Exemplo de classes de risco.

<b>Classes de Risco</b>	<b>Níveis de Risco</b>
<b>Classe 1</b>	Muito elevado
<b>Classe 2</b>	Elevado
<b>Classe 3</b>	Moderado
<b>Classe 4</b>	Baixo

A definição da fronteira entre cada uma das classes de risco tem que ser predefinida, partindo de pressupostos reais e válidos. Com base nesta classificação poderão definir-se as prioridades de intervenção e a necessidade de estudos adicionais.

### **2.3 Definição do grau de contaminação**

O principal passo do processo de classificação do risco associado a cada área mineira passa pelo conhecimento dos contaminantes existentes e do grau de contaminação dos solos e dos sedimentos. Os restantes parâmetros desta análise passam por uma boa consulta bibliográfica relativa às características e comportamentos dos contaminantes e de um reconhecimento mais ou menos aprofundado das características locais (num estudo preliminar).

Para a caracterização expedita da contaminação propõe-se o uso do analisador portátil por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX). Numa primeira aproximação a utilização deste analisador permitirá – 1) delimitar áreas contaminadas; 2) obter resultados qualitativos/semiquantitativos/quantitativos em tempo real; 3) decidir rapidamente os passos para as fases subsequentes e 4) acompanhar e avaliar ações de remediação e reabilitação.

## **3. UTILIZAÇÃO DO ANALISADOR FRX**

### **3.1 Método analítico**

A EPA (U.S. Environmental Protection Agency) disponibilizou um método expedito de análise química de solos e sedimentos *in situ* e *ex situ* utilizando equipamentos portáteis de análise por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX). Este é o *Método EPA 6200 – Field Portable XRF Spectrometry for the Determination of Elemental Concentrations in Soils and Sediments* e encontra-se integrado no Manual SW 846 [5], segundo os princípios da RCRA (Resource Conservation and Recovery Act).

As diversas tecnologias descritas no *Método EPA 6200* [6] integram fontes seladas de isótopos radioactivos, geradoras de Raios-X primários capazes de excitar os átomos das amostras e desencadear os processos associados à produção de fluorescência de Raios-X. Segundo este método, os equipamentos utilizam detectores e programas apropriados de aquisição, registo e processamento informático de dados para identificar e quantificar uma série de elementos químicos, nomeadamente metais pesados e arsénio, a partir da análise dos espectros fluorescentes recebidos.

### **3.2 Características do analisador**

O *Analisador Ambiental NITON Série XLi 700* (Figura 1) é um equipamento de análise fácil de manusear *in situ* e *ex situ* e opera segundo o *Método EPA 6200*.

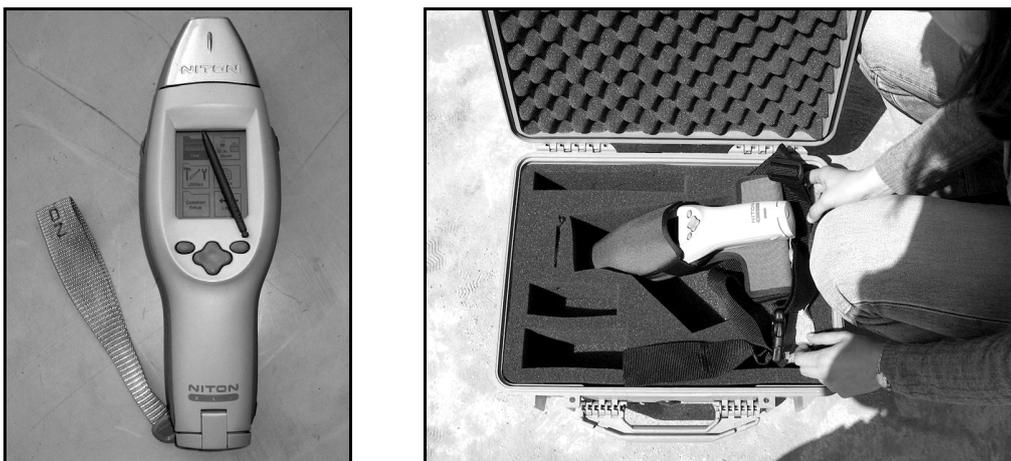


Figura 1 – Analisador Ambiental NITON Série XLi 700.

Este analisador integra três fontes seladas de isótopos radioactivos (ferro – 55, cádmio – 109 e amerício – 241), que podem ser activadas em simultâneo ou independentemente umas das outras, de acordo com os objectivos estabelecidos para as análises. Cada isótopo é caracterizado por uma actividade, tempo de semi-vida e energia de excitação específica e é responsável pela análise de diferentes elementos químicos (Quadro 3).

Quadro 3 – Características das fontes de excitação ([6]).

Fonte	Actividade (mCi)	Tempo de semi-vida (anos)	Energia excitação (KeV)	Gama de elementos analisados	
<i>Fe-55</i>	20-50	2.7	5.9	enxofre (S) – crómio (Cr) molibdénio (Mo) – bário(Ba)	Linha K Linha L
<i>Cd-109</i>	5-30	1.3	22.1 e 87.9	cálcio (Ca) – ródio (Re) tálio (Tl) – chumbo (Pb) bário (Ba) – urânio (U)	Linha K Linha K Linha L
<i>Am-241</i>	5-30	458	26.4 e 59.6	cobre (Cu) – túlio (Tm) volfrâmio (W) – urânio (U)	Linha K Linha L

O *Analisador Ambiental NITON Série XLi 700* está configurado de origem para, através do método de Normalização de Compton, detectar e quantificar vinte e quatro elementos químicos (Quadro 4), incluindo os oito metais RCRA: arsénico (As), cádmio (Cd), bário (Ba), crómio (Cr), chumbo (Pb), mercúrio (Hg), selénio (Se) e prata (Ag).

Os limites de detecção dos elementos analisados dependem: da energia dos RX fluorescentes recebida pelo analisador (consequência do número atómico do elemento), do tipo e energia da fonte de excitação, do tipo de matriz, de interferências interespectrais, da capacidade de resolução do equipamento, mas também da duração dos ensaios.

No Quadro 4, para além dos elementos que o analisador permite detectar, encontram-se os respectivos limites de detecção, obtidos em dois tipos de matriz: sílica pura e material de referência padrão (SMR). O SMR pretende representar os solos reais.

Quadro 4 – Elementos analisados e respectivos limites de detecção

Elementos	Ensaio de 60 segundos		Ensaio de 120 segundos	
	Matriz de SiO <sub>2</sub>	Matriz SRM	Matriz de SiO <sub>2</sub>	Matriz SRM
<i>Fonte de Cd – 109</i>				
<i>Cr</i>	220	420	150	300
<i>Mn</i>	220	700	150	500
<i>Fe</i>	280	560	200	400
<i>Co</i>	120	380	80	270
<i>Ni</i>	100	210	70	150
<i>Cu</i>	70	100	50	60
<i>Zn</i>	40	70	25	50
<i>As</i>	20	25	10	15
<i>Se</i>	20	25	10	15
<i>Pb</i>	20	30	10	20
<i>Hg</i>	25	40	15	25
<i>Rb</i>	10	15	7	10
<i>Sr</i>	8	12	5	8
<i>Zr</i>	8	12	5	8
<i>Mo</i>	12	15	8	10
<i>Fonte de Am – 241</i>				
<i>Cr</i>	35	50	25	35
<i>Ba</i>	190	190	130	130
<i>Ag</i>	35	45	25	30
<i>Sn</i>	140	150	100	100
<i>Sb</i>	65	75	45	50
<i>Fonte de Fe – 55</i>				
<i>Cr</i>	120	ND*	90	ND
<i>Ti</i>	350	ND	250	ND
<i>Ca</i>	0.15 %	ND	0.10%	ND
<i>K</i>	0.35%	ND	0.25%	ND

\*ND – Não definido

Existe, ainda, uma série de outros factores que podem condicionar a qualidade dos resultados das análises realizadas, como sejam o teor em água das amostras, a temperatura ambiente, o incorrecto posicionamento do analisador, uma grande diversidade nas propriedades físicas (dimensão, uniformidade, etc.) das partículas ou a presença simultânea de elementos químicos com concentrações muito distintas.

O equipamento de análise FRX adquirido pelo LNEC tem capacidade para analisar diferentes tipos de amostras (ligas metálicas, metais precisos, amostras finas e amostras volúmicas). Actualmente encontra-se configurado, apenas, para a análise de amostras volúmicas (*bulk*).

### 3.3 Modos de funcionamento do analisador

O analisador portátil FRX permite obter análises de qualidade com produção de resultados válidos, respeitando, apenas, alguns procedimentos simples. Basta que, depois de ligado o equipamento e de introduzida a respectiva palavra-passe de protecção, se proceda à re-calibração automática do analisador e à análise de, pelo menos, uma amostra-padrão (com composição química conhecida) durante, pelo menos, 90 segundos. A re-calibração deve ser repetida sempre que, por algum motivo, o equipamento esteja desligado por períodos de tempo superiores a 30 minutos. Após a realização destes passos básicos e rápidos o analisador está operacional para a realização de ensaios.

Os ensaios *in situ* são realizados colocando a janela do analisador directamente em contacto com a superfície amostral, que deve estar desprovida de detritos e matéria orgânica visível (Figura 2).



Figura 2 – Utilização do analisador FRX *in situ*.

Os ensaios *ex situ* são realizados sobre material recolhido. Este material pode ser preparado utilizando o laboratório portátil ou com o equipamento de um laboratório geotécnico convencional. Note-se que a preparação do material para realização dos ensaios *ex situ* num laboratório convencional torna a tarefa mais rápida e fácil, devido à dimensão dos peneiros que compõem a unidade de laboratório portátil.

O analisador vem acompanhado por um dispositivo em chumbo com uma gaveta, que permite a realização dos ensaios *ex situ* com total segurança em termos de radiação (Figura 3). Estes ensaios podem, ainda, ser realizados através de controlo remoto, ligando o analisador a um computador (Figura 4).



Figura 3 – Ensaio *ex situ*, realizado no dispositivo em chumbo.

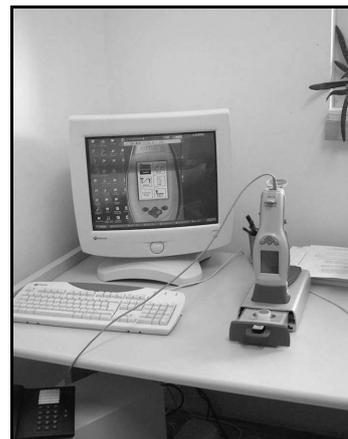


Figura 4 – Ensaio *ex situ*, realizado por controlo remoto.

### 3.4 Tipo de resultados produzidos

Relativamente à consulta dos dados produzidos, é possível aceder aos dados a partir do próprio equipamento, que armazena os resultados das análises e os respectivos espectros fluorescentes.

O equipamento permite também, através de um software, descarregar para o computador os resultados sob a forma de uma folha de cálculo, onde são referidos: a data, hora e tipo das análises; os elementos detectados e as respectivas concentrações; o erro associado à leitura; a designação atribuída às amostras; entre outras informações (Figura 5). É igualmente possível descarregar os gráficos dos espectros analisados em cada ensaio (Figura 6).

Reading No	Time	Type	Duration	Units	Sample	Zr	Zr Error	Sr	Sr Error
1	26/07/2005 15:50	BULK	90	ppm	am. 1	52,06	9,78	15,16	6,12
2	26/07/2005 15:53	BULK	90	ppm	am. 1	49,12	9,55	14,55	5,98
3	26/07/2005 15:56	BULK	90	ppm	am. 1	50,22	9,62	20,17	6,37
4	26/07/2005 15:59	BULK	90	ppm	am. 1	43,71	9,12	16,97	6,13
5	26/07/2005 16:01	BULK	90	ppm	am. 1	46,98	9,61	19,75	6,54
6	26/07/2005 16:04	BULK	90	ppm	am. 1	51,17	9,58	14,69	5,98
7	26/07/2005 16:07	BULK	90	ppm	am. 1	50,18	9,45	13,77	5,79
8	26/07/2005 16:10	BULK	90	ppm	am. 1	43,98	9,15	10,34	5,52
9	26/07/2005 16:12	BULK	90	ppm	am. 1	45,17	9,27	12,25	5,73
10	26/07/2005 16:15	BULK	90	ppm	am. 1	50,67	9,51	15,13	5,89

Figura 5 – Exemplo de folha de cálculo (Microsoft Excel) com os resultados de dez análises realizadas sobre uma amostra de solo (am.1).

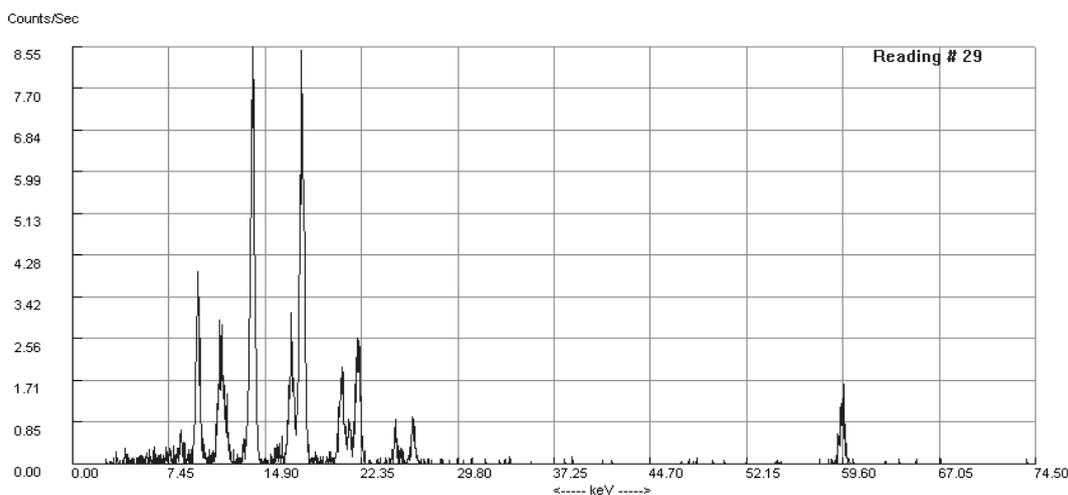


Figura 6 – Exemplo de um espectro fluorescente referente a uma análise de 90 segundos (leitura 29).

Na Comunicação deste Congresso intitulada *Avaliação da Qualidade dos Dados Obtidos por FRX em Áreas Mineiras Degradadas* são apresentados os resultados de análises de solos recolhidos em minas nacionais, utilizando o analisador portátil do LNEC, e é avaliada a qualidade dos dados produzidos.

#### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As potencialidades do *Analisador Ambiental NITON Série XLi 700* permitem obter dados de qualidade no rastreio das áreas mineiras degradadas, através da realização dos ensaios *in situ* e na caracterização multi-elementar dos solos e sedimentos, particularmente com os ensaios *ex situ*. Pelo que o recurso a estes equipamentos pode constituir uma mais valia na caracterização e monitorização de locais com um historial de contaminação tão problemático como é o caso das áreas mineiras degradadas.

O simples facto de ser possível obter centenas de leituras válidas por dia, facilita a tomada de decisão, nomeadamente o estabelecimento de um programa de amostragem adequado e a localização de pontos críticos, o que só por si reduz significativamente os custos e o tempo dispendidos com projectos de caracterização e monitorização.

#### 5. REFERÊNCIAS

[1] – Jorge, C., *Os Solos Contaminados – A situação em Portugal (Estudo Preliminar)*, LNEC, Relatório 73/98 – NP (1998), Lisboa.

[2] – Commission of the European Communities, *Proposal for a DIRECTIVE OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL on the management of waste from the extractive industries*, 2003/0107 (COD), COM (2003) 319 final, Brussels.

[3] – Santos Oliveira, J.M.; Farinha, J.; Matos, J.X.; Ávila, P.; Rosa, C.; Canto Machado; M.J.; Daniel, F.S.; Martins e Machado Leite, M.R., *Diagnóstico Ambiental das Principais Áreas Mineiras Degradadas do País*, Boletim de Minas, Lisboa, Vol. 39, nº 2 (2002), p. 67-85.

[4] – Government of Canada, *Compilation and Review of Canadian Remediation Guidelines, Standards and Regulation* (2004) (electronic document).

[5] – EPA, SW 846: *Test Methods for Evaluating Solid Waste*, U.S. Environmental Protection Agency (2002), Washington D.C. (documento cedido por via electrónica).

[6] – EPA, Method 6200: *Field Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry for the Determination of Elemental Concentration in Soil and Sediment*, U.S. Environmental Protection Agency (2002), Washington D.C.