



Instituto Superior de Engenharia do Porto

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOTÉCNICA

**Contribuição da Fluorescência de Raios-X na Avaliação e
Modelação de Georrecursos**

Inês Barbosa Queirós



Instituto Superior de Engenharia do Porto

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOTÉCNICA

Contribuição da Fluorescência de Raios-X na Avaliação e Modelação de Georrecursos

Inês Barbosa Queirós

1060429

Projecto apresentado ao Instituto Superior de Engenharia do Porto para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Geotécnica e Geoambiente, realizado sob a orientação do Professor Doutor José Augusto de Abreu Peixoto Fernandes, Professor Coordenador do Departamento de Engenharia Geotécnica do ISEP.

Júri

Presidente

Doutor Helder Gil Iglésias de Oliveira Chaminé

Professor Coordenador, Instituto Superior de Engenharia do Porto

Doutor José António Ganilho Lopes Velho

Professor Associado com Agregação, Universidade de Aveiro

Doutor José Augusto de Abreu Peixoto Fernandes

Professor Coordenador, Instituto Superior de Engenharia do Porto

Doutor João Paulo Meixedo dos Santos Silva

Professor Adjunto, Instituto Superior de Engenharia do Porto

Mestre Maria Joana França Cabral de Sampaio

Professora Adjunta, Instituto Superior de Engenharia do Porto

"O carácter não pode ser desenvolvido na calma e tranquilidade. Somente através da experiência, de tentativas e sofrimentos a alma consegue ser fortalecida, a visão clareada, a ambição inspirada e o sucesso alcançado."

(Helen Keller)

Agradecimentos

Em primeiro lugar ao meu orientador, o Professor Doutor José Augusto Fernandes, por ter aceitado orientar este trabalho, pela sua disponibilidade, apoio e ajuda ao longo desta importante jornada da minha vida; por ter partilhado comigo alguma da sua experiência e conhecimento e, acima de tudo, pelos conselhos e incentivos para querer fazer sempre mais e melhor.

À administração da Agrepor|Grupo Cimpor, na pessoa do Engenheiro Victor Albuquerque, pela oportunidade de poder desenvolver e associar o meu trabalho a uma das melhores empresas do país. Agradeço, também, por proporcionar ótimas condições de interacção e trabalho com a equipa responsável pelo Centro de Exploração do “Sangardão”. Ao Engenheiro Lizoarte Gomes, à Geóloga Cláudia Bravo e ao Engenheiro Luís Carmona por toda a disponibilidade, esclarecimento, simpatia e acolhimento prestados ao longo de todas as visitas ao Centro de Exploração.

À Doutora Cristina Meira pela disponibilidade e prontidão na realização do ensaio de análise granulométrica por sedimentação e aos responsáveis do Centro de Investigação Geo-Ambiental e Recursos da FEUP, pela disponibilização do equipamento de ensaio.

Ao Director do Laboratório de Geotecnia e Materiais de Construção (LGMC), do Departamento de Engenharia Geotécnica do ISEP, pela disponibilidade e facilidade de utilização dos materiais e equipamentos necessários à realização do ensaio de espectrometria de fluorescência de Raios-X, portátil, e do ensaio de análise granulométrica. Agradeço, também, aos técnicos por toda a ajuda prestada.

Ao Engenheiro Rogério Pinheiro por todo o trabalho e dedicação que teve para comigo e com este trabalho, por estar sempre disposto a ajudar mesmo sem que lhe seja pedido e por ter feito aumentar a minha lista de amigos.

Ao Professor Doutor Hélder Chaminé, Director do Laboratório de Cartografia e Geologia Aplicada (LabCarga|ISEP), por ter autorizado a utilização do GPS de alta precisão e ao Mestre Rui Santos Silva, colega e amigo, pela preciosa ajuda na utilização do GPS e do software ArcGis, mas também por todos os seus conselhos, disponibilidade e boa disposição para me ajudar em todos os momentos.

Aos meus colegas e amigos Inês Madail, André Martins, Bruno Santos, Joana Ferreira, Ricardo Morais, Joana Pereira e Ricardo Teixeira, por toda a amizade, por todos os bons e maus momentos, por todas as cartoladas, por todas as noitadas a estudar e, acima de tudo, por me tornarem uma pessoa melhor.

À Eduarda, por toda a sua ajuda ao nível das traduções e correcções efectuadas ao longo deste trabalho.

À Raquel, pela disponibilidade e aconselhamento científico que partilhou comigo.

Aos meus pais, por acreditarem em mim e no meu trabalho, pela compreensão e pela disponibilidade em financiar toda a minha educação.

Ao Pedro, pela sua compreensão, pelo seu carinho, pelo seu optimismo contagiante e capacidade de me fazer acreditar que as coisas vão sempre acabar bem.

Muito obrigada!

Palavras-chave

Calcário, Fluorescência de Raios-X, Indústrias Minerais, Georrecurso, Aplicações Industriais.

Resumo

O presente estudo diz respeito a um trabalho de pesquisa no âmbito de uma Tese de Mestrado compreendida no segundo ciclo de estudos do curso de Engenharia Geotécnica e Geoambiente, realizado sobre a contribuição da Fluorescência de Raios – X (FRX) no Zonamento de Georrecursos, com particular ênfase para a utilização do instrumento portátil e de ferramentas tecnológicas de vanguarda, indispensáveis à prospecção e exploração dos recursos minerais, designadamente na interpretação e integração de dados de natureza geológica e na modelação de métodos de exploração e processamento /tratamento de depósitos minerais, assim como do respectivo controlo.

Esta dissertação discute os aspectos fundamentais da utilização da técnica de Fluorescência de Raios-X (portátil, FRXP), quanto à sua possibilidade de aplicação e metodologia exigida, com vista à definição de zonas com características químicas análogas do georrecurso e que preencham as exigências especificadas para a utilização da matéria-prima, nas indústrias consumidoras. Foi elaborada uma campanha de recolha de amostras de calcário proveniente da pedreira do Sangardão, em Condeixa-a-Nova, que numa primeira fase teve como objectivo principal a identificação da composição química da área em estudo e o grau de precisão do aparelho portátil de FRX. Para além desta análise foram, também, realizadas análises granulométricas por peneiração e sedimentação por Raios-X a amostras provenientes das bacias de sedimentação e do material passado no filtro prensa.

Validado o método de análise por FRXP, realizou-se uma segunda fase deste trabalho, que consistiu na elaboração de uma amostragem bastante significativa de pontos, onde se realizaram análises por FRXP, de forma a obter uma maior cobertura química da área em estudo e localizar os locais chave de exploração da matéria-prima. Para uma correcta leitura dos dados analisados recorreu-se a ferramentas aliadas às novas tecnologias, as quais se mostraram um importante contributo para uma boa gestão do georrecurso em avaliação, nomeadamente o “XLSTAT” e o “Surfer” para tratamento estatístico dos dados e modelação, respectivamente.

Keywords

Limestone, X-Ray Fluorescence, Mineral Industries, Georesources, Industrial Applications.

Abstract

The present study concerns a research work under a Master's thesis included in the second cycle in the course of Geotechnical and Geo-Environmental Engineering, held on the contribution of X-ray fluorescence (XRF) of the Zoning Georesources with particular emphasis on the use of portable instruments and cutting-edge technological tools necessary for the exploration and exploitation of mineral resources, particularly in the interpretation and integration of geological data and modeling methods of operation and processing / treatment of mineral deposits, as well as its control.

This thesis discusses the fundamental aspects of using the technique of X-ray fluorescence (portable, FRXP), as to its possible application and methodology required in order to define areas with similar chemical characteristics of the georesources and fulfilling the specified requirements for the use of raw materials in consumer industries. It were done several actions to collect samples of limestone from the quarry Sangardão in Condeixa-a-Nova, which first had as main aim to identify the chemical composition of the study area and the accuracy of portable XRF. In addition to this analysis were also performed size analysis by sieving and sedimentation by x-ray samples from sedimentation basins and the material passed the filter press.

After the method of analysis by FRXP has been validated, a second stage of this work was developed, which consisted in having a significant collection of sample points where FRXP analysis was performed, in order to obtain greater knowledge of chemical study area and find the key sites for the exploitation of raw materials. To do a correct reading of the data analyzed, tools allied to new technologies were used, which proved to be an important contribution to good management Georesources under evaluation, namely the "XLSTAT" and "Surfer" for statistical processing and modeling, respectively.

Índice

1	Introdução	26
1.1	Enquadramento geral.....	26
1.2	Objectivos e Metodologias.....	27
2	Enquadramento Geográfico e Geológico	30
2.1	Síntese	30
2.2	Calcários	32
2.2.1	Composição Química e Mineralógica.....	34
2.2.2	Geologia	39
2.3	Calcários de Condeixa-a-Nova.....	41
3	Mercados tradicionais e mercados mais tecnológicos para os calcários.....	48
3.1	Enquadramento.....	48
3.2	Mercados Tradicionais	50
3.2.1	Aplicações industriais do calcário	58
3.3	Importância Económica.....	71
3.4	Mercados Tecnológicos.....	78
4	Ensaio Realizados.....	82
4.1	Introdução.....	82
4.2	Análise química quantitativa por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X-Equipamento Portátil.....	83
4.2.1	A técnica FRX.....	83
4.2.2	Equipamento e Metodologias utilizadas.....	84
4.2.3	Ensaio <i>in situ</i>	86
4.3	Ensaio em amostras preparadas – “ex situ”	88
4.4	Análise Granulométrica – Método de peneiração	94
4.5	Análise Granulométrica – Sedimentação por Raios-X.....	97
5	Resultados obtidos nos ensaios	100
5.1	Introdução.....	100
5.2	Análise Química - FRXP.....	100
5.3	Análise Granulométrica – Método de Peneiração	110
5.4	Análise Granulométrica – Sedimentação por Raios-X.....	115
5.5	Análise Estatística.....	117

5.6	Zonamento do Georrecurso	124
5.6.1	Geologia local e Metodologia.....	124
5.6.2	Modelação Digital.....	127
6	Possíveis Aplicações do Georrecurso na Indústria	140
7	Conclusões.....	146
8.	Bibliografia	150
	Anexos.....	154
	Anexo I Tabelas referentes aos elementos detectados pela análise por FRXP, <i>in situ</i> , às amostras de calcário – CNN (pó de furação).	155
	Anexo II Tabelas referentes aos elementos detectados pela análise por FRXP, em laboratório, às amostras de calcário – CCN (pó de furação).....	157

Índice de Figuras

Figura 1 Enquadramento da área em estudo (Condeixa – a – Nova) no contexto da Carta Geológica de Portugal (LNEG, 2011).	31
Figura 2 Afloramentos calcários do Jurássico em Portugal (Velho, 2005).	33
Figura 3 Classificação dos calcários segundo Folk (Suguio, 1980).	35
Figura 4 Representação gráfica das estruturas das rochas calcárias e a sua nomenclatura (Moura <i>et al.</i> , 2007).	37
Figura 5 Classificação dos calcários (Moura <i>et al.</i> , 2007).....	37
Figura 6 Classificação mineralógica de rochas que contenham pelo menos 50% de carbonato em sua composição (Unesp, 2011).	38
Figura 7 Mapa de Portugal (à esquerda), localização do concelho de Condeixa-a-Nova (em cima à direita) e imagem da área de exploração (google earth, 2011).....	42
Figura 8 Extracto da carta geológica 19-C (Figueira da Foz) com localização da pedreira (Adaptado de IGM, 1976).....	43
Figura 9 Tufos calcários da área de Condeixa-a-Nova.	44
Figura 10 Calcário compacto cinzento.	45
Figura 11 Calcário compacto com matriz calcítica. (IST, 2010)	45
Figura 12 Ciclo da cal (ical.com.br, 2011).....	53
Figura 13 Comparação do tamanho das partículas de um CCP e um CCN	56
Figura 14 Princípio de funcionamento do equipamento de Análise Química Quantitativa de Fluorescência de Raios-X (Niton, 2011).	83
Figura 15 Tabela periódica com os elementos químicos detectáveis pelo equipamento de fluorescência de Raios-X, NITON XL3(900), assinalados a vermelho (Niton, 2011).....	84
Figura 16 Espectrómetro de Fluorescência de Raio X – Niton XL3t (Niton, 2011).....	85
Figura 17 Planta da pedreira e respectivos locais de amostragem.....	87
Figura 18 Furo e respectivo pó de furação onde foi realizada a análise.....	88
Figura 19 Análise <i>in situ</i> do pó de furação.	88
Figura 20 Esquema relativo à recolha de amostras para análise laboratorial.	89
Figura 21 Identificação da amostra.....	89
Figura 22 Recolha da amostra.....	89
Figura 23 Local de colheita da amostra.....	89
Figura 24 Homogeneização da amostra por esquartelamento.....	90
Figura 25 Equipamento de moagem (à esquerda) e selecção por peneiração (à direita).	91

Figura 26 Representação do copo de amostra FRXP com um círculo de filme de polipropileno.	91
Figura 27 Colocação da amostra no copo da amostra FRX (à esquerda) e compactação da amostra (à direita).	92
Figura 28 Colocação do filtro e das fibras de poliéster no copo da amostra FRX.	92
Figura 29 Copos de amostras FRX prontos a ser analisados.	92
Figura 30 Espectrómetro de Fluorescência de Raio X – Niton XL3t	93
Figura 31 Colheita de amostras de lammas das bacias de sedimentação.	93
Figura 32 Realização do ensaio de FRX com o equipamento portátil, nas lammas, após secagem e moagem.	94
Figura 33 Copos de amostra FRX das lammas do filtro prensa e bacias de sedimentação.	94
Figura 34 Esquartelamento da amostra seguido do despejo na coluna de peneiros.	96
Figura 35 Esquema representativo da análise granulométrica pelo processo de sedimentação por raios-x. (SediGraph.com)	98
Figura 36 Esquema representativo das amostras recolhidas e analisadas através da FRX.	100
Figura 37 Histogramas representativos da frequência dos compostos químicos das amostras analisadas.	122
Figura 38 Registo do posicionamento geográfico do local com recurso ao GPS de alta precisão Trimble Geoexplorer.	125
Figura 39 Localização da pedreira do Sangardão (a azul), Concelho de Condeixa-a-Nova. Adaptação das folhas 240, 241, 250, 251 da carta topográfica de Portugal, na escala 1/25 000. (IGeoE, 2001/2002, ed. 3)	125
Figura 40 Localização da pedreira (a azul) e área envolvente (adaptado de GoogleEarth, 2011). 126	
Figura 41 Mapa de contorno de superfície da área em estudo, em 2D.	128
Figura 42 Modelação da superfície do local estudado, em 3D.	128
Figura 43 Mapa de distribuição de teor de CaO, em 2D.	129
Figura 44 Mapa de distribuição de teor de CaO, em 3D.	130
Figura 45 Mapa de distribuição de teor em TiO ₂ , em 2D.	131
Figura 46 Mapa de distribuição de teor em TiO ₂ , em 3D.	131
Figura 47 Mapa de distribuição de teor em K ₂ O, em 2D.	132
Figura 48 Mapa de distribuição de teor em K ₂ O, em 3D.	132
Figura 49 Mapa de distribuição de teor em Fe ₂ O ₃ , em 2D.	133
Figura 50 Mapa de distribuição de teor em Fe ₂ O ₃ , em 3D.	133
Figura 51 Mapa de distribuição de teor em MnO, em 2D.	134
Figura 52 Mapa de distribuição de teor em MnO, em 3D.	134
Figura 53 Mapa de distribuição de teor em Al ₂ O ₃ , em 2D.	135

Figura 54 Mapa de distribuição de teor em Al_2O_3 , em 3D.	135
Figura 55 Mapa de distribuição de teor de SiO_2 , em 2D.	136
Figura 56 Mapa de distribuição de teor de SiO_2 , em 3D.	136
Figura 57 Mapa de distribuição de teor de SrO , em 2D.	137
Figura 58 Mapa de distribuição de teor em SrO , em 3D.	137

Índice de Tabelas

Tabela 1 Classificação dos calcários em função do seu respectivo conteúdo de calcite e dolomite. (Moura <i>et al.</i> , 2007).....	34
Tabela 2 Propriedades físicas dos materiais carbonatados mais comuns (Sampaio & Almeida, 2008).....	40
Tabela 3 Características mecânicas do calcário (adaptado de Velho, 2005).	41
Tabela 4 Utilizações dos calcários. (Kuzvart & Harben, 1997)	49
Tabela 5 Principais propriedades da cal viva e da cal hidratada (Velho, 2005).	53
Tabela 6 Utilizações na indústria relativamente à função da cal. (adaptado de calcidrata, 2011)..	54
Tabela 7 Propriedades específicas do Carbonato de Cálcio Precipitado – CCP (Velho, 2005).....	57
Tabela 8 Composição química de um calcário ($\geq 82\% \text{CaCO}_3$) para o fabrico de cimento (Sampaio & Almeida, 2008)	58
Tabela 9 Especificações industriais para construção civil e obras públicas (adaptado de Velho, 2005).....	59
Tabela 10 Especificações industriais do calcário aplicado na agricultura. (Adapt. de Velho, 2005)	62
Tabela 11 Dimensão granulométrica das partículas para aplicações como <i>filler</i> (Kuzvart & Harben, 1997).....	65
Tabela 12 Especificações industriais para a indústria dos plásticos e borracha.	67
Tabela 13 Propriedades físicas dos dois tipos de carbonato de cálcio, utilizados na indústria de papel (Skillen, 1995).	68
Tabela 14 Conteúdos de carbonato de cálcio relativamente à aplicação da tinta e revestimento. (Adaptado de Omya.com, 2011)	70
Tabela 15 Graus de qualidade dos carbonatos de cálcio (adaptado de Velho, 2005).	71
Tabela 16 Conteúdo dos carbonatos de cálcio como carga mineral nas colas e vedantes (Adaptado Omya.com, 2011).	71
Tabela 17 Produção mundial de Cal (cal viva, cal hidratada e dolomite calcinada), nos anos 2008 e 2009 (Group, 2010).	72
Tabela 18 Codificação das amostras.	82
Tabela 19 Utilizações do calcário em função da dimensão granulométrica (Kuzvart & Harben, 1997).....	95
Tabela 20 Resultados da análise por FRXP nas amostras de calcário (pó de furação) - CNN.	101
Tabela 21 Comparação dos valores obtidos pela análise por FRXP <i>in situ</i> e no laboratório.	103
Tabela 22 Composição química das amostras FP_FRXP, obtida através da análise com FRXP. (valores em %).....	104

Tabela 23 Resultados da análise com FRXP da amostra FP - cFRXP.....	105
Tabela 24 Composição química das amostras B1 e B3, obtida através da análise com FRXP.	106
Tabela 25 Resultados da análise com FRXP na amostra B1_cFRXP.	108
Tabela 26 Resultados da análise com FRXP na amostra B3_cFRXP.	109
Tabela 27 Dados da análise granulométrica por peneiração do material calcário, CNN.....	110
Tabela 28 Dados da análise granulométrica da amostra FP.	111
Tabela 29 Análise granulométrica da amostra B1.	113
Tabela 30 Análise granulométrica da amostra B3.	114
Tabela 31 Resultados da análise granulométrica pelo método de sedimentação por Raios-X, das amostras B1 e B3.....	117
Tabela 32 Amostragem química dos pontos analisados.	117
Tabela 33 Estatísticos básicos da composição química das amostras analisadas.	120
Tabela 34 Matriz de Correlação (Pearson) das variáveis analisadas.....	124
Tabela 35 Composição química da amostra de calcário padrão.....	140
Tabela 36 Composição química média das 93 amostras analisadas por FRXP.	140
Tabela 37 Especificações químicas para as diversas indústrias/sectores.	141

Índice de Equações

Equação 1: Cal viva calcítica	52
Equação 2: Cal viva dolomítica	52
Equação 3: Cal hidratada calcítica	52
Equação 4: Cal hidratada dolomítica.....	52
Equação 5: Carbonato de cálcio precipitado.....	55
Equação 6: Processo Solvay	64
Equação 7: Reacção do Óxido de Cálcio com o Enxofre.....	64
Equação 8: Lei de Stokes	97

Índice de Gráficos

Gráfico 1 Principais aplicações do calcário (Group, 2010).....	73
Gráfico 2 Produção de rochas industriais nos anos 2001 até 2009 (Boletim de minas).....	74
Gráfico 3 Produção de Calcário, gesso e cré de 2001 até 2009 (Boletim de Minas).	75
Gráfico 4 Produção de agregados de calcário (DGEG, 2008).	76
Gráfico 5 Produção de agregados de calcário e marga para cimento e cal e calcário dolomítico (DGEG, 2008).....	76
Gráfico 6 Exportação de calcário, gesso e cré referentes aos anos de 2001 até 2009 (Boletim de Minas).....	77
Gráfico 7 Importações de calcário, gesso e cré relativas aos anos de 2001 até 2009 (Boletim de Minas).....	78
Gráfico 8 Resultados médios da análise por FRXP <i>in situ</i> da amostras 2, 3, 5, 7, 9, 11, 13 e 17. ..	102
Gráfico 9 Média obtida a partir dos resultados da análise por FRXP, em laboratório, das 23 amostras de cFRXP.	103
Gráfico 10 Comparação dos valores dos teores detectados nos dois tipos de análise por FXRP..	104
Gráfico 11 Resultados da análise por FRXP à amostra FP – FRXP.	105
Gráfico 12 Resultados da análise por FRXP à amostra FP – cFRXP, dos elementos mais representativos.	106
Gráfico 13 Resultados da análise por FRXP à amostra B1 - FRXP, dos elementos mais representativos.	107
Gráfico 14 Resultados da análise por FRXP à amostra B3 – FRXP, dos elementos mais representativos.	107
Gráfico 15 Resultados da análise por FRXP à amostra B1 – cFRXP, dos elementos mais representativos.	108
Gráfico 16 Resultados da análise por FRXP à amostra B3 – cFRXP, dos elementos mais representativos.	109
Gráfico 17 Curva de distribuição granulométrica da amostra de CCN.	111
Gráfico 18 Curva de distribuição granulométrica da Amostra FP.....	112
Gráfico 19 Curva de distribuição granulométrica da amostra B1.....	113
Gráfico 20 curva de distribuição granulométrica da amostra B3.	114
Gráfico 21 Curva de distribuição granulométrica da amostra FP.	115
Gráfico 22 Curva de distribuição granulométrica da amostra B1.....	116
Gráfico 23 Curva de distribuição granulométrica da amostra B3.....	116

Gráfico 24 Diagramas de extremos e quartis comparativos dos elementos detectados pela análise.

..... 123

Lista de Abreviaturas

B1 – Amostra da bacia de sedimentação nº 1

B3 – Amostra da bacia de sedimentação nº 3

CCN – Carbonato de Cálcio Natural

CCP – Carbonato de Cálcio Precipitado

DGEG – Direcção Geral de Energia e Geologia

FEUP – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

FP – Amostra proveniente do filtro prensa

FRX – Fluorescência de Raios-X

FRXP – Fluorescência de Raios-X Portátil

IGM – Instituto Geológico e Mineiro

ISEP – Instituto Superior de Engenharia do Porto

LGMC – Laboratório de Geotecnia e Materiais de Construção

LNEG – Laboratório Nacional de Energia e Geologia

nCCP – Carbonato de Cálcio nano-Precipitado

PF – Parâmetros Fundamentais

1. Introdução

1 Introdução

1.1 Enquadramento geral

O desenvolvimento, a conjuntura financeira actual e a necessidade de encontrar novos mercados para indústria da pedra calcária levou ao estudo de parte do maciço calcário de Condeixa – a – Nova, potenciando a utilização da técnica de Fluorescência de Raios-X.

Desde sempre, que os minerais e rochas industriais foram empregues pelo Homem com o objectivo de satisfazer as suas necessidades de qualidade de vida. Nos últimos trinta anos, houve um crescimento exponencial de procura e utilização deste tipo de materiais, resultante da evolução industrial das sociedades, sendo cada vez mais indispensável o surgimento de novos materiais, de novas soluções e de novas técnicas. Os minerais e rochas industriais constituem assim um parceiro activo e decisivo no processo evolutivo da Humanidade.

Este conjunto denominado de minerais e rochas industriais possui características singulares que permite uma individualização relativamente aos minérios metálicos e às gemas. Pode-se então definir este conjunto “como sendo um mineral ou rocha que é utilizado em função das suas propriedades físicas e/ou químicas e que, após ser sujeito a processos de refinação e beneficiação, mais ou menos intensos, são utilizados nos mais diversos processos industriais” (Velho, 2005).

A rocha industrial calcário revela-se de grande importância, relativamente a outras rochas sedimentares e metamórficas de composição carbonatada, uma vez que apresenta reservas maiores e de maior significado, mas também pela versatilidade quanto à respectiva aplicação. Não deixa de ser curioso o facto de este tipo de rocha apresentar um sistema de enorme simplicidade mineralógica e corresponder a um leque extraordinariamente vasto de aplicações, sendo umas fundadas nas suas propriedades físicas e outras nas suas propriedades químicas. As suas aplicações vão desde as indústrias de construção civil, passando pelas do papel, das tintas, dos plásticos e dos cosméticos, até às indústrias química e farmacêutica. A possibilidade ou não de aplicação dos calcários nas mais diversas indústrias está intrinsecamente relacionada com a sua composição química, ou seja, com os elementos químicos que determinado tipo de calcário, de determinada zona geológica - geográfica, possui.

Cada vez mais, a sociedade industrial procura soluções rápidas e pouco dispendiosas para obtenção desses resultados. As Tecnologias de Informação e de Comunicação constituem um novo desafio para o Sector Extractivo e têm vindo a promover significativas mudanças no sistema económico mundial, em resultado da introdução de novos métodos e processos de gestão e planeamento que conduzem a significativas alterações de produtividade, as quais revelam uma forte influência nos custos e preços dos bens. Tendo em conta a heterogeneidade dos diferentes

segmentos da indústria mineral, particularmente quanto à dimensão, investimento realizado e modelo de organização, a introdução das Tecnologias de Informação e de Comunicação no sector permite uma substancial melhoria de oportunidades e sustentabilidade através de um efectivo aumento de eficácia e competitividade. Para tal, e como forma de rápida obtenção de resultados prévios e fidedignos, a utilização de aparelhos portáteis, desenvolvida como alternativa face às técnicas tradicionais mais morosas e dispendiosas, e as novas ferramentas tecnológicas, nomeadamente o “XLSTAT” e o “Surfer” para tratamento estatístico dos dados e modelação, respectivamente, estão a ganhar grande relevo nesta área.

O analisador portátil de espectrometria de fluorescência de Raios-X é um desses equipamentos que permite avaliar os elementos químicos característicos (neste caso de estudo, no calcário), *in situ*, obtendo-se resultados qualitativos e quantitativos em tempo real, o que irá permitir decidir rapidamente os passos para as fases seguintes. Será possível, também, delimitar zonas com diferenciação de teores de um determinado elemento, ou vários elementos, de modo a delinear uma previsão orientada para o tipo de aplicação na indústria, economizando assim recursos temporais e financeiros, de forma a tornar as empresas mais competitivas e inovadoras nos mercados.

A conjectura actual dos mercados financeiros relativos às indústrias minerais e aos seus produtos finais obrigam ao desenvolvimento de novos conceitos, novas abordagens e, conseqüentemente, novos mercados e produtos.

1.2 Objectivos e Metodologias

Esta dissertação tem como objectivo de estudo a utilização do espectrómetro de fluorescência de Raios-X – Portátil, FRXP, como meio para determinar as características químicas do georrecurso presente numa determinada área, zonando-a, de modo a descortinar as suas possíveis utilizações nas mais diversas indústrias.

O estudo foi realizado numa exploração de calcário para fins industriais (produção de agregados e fabricação de cimento) onde foram aproveitados os furos realizados para o processo de desmonte, para uma primeira fase de teste do equipamento de FRXP. Através da malha de furação existente foi recolhido material calcário proveniente de várias profundidades (pó-de-furação) e efectuadas medições *in situ* do material. Parte desse material foi recolhido e ensaiado em laboratório para determinar a fiabilidade do equipamento. Foram também recolhidas amostras do material resultante do filtro prensa e das bacias de sedimentação e, posteriormente, analisadas com o equipamento de FRXP. Realizaram-se análises granulométricas a todas as

amostras recolhidas, uma vez que, a dimensão e distribuição das partículas, constitui uma especificação determinante na aplicação do georrecurso na indústria.

Numa segunda fase deste trabalho, foi elaborado um mapa de amostragem e realizadas análises por FRXP, com vista à elaboração de um zonamento químico do georrecurso.

Identificação das características

Como principal propósito deste estudo tem-se a determinação das características do material calcário explorado e a explorar. O calcário apresenta-se como uma matéria-prima de grande simplicidade mineralógica, à qual corresponde uma vasta gama de aplicações nas mais variadas indústrias. No papel, na tinta, no plástico e na borracha, na construção civil, na agricultura, no ambiente e na metalurgia, o calcário é aplicado das mais diversas formas, como carga, extensor, neutralizador de pH, alimentação para animais, despoluidor de cursos de água, filtros, entre outros.

A característica principal e basilar do calcário é o seu teor de óxido de cálcio e, conseqüente, teor em carbonato de cálcio. Também outros elementos químicos como o ferro, a sílica, o magnésio e o alumínio são determinantes, porque se para umas indústrias representam impurezas, para outras são tidas como componentes fundamentais.

Metodologias

As análises efectuadas, tanto por FRXP como granulométricas, recaíram sobre os materiais tal qual.

Numa primeira fase foram realizadas amostras *in situ* e *ex situ* ao mesmo material, de forma a aferir o equipamento portátil de FXR. Efectuaram-se análises por FRXP e de distribuição granulométrica a vinte e três amostras de calcário (pó de furação), a duas amostras provenientes das lamas e uma oriunda do material passado no filtro prensa, de modo a definir as suas composições químicas e granulométricas. Após a determinação dessas características, foi estabelecida a adequabilidade de cada amostra para aplicação nas diversas indústrias consumidoras desta matéria-prima, respeitando as especificações industriais exigidas.

O zonamento do georrecurso, realizado numa segunda fase deste estudo, consistiu na amostragem de um vasto número de pontos, através da análise de fluorescência de Raios-X, portátil. Após a elaboração do mapa químico da área estudada através do software – *Surfer*, realizou-se nova adequação dos componentes determinados nas aplicações industriais, indicando quais os locais de maior interesse de exploração para as demais indústrias consumidoras de calcário.

2. Enquadramento Geográfico e Geológico

2 Enquadramento Geográfico e Geológico

2.1 Síntese

O território nacional continental é formado por três grandes unidades geológicas, o Maciço Antigo ou Hespérico, as Bacias do Tejo e Sado e as Orlas Mesocenozóicas. O Maciço Hespérico representa cerca de dois terços do território e compreende, essencialmente, terrenos do Pré-câmbrico e Paleozóicos que estão emersos e sujeitos à erosão desde então. Reúne rochas de origem magmática, sedimentar e metamórfica e distingue-se pela ocorrência de uma espessa sequência do tipo flysch (Precâmbrico Superior a Câmbrio) denominada “Complexo Xisto-Grauváquico”, sendo os quartzitos da base do Ordovícico discordantes em relação àquela. Sobrepondo-se aos quartzitos surgem rochas xistosas, por vezes ardosíferas, e o intenso magmatismo originou, principalmente, granitóides das séries alcalina e calco-alcalina, estando as rochas básicas muito subordinadas. As Bacias do Tejo e Sado redundam da instalação de dois importantes golfos que subdividiram, durante o Terciário, a Orla Pós-Paleozóica ocidental. Actuaram como zonas de subsidência que comportaram preenchimento de natureza detrítica. São depósitos sub-horizontais e de espessura bastante variável, admitindo um máximo de 1400 metros, na bacia do Tejo, e de menor representação na bacia do Sado, com espessuras inferiores a 500 metros. Prevelem os níveis arenosos, mais ou menos grosseiros, com intercalações conglomeráticas e argilosas, e calcários lacustres. As orlas mesocenozóicas formaram-se, a partir do pérmico, nas margens ocidentais e a sul do continente nacional e relativamente ao material presente nestas orlas, podem-se distinguir três grandes séries (rop.ineti.pt, 2011):

- **Rochas predominantemente detríticas**, as de maior predominância, dominando na base do Mesozóico (Reciano e Hetangiano), no Jurássico Superior, no Cretácico e durante o Terciário;
- **Alternância de rochas margosas e detríticas**, constantes no Jurássico Superior e no Cretácico;
- **Rochas francamente calcárias**, cujas bancadas mais espessas pertencem ao Dogger, constituindo os importantes maciços da Estremadura e da Serra da Arrábida.

Como objecto de estudo neste trabalho tem-se as rochas calcárias, subsistindo no território nacional uma vasta extensão desta rocha que, por vezes, é intensivamente explorada. Os calcários mais importantes, e os que apresentam um elevado potencial de aplicação, correspondem ao Jurássico (Figura 1), em particular ao jurássico médio (Batoniano e Bajociano), também existindo calcário pertencente ao Cretácico e Terciário, mas uma vez constituídos por afloramentos pouco robustos, não se revelam economicamente importantes (Velho, 2005).

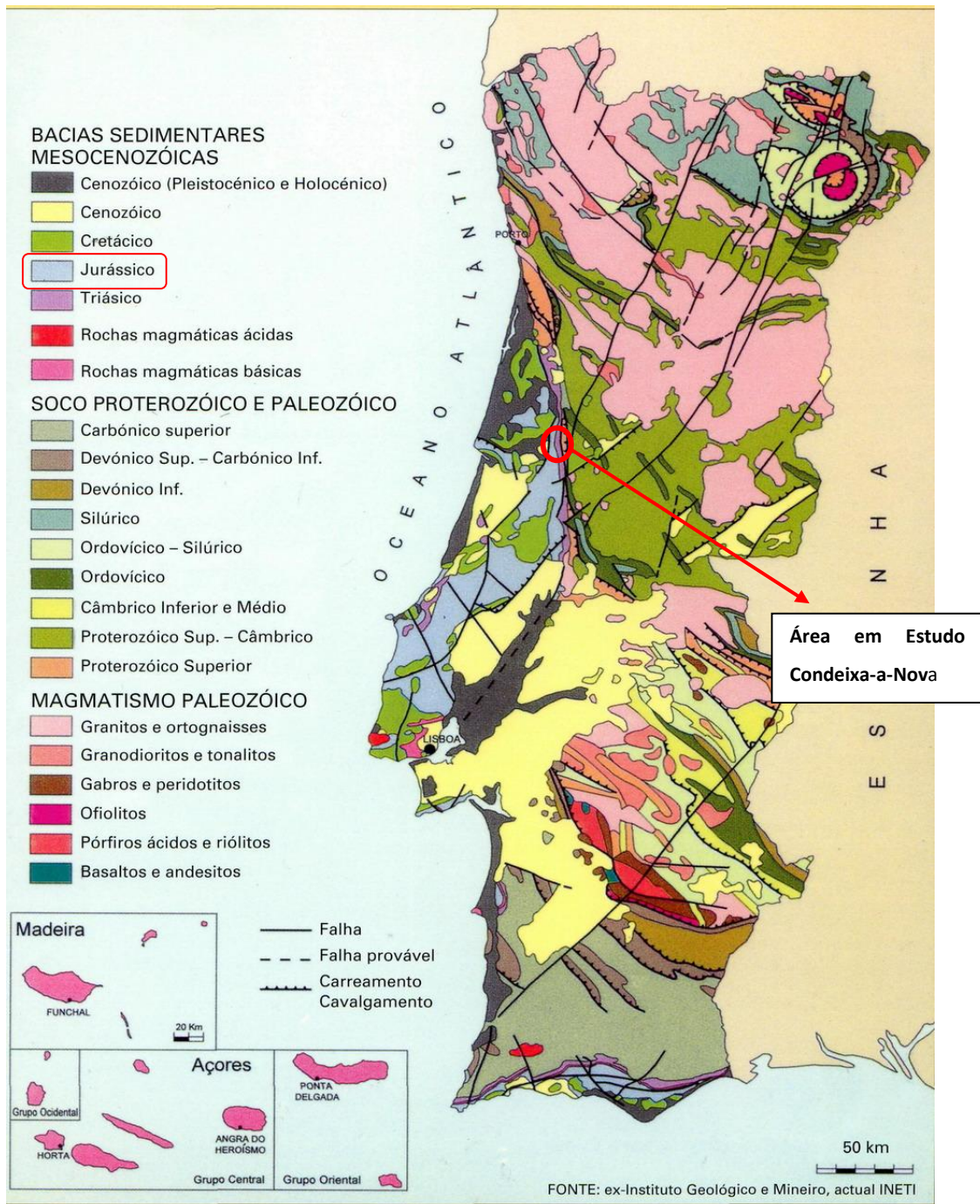


Figura 1 Enquadramento da área em estudo (Condeixa – a – Nova) no contexto da Carta Geológica de Portugal (LNEG, 2011).

É, principalmente, nas formações mesozóicas que se localizam as principais explorações (distritos de Aveiro, Coimbra, Leiria, Santarém, Lisboa, Setúbal, Faro) e em formações do Miocénico (por exemplo na exploração Vale de Óbidos) com aplicações diversas: pedra de construção, pedra ornamental, fabrico de cal viva, fabrico de cimento, etc. Este aproveitamento das rochas carbonatadas é nos dias de hoje mais intenso, sendo uma prática corrente desde a antiguidade e com grande evidência durante a época romana.

Os calcários mesozóicos derivam tanto das formações do Jurássico como do Cretácico. Do Jurássico são particularmente explorados e utilizados na construção os calcários oolíticos (brandos) do Dogger e do Batoniano, que devido à fraca dureza e resistência ao esmagamento possibilitam um trabalho fácil, incluindo a realização de motivos ornamentais variados. Do Jurássico Médio provêm alguns calcários também oolíticos, que se caracterizam por serem mais rijos e são explorados ao longo de toda a grande mancha, desta idade, que aflora entre Condeixa e Tomar e segue até norte de Rio Maior. Oriundos do Jurássico Superior (Malm) são hoje em dia explorados calcários da mesma natureza, apresentando geralmente uma cor mais escura, por vezes quase preta, branco-amarelada ou acinzentada. Do Cretácico evidenciam-se os calcários cristalinos compactos, que nas proximidades do Rio Maior formam um estreito afloramento que se estende até Alcanede e Monsanto. Nas camadas do Miocénico (Vale de Óbidos – Freiria) não faltam, igualmente, os calcários utilizados na construção, uns com características marinhas e outros continentais.

2.2 Calcários

O calcário deriva do termo latino "calcarius" e significa "o que contém cal". As rochas sedimentares carbonatadas, entre as quais se apresenta como de maior importância, o calcário, perfazem de 25% a 35% das colunas estratigráficas (Suguio, 1980). Os calcários são então rochas sedimentares constituídas por mais de 50% de carbonato de cálcio (CaCO_3) e a sua formação pode ter origem através de processos inorgânicos, precipitação química, ou por processos orgânicos, como a acumulação de partículas originárias da maior ou menor fragmentação de estruturas orgânicas carbonatadas, como por exemplo, conchas, esqueletos, carapaças, etc., ou da sua consolidação *in situ*, como os calcários recifais. Podem também ser compostos por material não detritico, proveniente de precipitados químicos e bioquímicos ou pela associação de elementos clásticos, tais como, fragmentos de rochas preexistentes, minerais e restos de conchas. Existem vários tipos de carbonatos, sendo muito improvável encontrar um calcário com mais de 95% de carbonato de cálcio (CaCO_3), sendo eles constituídos essencialmente por calcite, siderite, magnesite, aragonite (como acessório), e outros constituintes que fazem parte da composição das rochas carbonatadas, como a dolomite na forma de calcário dolomítico, a argila (calcário argiloso), o quartzo (calcário gresoso), cherte (silicificação na forma de sílex), matéria orgânica, óxidos e água (Velho, 2005).

Existem diversas variedades de calcários segundo a idade, o meio de deposição e a sua diagénese. São estes factores, de elevada importância, que influenciam e condicionam a sua qualidade e a sua futura aplicação nas mais diversas indústrias.



Figura 2 Afloramentos calcários do Jurássico em Portugal (Velho, 2005).

2.2.1 Composição Química e Mineralógica

As rochas carbonatadas mais comercializadas, em todo mundo, são o calcário e a dolomite. Os calcários são rochas sedimentares constituídas, essencialmente, por carbonato de cálcio (CaCO_3), já as dolomites são compostas pelo mineral dolomite ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) que contém valores significativos de magnésio na sua composição. Tendo então a calcite como o mineral mais frequente, os principais constituintes químicos dos carbonatos são o CaO e o CO_2 , entre outros compostos, sendo o MgO também bastante comum e quando aparece com a frequência de 1% a 2% já aponta para a presença de dolomite. Se ocorrerem percentagens mais elevadas de Mg, fora da estrutura cristalina, constituem casos de calcite magnesiana. A maioria dos calcários apresenta valores de MgCO_3 menores que 4 % ou maiores que 60 %, sendo raro apresentar valores intermédios (Suguió, 1980).

Do ponto de vista unicamente mineralógico, os calcários podem ser classificados em função das proporções relativas de calcite e dolomite (Tabela 1).

Tabela 1 Classificação dos calcários em função do seu respectivo conteúdo de calcite e dolomite. (Moura *et al.*, 2007)

Classificação	Calcite	Dolomite
Calcário calcítico	$\geq 90 \%$	$< 10 \%$
Calcário dolomítico	$< 90 \text{ a } \geq 50 \%$	$\geq 10 \text{ a } < 50 \%$
Dolomito calcítico	$< 50 \text{ a } \geq 10 \%$	$\geq 50 \text{ a } < 90 \%$
Dolomito	$< 10 \%$	$\geq 90 \%$

A textura das rochas calcárias é função da quantidade relativa de três tipos de componentes, são eles: os constituintes detríticos ou terrígenos, constituintes aloquímicos e os constituintes ortoquímicos (Figura 3).

Constituintes terrígenos

Concebem, principalmente, fragmentos de rochas e/ou minerais transportados pelas águas para as bacias de sedimentação e que resistiram ao transporte e à alteração. Em relação à terminologia litológica mais utilizada, classificados relativamente ao calibre dos seus materiais constituintes, representam os arenitos e os conglomerados ou as brechas calcárias.

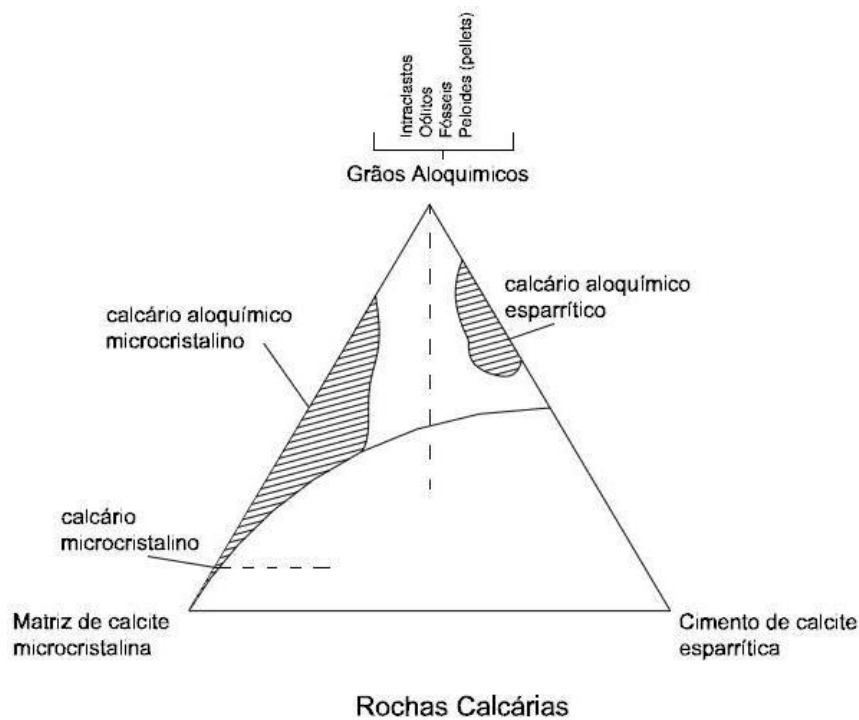


Figura 3 Classificação dos calcários segundo Folk (Suguio, 1980).

Constituintes Aloquímicos

Chamam-se aloquímicos aos materiais detríticos, como restos de conchas, depositados na bacia de sedimentação, que sofreram transporte e foram depositadas como clastos, por exemplo por acção das ondas. Podem ser distinguidos em quatro tipos (Suguio, 1980):

- *Oólitos* ou *oóides*: são agregados de carbonato, com dimensões que variam de microscópicas a 1mm de diâmetro, sub-esféricos, com estrutura radiada ou concêntrica, que se formaram onde a calcite precipitou, em condições de forte e continua agitação das águas.
- *Bioclastos* (fósseis): agregados microcristalinos homogêneos (materiais esqueletais) quase sempre menores que 1mm e constituídos principalmente por calcite, mas também por aragonite e silício.
- *Intraclastos*: termo introduzido por Folk (1959) para designar sedimentos carbonatados, francamente consolidados, que foram fragmentados e redepositados como um sedimento clástico, criando assim uma estrutura diferente da original. Podem possuir laminações internas e apresentar-se desgastados e arredondados.
- *Pellets* ou *pelóides*: partículas pequenas de 0,03 a 0,15 mm, ovóides, esferoidais, constituídas por calcite microcristalina e com ausência de estrutura interna visível.

Constituintes Ortoquímicos

São precipitados carbonatados concebidos dentro da bacia de deposição do calcário por processo químico, que não revelam evidências de transporte ou agregação significativo, ou seja, encontram-se exactamente no mesmo local onde se formaram ou apenas a uma pequena distância desse local. Os constituintes ortoquímicos, conforme representem o papel de matriz subcristalina ou de cimento carbonatado cristalino, podem ser de dois tipos, respectivamente:

- *Calcite microcristalina* ou *micrite*: calcite ultrafina (< do que 4 microm de diâmetro) precipitada quimicamente e acumulada no fundo do mar, quer intersticialmente aos constituintes aloquímicos, quer como depósitos individualizados.
- *Esparite*: actua como cimento de preenchimento de espaços porosos e de interstícios entre oólitos, fósseis, etc. Apresenta grão mais grosseiro que a micrite (> 10 µm)

As classificações mais utilizadas para descrever petrograficamente as rochas calcárias, apelando às várias modalidades da sua composição textural, são as de Folk (1959, 1962) e de Dunham (1962), baseando-se no facto de que geralmente as rochas calcárias são uma mescla, em proporções variáveis, de elementos detríticos e químicos (Moura *et al.*, 2007).

As duas classificações distinguem constituintes aloquímicos de matriz ou micrite e de cimento de calcite esparrítica, embora a classificação de Folk (1959, 1962), bastante elaborada e definindo texturas objectivamente diferentes ao microscópio, distingue os elementos aloquímicos dos ortoquímicos e contempla a natureza dos elementos detríticos e aloquímicos predominantes e denomina-os sob a forma de prefixos: *intra* (clastos oriundos do meio de deposição), *bio* (fósseis), *oo* (oóides ou oólitos) ou *pel* (pelóide ou pellets) e sob a natureza da matriz ou do cimento (micrite, esparite, ou microesparite). A Figura 4 apresenta as diversas texturas e nomenclaturas dos calcários segundo esta classificação.

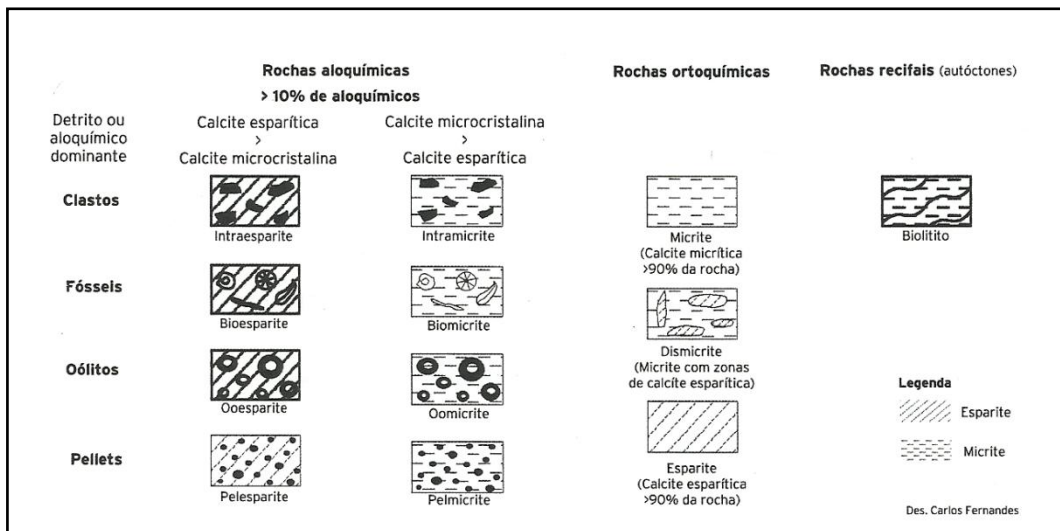


Figura 4 Representação gráfica das estruturas das rochas calcárias e a sua nomenclatura (Moura *et al.*, 2007).

A classificação de Dunham (1962) (Figura 5) dá mais ênfase à textura deposicional dos calcários e designa-os por *mudstone*, se a rocha apresenta menos de 10% de grãos, e *Wackestone*, se apresenta mais de 10% de grão na matriz micrítica, *packstone*, para calcário com matriz micrítica e cimento de calcite esparítica, *grainstone*, para calcários com pouca micrite e *bounstone*, que se caracterizam por calcários com estruturas orgânicas (algas, corais, etc) que se uniram durante a deposição, formando uma massa de rocha coerente.

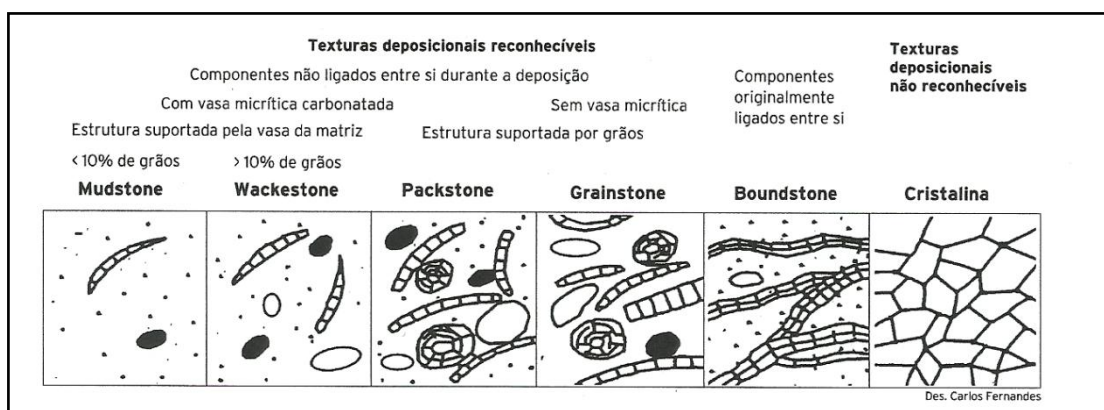


Figura 5 Classificação dos calcários (Moura *et al.*, 2007)

O carbonato de cálcio ostenta maior valor económico, comparativamente às restantes rochas carbonatadas, como as dolomites, os mármore, o gesso, entre outras. Os calcários apresentam-se geralmente de cor branca, caso sejam puros, ou seja, com elevado conteúdo em cálcio (deve apresentar um teor em CaCO_3 superior a 95%), podendo apresentar outras cores devido à

presença de impurezas, como os materiais argilosos e ferrosos. Uma rocha dita carbonatada de elevada pureza deve também apresentar teores de CaCO_3 e MgCO_3 superiores a 95%, uma dolomite magnesiana deverá possuir um teor em MgCO_3 superior a 43%, sendo os elementos-traço mais importantes o titânio, o cobre, o bário, o manganês, o estrôncio, o enxofre e o fósforo (Velho, 2005). Pode-se então classificar mineralogicamente as rochas carbonatadas em termos de percentagens relativas de calcite, dolomite e outros minerais não carbonatados, tal como se pode observar na Figura 6.

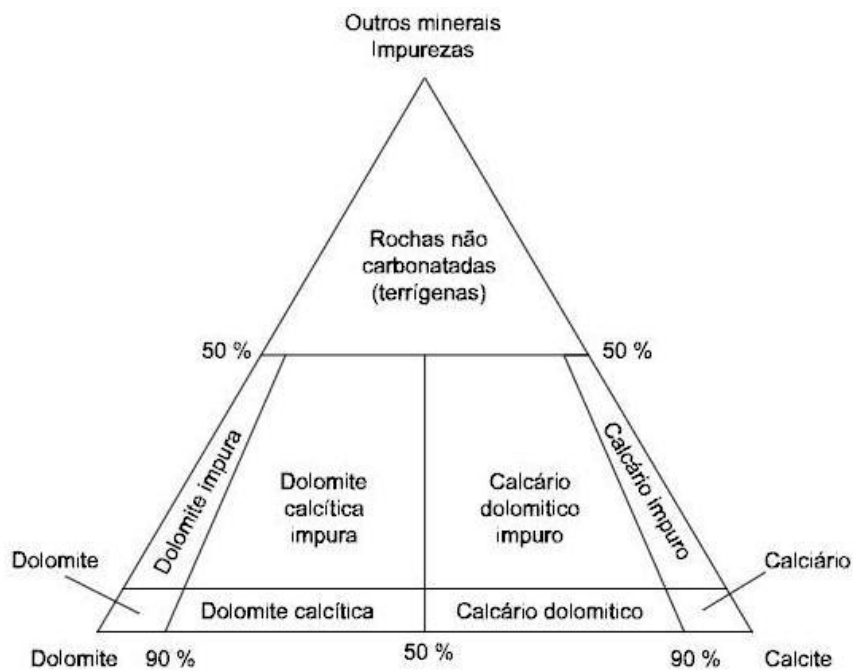


Figura 6 Classificação mineralógica de rochas que contenham pelo menos 50% de carbonato em sua composição (Unesp, 2011).

As classificações dos calcários são arbitrárias e, frequentemente, se sobrepõem ou não se encaixam nas necessidades específicas de identificação e distinção entre eles. Uma classificação prática deve ser realizada através da observação e descrição da rocha, que requer a descrição das partículas sedimentares mais significativas que formam a rocha calcária (propriedades físicas), que deverá ser complementada recorrendo a análises químicas e de difração de Raios-X, microscopia electrónica, entre outros.

2.2.2 Geologia

A rocha sedimentar calcário tem origem em material precipitado por agentes químicos e orgânicos. Estima-se que exista cerca de 3 a 4 % de cálcio na crosta terrestre, sendo um dos elementos mais comuns, embora a sua proveniência tenha origem nas rochas ígneas.

Através dos agentes erosivos e de corrosão, assim como a solução de ácidos carbônicos ou outros de origem mineral, as rochas são desagregadas e o cálcio em solução é transportado para o oceano, através da drenagem das águas, onde parte do carbonato de cálcio dissolvido precipita, consequência da sua baixa solubilidade. As variações de temperatura e a evaporação podem diminuir o teor de CaCO_3 presente na água, provocando a sua precipitação por saturação (Sampaio & Almeida, 2008). Este carbonato de cálcio depositado origina assim um calcário de elevada pureza química que poderá ser empregado em indústrias mais exigentes como a indústria química, do papel e das tintas. Por processo químico de deposição, também se formam calcários do tipo travertino e tufa calcária, assim como, estalactites e estalagmites. Contudo, grande parte do calcário existente nos dias de hoje é de origem orgânica, proveniente de uma grande variedade de vidas marinhas que utiliza o cálcio em solução e posteriormente precipitado quimicamente, na formação de conchas de calcário que se acumulam no fundo do mar, constituindo estruturas compostas praticamente por carbonato de cálcio puro. Todavia, estes sedimentos calcários podem ser contaminados por deposição de material argiloso, silicioso ou por silte ferruginoso, que modificam a composição química e a natureza do calcário resultante, diminuindo assim a sua pureza e a sua aplicabilidade de forma rentável nas demais indústrias.

As características físicas do calcário são influenciadas pelo tamanho e a forma das partículas da rocha, assim como resultado das condições de pressão, temperatura e acção do solvente. Na Tabela 2, podem ser observadas as propriedades que distinguem fisicamente os materiais carbonatados mais correntes, com ênfase para a estrutura cristalina, a dureza e a densidade dos materiais.

Os calcários ostentam características mecânicas muito variadas, apresentando uma gama de valores bastante alargada (Tabela 3). Quanto à calcite, esta apresenta valores dos índices de refração de $\epsilon = 1,486$ e $\omega = 1,658$, a solubilidade a 25 °C em água destilada livre de oxigénio é de 0,015 g/l e, aos 100 °C, a solubilidade da calcite aumenta com a temperatura para 0,05 g/l. Se a água destilada se encontrar em equilíbrio com o CO_2 atmosférico, as solubilidades às temperaturas de 9°C, 25°C e 75°C são, respectivamente, 1,30 g/l, 0,943 g/l e 0,765 g/l, à medida que a temperatura aumenta a solubilidade diminui (Velho, 2005).

Tabela 2 Propriedades físicas dos materiais carbonatados mais comuns (Sampaio & Almeida, 2008).

Calcite (CaCO_3) CaO 56%	Elemento mais comum nos calcários e mármore, bem como de outras rochas sedimentares e metamórficas. Surge no sistema cristalino e hexagonal com boa clivagem romboédrica. Dureza: 3 (escala Mohs). Densidade: 2,72. Ocorre, normalmente, na cor branca ou sem cor (hialino) e colorida, quando contém impurezas.
Dolomite $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ CaO 30,4% MgO 21,95%	A origem pode ter sido secundária, por meio da substituição do cálcio pelo magnésio. Sistema cristalino hexagonal, geralmente em cristais romboédricos com faces curvadas. Dureza: 3,5 a 4,0. Densidade: 2,87. Ocorre na cor branca e rósea.
Aragonite (CaCO_3) CaO 56%	É menos estável que a calcite e muito menos comum. Forma-se a baixas temperaturas e ocorre em depósitos aflorantes ou próximos à superfície, especialmente nos calcários, em rochas sedimentares e metamórficas. Sistema cristalino ortorrômbico. Dureza: 3,5 a 4,0. Densidade: 2,93 a 2,95. Geralmente ocorre na forma hialina.
Siderite (FeCO_3)	Cristais romboédricos na cor castanha ou preta. São mais comuns. Dureza: 3,5 a 4,0. Densidade: 3,7 a 3,9.
Magnesite (MgCO_3)	Sistema hexagonal. Usualmente ocorre na forma granular ou massa terrosa. As cores mais comuns variam desde o branco ao amarelo, mas podem apresentar-se em outras cores quando ocorrem impurezas.

Tabela 3 Características mecânicas do calcário (adaptado de Velho, 2005).

Características	Valores
Resistência à compressão (MPa)	8,27 a 195,8 MPa
Resistência à tracção (MPa)	2,41 a 6,21 MPa
Coefficiente de expansão linear	$8 \pm 4 \times 10^{-6}$
Capacidade térmica (a 58 °C)	1,0 joule/cm

A área de estudo insere-se numa região da Orla Mesocenozóica Ocidental, onde afloram formações continentais e marinhas com idades desde o Mesozóico ao Quaternário. Do Mesozóico ocorrem diferentes grupos de afloramentos de calcários argilosos, calcários dolomíticos, calcários margosos, margas, argilas e arenitos. Do terciário ocorrem depósitos de areias, grés e argilas e do Quaternário ocorrem afloramentos de tufos calcários e vestígios de praias antigas e terraços aluvionares.

As formações mesozóicas estão fundamentalmente ligadas às estruturas mais características da região (Manuppella & Moreira, 1982), estando o jurássico representado por todos os seus andares, sendo os de Dogger, mais precisamente os andares do Bajociano e Batoniano, os mais ostentados.

2.3 Calcários de Condeixa-a-Nova

Este estudo, tal como foi anteriormente referido, tem como objectivo estudar as características do calcário, designadamente o seu grau de pureza, a granulometria, a quantidade de calcite e outros elementos fundamentais existentes na sua composição, com vista à sua possível aplicação nas mais diversas indústrias. Outro objectivo proposto foi a realização do zonamento do georrecurso através da aplicação do método de espectrometria por fluorescência de Raios-X, equipamento portátil. Para a realização dos objectivos propostos foi estabelecido um local de estudo que pudesse responder a todas as necessidades de recolha de amostras *in situ* e de realização de ensaios de FRX ao longo de uma vasta área, sendo ele a pedreira do Sangardão, na freguesia de Condeixa-a-Velha, no concelho de Condeixa-a-Nova (Figura 7).

O concelho de Condeixa-a-Nova, que pertence administrativamente ao distrito de Coimbra, compreende uma área de aproximadamente 140 km² e é caracterizado pela predominância de superfícies planas, surgindo enquadrado por um sistema montanhoso nas suas zonas sul e sudeste, sobretudo com as serras de Janeanes e do Furadouro. Inscrevem-se assim, no seu perfil geomorfológico, formações audazes que alteram inesperadamente a fisionomia natural do

terreno, ao nível do solo, o calcário concrecionado é a nota dominante da região (Câmara Municipal de Condeixa, 2011).



Figura 7 Mapa de Portugal (à esquerda), localização do concelho de Condeixa-a-Nova (em cima à direita) e imagem da área de exploração (google earth, 2011).

Sendo o objectivo deste estudo fazer um zonamento do georrecurso a partir dos elementos químicos constituintes, é necessário saber um pouco mais sobre a sua natureza geológica e geomorfológica. A Figura 8 apresenta um extracto da carta geológica 19-C, onde está localizada a área de exploração e a respectiva natureza geológica do local.

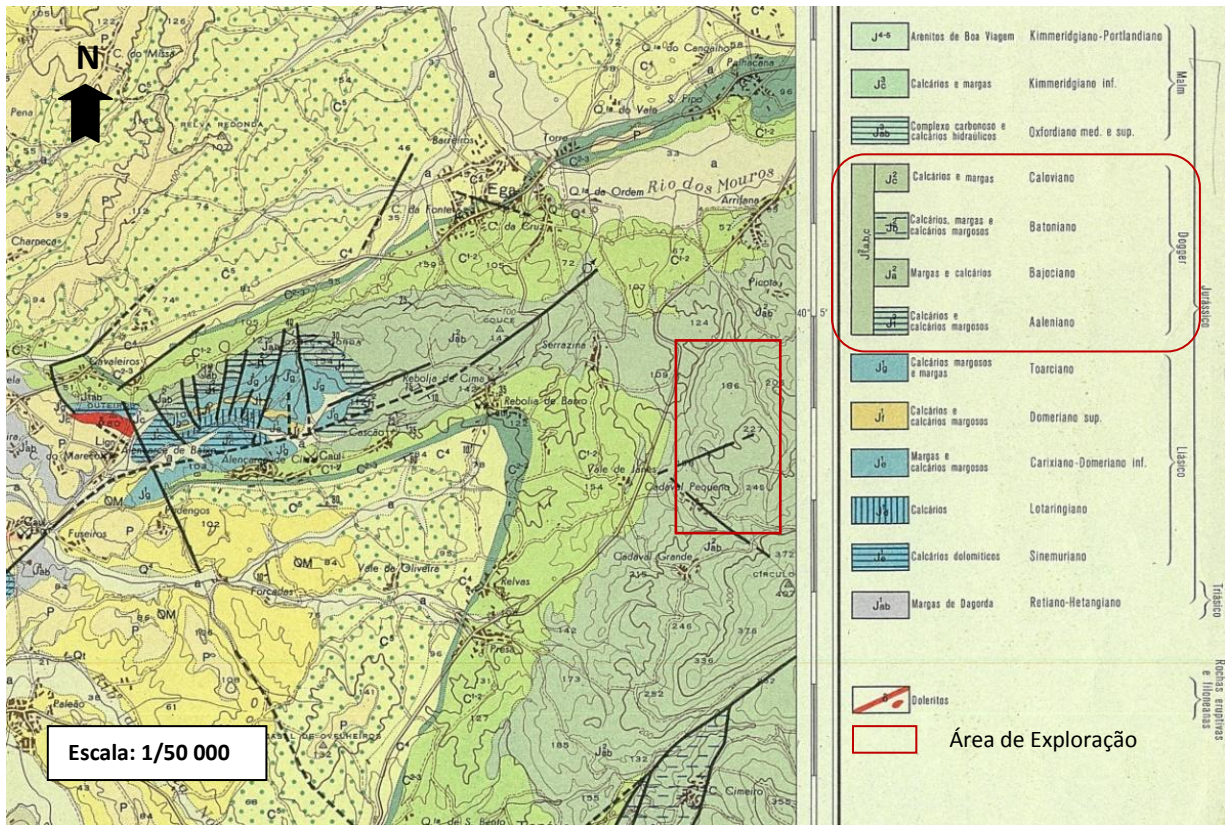


Figura 8 Extracto da carta geológica 19-C (Figueira da Foz) com localização da pedreira (Adaptado de IGM, 1976).

Quando se citam os principais maciços calcários portugueses, a serra calcária de Condeixa surge como um dos nomes mais sonantes, abrangida muitas das vezes no complexo Maciço de Sicó (Crispim, 1985; Cunha e Soares, 1987; Cunha, 1988 e 1993), que engloba as serras calcárias de Condeixa, Sicó e Alvaiázere. O sistema cársico que conduziu à formação de formas e paisagens incomparáveis, hoje consideradas de elevado valor patrimonial, é um processo longo e complexo, responsável também pela magreza dos solos e pela seca superfície calcária. É um dos principais maciços calcários carsificados da Orla Mesocenozóica Ocidental Portuguesa e corresponde a um conjunto de relevos calcários, calcomargoso e calcodolomíticos de pouca altitude, que se prolongam por cerca de 430 km² a Sul de Coimbra (Cunha, 1995; Vieira & Cunha, 2006). Ostentam uma história geomorfológica que se diferencia de local para local, com uma grande complexidade ao nível estrutural e morfológico, apresentando-se como um paleocarsos de história complexa e polifaseada e cada vez mais exposto (Cunha, 2005). Este local apresenta também, uma pequena área de cerca de 6 Km², considerada como o maior afloramento de tufos calcários do país, denominados por Soares *et al.*, (1997) de *tufos calcários quaternários de Condeixa*.

Tufos Calcários

Na área de Condeixa foram distinguidos vários tipos petrográficos de tufos, que podem integrar-se em dois grupos. Por um lado, os tufos pulverulentos e vacuolares, que formam um conjunto de tufos pouco resistentes, normalmente com restos vegetais, e, por outro, os travertinos ou tufos compactos e duros, explorados na zona de Condeixa-a-Velha.

Os tufos resultam da precipitação química dos carbonatos a partir das águas sobressaturadas em bicarbonato de cálcio, apresentando uma dependência em relação às dolomias, que muitos autores crêem ser a razão para a sobressaturação das águas e a posterior precipitação dos carbonatos e presença de sulfatos. Por estas razões, os Tufos de Condeixa são muitas das vezes relacionados com uma área primordial carbonatada que compreende as colinas dolomíticas liásicas. Estes tufos, relativamente à génese e pelas suas características petrográficas, enquanto elementos de descrição e explicação da paisagem geomorfológica, relacionam-se com uma topografia em que imperam as planícies de grande regularidade ao nível dos 100 m, escalonados a várias cotas até aos fundos actuais dos vales. Os tufos encontram-se em vários níveis regulares que se escalonam desde as cotas da ordem dos 100 m, até aos actuais fundos de vale a cotas da ordem dos 30-40 m (Cunha, 1988). Os tufos de Condeixa assentam tanto sobre os calcários do Dogger, como sobre os grés conglomeráticos cretácicos. Quanto à variação vertical das suas características petrográficas, verifica-se uma sequência que inclui, da base para o topo, depósitos gresoconglomeráticos cimentados por tufos, tufos concrecionados ou tufos pulverulentos, geralmente brandos, e tufos compactos e estratificados que estabelecem um verdadeiro travertino. Macroscopicamente são descritos como Tufos calcário beije acastanhado, concrecionado. Petrograficamente identificam-se como biomicrite e esparite (IGM, 2011).



Figura 9 Tufos calcários da área de Condeixa-a-Nova.

Este tipo de calcário é aplicado na construção uma vez que oferece boa durabilidade, é de fácil aplicação e, também, devido às suas qualidades estéticas. Como pedra ornamental, é utilizada em arquitetura, em estado natural ou polida, em interiores, exteriores e em decoração.

Apesar dos tufo calcários terem a sua proveniência na área de Condeixa-a-Nova e serem unidades únicas e de grande relevância ao nível do conhecimento geolitológico local (aos quais não se podia deixar de fazer uma pequena referencia), não é este o tipo de calcário que compreende a zona onde foi realizado este estudo.

Como foi anteriormente referido, a área em análise comporta formações calcárias Jurássicas, mais intrinsecamente do Batoniano e Bajociano, segundo (Manuppella & Moreira, 1982) o andar do Batoniano está perturbado por diversas falhas pelo que, grande parte se encontra recristalizado, no entanto, refere-se a “calcário calciclástico, microconglomerático com intercalações de calcários sublitográfico” e calcários oolíticos e pseudoolíticos, com cerca de 70 a 80 m de espessura. Estes contactam com o Bajociano, através de falha (Manuppella & Moreira, 1982). O Bajociano superior é formado por “calcário margoso, compacto, cinzento, em bancadas espessas com intercalações de marga xistosa”, com espessura de 30 m. O Bajociano médio apresenta unicamente calcário margoso compacto e o Bajociano inferior contém calcário margoso e marga, apresentando-se como base calcário compacto e, no topo, calcário compacto sublitográfico (Manuppella & Moreira, 1982), expondo ambos espessuras de cerca de 100 m.

A área de estudo é compreendida por calcários compactos de cor cinzenta, com matriz calcítica e, pontualmente, de cor beje.



Figura 10 Calcário compacto cinzento.
(IST, 2010)



Figura 11 Calcário compacto com matriz calcítica. (IST, 2010)

3. Mercados dos Calcários

3 Mercados tradicionais e mercados mais tecnológicos para os calcários

3.1 Enquadramento

Os afloramentos de rochas calcárias encontram-se abundantemente por todo o planeta e desde cedo que a sua aplicação em diversas áreas constitui uma mais-valia de mercado. Com reservas quase ilimitadas, representam um recurso rico, economicamente rentável e com considerável leque de aplicações. O calcário é distribuído por todo o mundo, ocorre em diversas formas e é normalmente produzido e explorado em pedreiras a céu aberto, sendo a sua produção mundial extremamente elevada, não existindo todavia estatísticas precisas.

O calcário é uma rocha industrial de ocorrência natural cristalina e é composta essencialmente por carbonato de cálcio (CaCO_3), apresentada em muitas ocasiões o carbonato de magnésio como um composto secundário, assim como, uma grande variedade de impurezas análogas à localização dos depósitos. Essas impurezas têm uma considerável influência nas características físicas - químicas e possíveis aplicações de um determinado tipo de calcário.

O termo “Cal” refere-se a cal viva e, em certas circunstâncias, a cal hidratada ou cal apagada. Não é um produto extraído tal-qual ou como um subproduto do calcário, mas sim, um produto modificado. O carbonato de cálcio é extraído para ser transformado, inicialmente, em cal, quando a qualidade do material é suficientemente elevada. As fracções menores da matéria-prima que resulta do rebentamento e conseqüente fragmentação são vendidas para outros mercados (e. g. *fillers* para a construção e aplicações ambientais). A cal viva é produzida pela decomposição térmica do calcário, a cal hidratada ou cal apagada pela reacção da cal viva com a água. Os depósitos extremamente puros de calcário são explorados para uso directo nas indústrias das tintas, papel e plásticos, mas esses depósitos são extremamente raros, identificando-se apenas 50 locais na Europa (Group, 2010).

As distintas aplicações da rocha calcária permitem distinguir prontamente duas formas diferentes de exploração, sendo uma mais confinada para fins ornamentais e outra mais direccionada à indústria e à produção de cimento. Este estudo encontra-se direccionado para a vertente mais industrial da aplicação da rocha em questão.

Em Portugal, os mercados mais significativos do calcário dizem respeito ao sector das rochas ornamentais e à construção civil e obras públicas (Velho, 2005). Este último sector teve o seu apogeu nos finais do século XX e no início do século XXI, resultado do desenvolvimento das vias de comunicação e construção de edifícios. Todavia, com a crise instaurada e com a necessidade de reter e reduzir despesas, o sector da construção civil e obras públicas e conseqüente indústria de produção de agregados e fabrico cimento têm sido alvo de uma grande quebra, criando assim

uma emergente necessidade de entrar noutros sectores da indústria ou até de recorrer a novos mercados mais tecnológicos. Um mercado que se apresenta bastante representativo é o do carbonato de cálcio precipitado (CCP) que é utilizado em aplicações diversas, nomeadamente nas indústrias do papel, tintas, plásticos, mas exige um grau de pureza da rocha extremamente elevado.

A comercialização dos carbonatos pode-se basear tanto nas características físicas, como a brancura, a dureza, a dimensão da partícula, como nas propriedades químicas, por exemplo, a fonte de CaO. Algumas das aplicações mais importantes estão sumariadas na Tabela 4.

Tabela 4 Utilizações dos calcários (Kuzvart & Harben, 1997).

Aplicações Industriais do Calcário	
Rocha (agregados)	Agregados para betão e betuminosos Balastro para vias-férreas e como filtros Mosaicos e agregados expostos
Fabrico de Cimento	Construção
Produção de Cal	Agricultura, Usos ambientais, Construção Indústria Química, Papel, Plástico e Borracha Tintas Carbonato de cálcio precipitado Siderurgia e fundição (metalurgia) Refinação de açúcar
Carbonato de cálcio natural	Agricultura, Tratamento de água Indústria química Supressor de poeiras Indústria do vidro e papel Siderurgia e fundição (metalurgia)
Rocha ornamental	Calcário polido, mármore e travertinos

Um só produto pode ser expandido numa enorme variedade de classes através da redução de tamanho e classificação. Pode-se então afirmar, que a granulometria exerce uma grande influência sobre as aplicações dos calcários e, quanto mais finas forem as partículas, maior é a área de aplicação do calcário como *filler*, onde a exigência de qualidade dos produtos é fundamental.

3.2 Mercados Tradicionais

É extraordinariamente comum a utilização de produtos contendo carbonato de cálcio nas mais variadas aplicações, desde os materiais para a construção civil à produção de alimentos, da purificação do ar ao tratamento de águas residuais, da refinação do açúcar à pasta de dentes, da fabricação de vidros e aço à fabricação de papel, plástico, tinta, cerâmica e tantos outros.

O carbonato de cálcio está sempre presente, desempenhando um papel quase invisível na maioria dos sectores da indústria moderna. Estas rochas carbonatadas são também as mais comercializadas em todo mundo.

A aplicação das rochas calcárias para os diversos fins depende da sua composição química e/ou características físicas. Deste modo, quando destinadas à indústria de transformação, os calcários devem enquadrar-se dentro de certas especificações técnicas, adequadas à utilização final do produto. As rochas calcárias podem ser adoptadas nas mais diversas indústrias e, relativamente à finalidade da sua aplicação, podem ser definidas em (Tomás, 2007):

I. Carbonato de Cálcio Natural, CCN

Esta denominação é aplicada a calcários que não sofrem qualquer tipo de transformação química e que são aplicados após uma redução de tamanho. Podem ser aplicados como:

Rocha ornamental, em revestimentos interiores e exteriores, pavimentos, estátuas, lajes, lápides tumulares, entre outros.

Calcário britado, apresenta modificações muito significativas de calibre e é utilizado, particularmente, na construção civil como agregado, na preparação de argamassas, betões, em pavimentos rodoviários, balastros para ferrovias, alvenaria, pedras para áreas rurais, etc. Quando o calcário britado exhibe bom aspecto e há possibilidade de polimento, é frequentemente utilizado em confecção de peças ornamentais, como loiças de casas de banho, tampos de mesas, pedras para decoração de terraços. Este tipo de brita, quando misturada com cimento branco, origina as pedras chamadas “marmorites”.

Calcário moído, tem a sua principal aplicação na agricultura, como correctivo de solos. O pó calcário é utilizado para corrigir a acidez dos solos e promover o crescimento das plantas. Este pó também tem sido utilizado nas águas de superfície, como lagos, para reduzir a acidez provocada pelas chuvas ácidas. O carbonato de cálcio natural é igualmente utilizado como revestimento das varas de sondagem, como agente de limpeza nas minas de carvão e como pesticidas.

A obtenção de CCN pode ser realizada através de um beneficiamento por via seca ou húmida, consoante o destino final do produto. Quando é desejado um produto na faixa granulométrica de

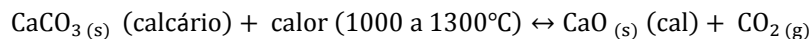
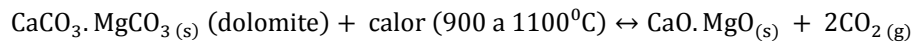
2-3 μm , o processo é realizado por via seca, uma vez que em granulometrias inferiores às referidas o material tem tendência a aglomerar, tornando difícil o manuseamento e a classificação. Por outro lado, quando se pretende obter um produto ultra fino, $<2\mu\text{m}$, ou quando o produto final é aplicado em forma de polpa, como na indústria das tintas, o processamento é efectuado por via húmida. O beneficiamento do CCN envolve as etapas de fragmentação, moagem, classificação granulométrica, moagem, flutuação e tratamento de superfície.

II. Calcários para a Indústria da Cal

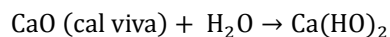
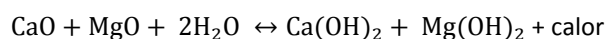
O calcário e, por efeito, a cal estão entre as substâncias naturais mais utilizadas na indústria. A cal é aplicada nos mais diversificados processos industriais para a aquisição de produtos que possuem um vasto leque de utilizações, como o tratamento de água para abastecimento público, indústria farmacêutica, química, agro-alimentar, construção civil e obras públicas, etc. Na realidade não existe nenhum outro produto tão versátil quanto a cal. As suas propriedades permitem-lhe exercer funções de neutralização, floculação, caustificação, aglutinação, lubrificação, absorção, entre outras.

A cal é o resultado da calcinação de rochas calcárias em fornos com temperaturas bastante elevadas, superiores a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Araújo, 2003). Como não há adição de outros compostos no processo produtivo da cal, os tipos produzidos de cal são relacionados ao minério que é usado na calcinação. É produzida a partir de calcários com elevado teor em carbonato de cálcio (teor mínimo de 97%), denominada de cal calcítica, ou de dolomite, cálcio e magnésio, em que o produto final é intitulado de cal dolomítica. O processo de calcinação de calcário para a produção de cal é uma reacção completamente endotérmica que compreende uma série de reacções químicas, função da temperatura e pressão de CO_2 .

No decorrer do processo de calcinação, o CO_2 libertado na interface deve transitar até à superfície extrínseca da cal, criando uma conseqüente redução de volume. Como limitação do processo de calcinação tem-se, então, a disseminação do gás para a superfície do calcário parcialmente calcinado, sendo a taxa de calcinação fortemente influenciada pela quantidade de impurezas existentes na rocha, pelas variações de densidade e imperfeições na rede cristalina (Velho, 2005). O rendimento numa calcinação de CaCO_3 (calcítico) é da ordem dos 56 %, sendo o rendimento do calcário dolomítico cerca de 53 %, valor este dependente da quantidade de MgO presente na rocha (Tomás, 2007). As equações 1 e 2 representam o processo de calcinação para o calcário calcítico e dolomítico, respectivamente.

Equação 1: Cal viva calcítica**Equação 2:** Cal viva dolomítica

Ao produto resultante da calcinação do carbonato de cálcio denomina-se Cal Viva e, esta reacção de calcinação, é quimicamente reversível o que a torna altamente instável. De modo a tornar essa reacção mais estável adiciona-se água, dando assim origem a uma cal mais estável, a Cal Hidratada, Ca(OH)_2 . Esta reacção de hidratação faz com que haja uma grande perda de calor e aumento de volume. Nesta reacção exotérmica, o valor de calor de hidratação é de 15,456 kcal/g mol de CaO (Velho, 2005).

Equação 3: Cal hidratada calcítica**Equação 4:** Cal hidratada dolomítica

Relativamente à qualidade do produto, conhecer a composição química e mineralógica da matéria-prima é fundamental, uma vez que determina a sua aplicação na indústria. Na cal viva, é imprescindível controlar os teores dos óxidos de cálcio e magnésio, assim como, a composição química e respectivos teores das impurezas existentes. São as impurezas que cedem tonalidades diferentes à cal, que geralmente é de cor branca. Na cal hidratada, deve ser controlada a reactividade da cal, uma vez que a boa ou má hidratação a que está sujeita influencia o volume e o aspecto final. A cal hidratada é intensamente utilizada na construção civil e obras públicas, nas argamassas de reboco e assentamento, nas pinturas, estabilização de solos de estradas, aeroportos, caminhos-de-ferro e parques de estacionamento e, também, no enriquecimento de misturas asfálticas.

Tabela 5 Principais propriedades da cal viva e da cal hidratada (Velho, 2005).

	Propriedades	A partir do Calcário	A partir da dolomite
Cal viva	Calor específico (38 °C kj/kg)	0,4	0,94
	Densidade específica	3,2 – 3,4	3,2 – 3,4
	Densidade volúmica	0,88 – 0,95	0,88 – 0,96
	Principais constituintes	CaO	CaO e MgO
Cal Hidratada	Calor específico (38 °C kj/kg)	0,62	0,62
	Densidade específica	2,3 – 2,4	2,7 – 2,9
	Densidade volúmica	0,4 – 0,56	0,4 – 0,56
	Principais constituintes	Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂ + MgO

A cal é um produto essencial na indústria, com uma formidável e quase interminável lista de aplicações. A cal é utilizada em processos industriais para a obtenção de produtos como nas indústrias farmacêutica, alimentícia e veterinária (rações para animais), nos sectores agrícolas, como correctivos agrícolas e reguladores de pH, como reagente no processo do sulfito, fabricação de papel e aço, fabricação de refractários, tijolos, sílica e cal, como neutralizador e estabilizador de solos e de resíduos das minas de carvão, entre outros. Através das suas propriedades é possível desempenhar várias funções relativamente ao processo aplicado, tal como está descrito na Tabela 6.

A Figura 12 apresenta as etapas de transformação do carbonato de cálcio em cal viva, através do processo de calcinação (descarbonatação), de alteração de cal viva para cal hidratada, através do processo de hidratação da cal, e a etapa de carbonatação da cal hidratada para obtenção de CCP.

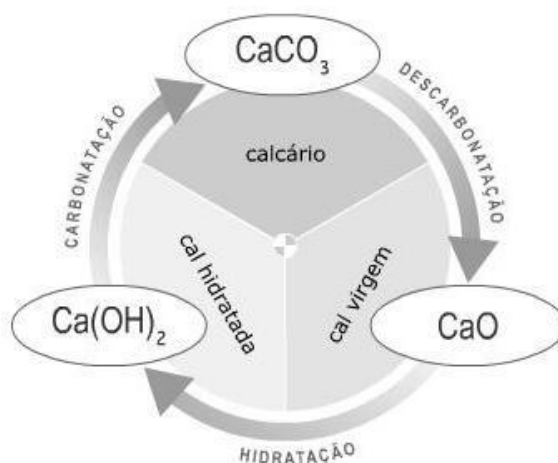


Figura 12 Ciclo da cal (ical.com.br, 2011).

Tabela 6 Utilizações na indústria relativamente à função da cal (adaptado de calcidrata, 2011).

Processos	Utilizações
Absorção	Branqueamento Remoção de SO ₂ + SO ₃ Processo de sulfito (fabricação de papel) Armazenamento de fruta
Aglomeracão	Argamassa de assentamento, Reboco e emboco, estuques Misturas betuminosas, materiais isolantes Misturas solo-cal Produtos com silicato de cal, Tijolo silico-cal Pelotização do minério-ferro
Causticação	Recuperação de soda cáustica Processo de sulfato e soda (fabricao de papel) Lavagens alcalinas
Desidratação	Secagem de ar, Borracha Solventes orgânicos e Álcool
Floculação	Flutuação de minérios, Pigmentos de tintas, Açúcar Tratamento de águas residuais, águas potáveis e de esgotos
Fluxo	Fornos de aço, Sintetização, Metais não ferrosos
Hidrolização	Produtos de celulose, Graxa lubrificante Compostos derivados de cloro, Curtumes
Lubrificação	Lama de sondagens Trefilação de arames
Matéria-Prima	Borracha, betão, alimentos, cianamida cálcica, tintas, carbureto de cálcio, insecticida, abrasivos e vidro
Neutralização	Ácido cítrico, Calagem e lacticínios Tratamento de águas e fertilizantes Resíduos de decapagem de metais, de explosivos, de cromo, de urânio, de corantes, de hidrocarbonetos
Solução	Tintas à base de caseína, Papelão, Gelatinas

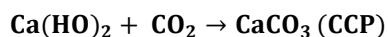
Carbonato de cálcio Precipitado, CCP

A cal é um produto intermediário no fabrico de Carbonato de Cálcio Precipitado, CCP. O Carbonato de Cálcio, pode surgir na forma de Carbonato de Cálcio Natural, CCN, ou pode ser produzido por reacções químicas, formando o CCP, uma versão sintética, excepcionalmente pura, que exhibe maior brilho e opacidade do que o CCN. A produção industrial do CCP pode ser

realizada por vários processos de sintetização e, de acordo com a European Calcium Carbonate Association (CCA – Europe), são identificados três métodos: método Solvay, Produção de Soda Cáustica e pelo processo de recarbonação, sendo este último tido como o mais frequente e o descrito nos pontos I, II e III. O método de produção de CCP possibilita melhor controlo ao nível das propriedades das partículas, dimensão, forma, superfície específica e pureza química (Velho *et al.*, 2010).

- I. Calcinação do calcário que produz o óxido de cálcio e dióxido de carbono, apresentado na Equação 1.
- II. Reacção de hidratação, na qual o óxido de cálcio é transformado em hidróxido de cálcio por adição controlada de água (Equação 3).
- III. A reacção de carbonatação, na qual o CO₂, puro ou não, é borbulhado através da solução de hidróxido de cálcio.

Equação 5: Carbonato de cálcio precipitado



As propriedades do CCP variam de acordo com as condições criadas na sua produção. O carbonato de cálcio existe em três formas cristalinas (calcite, aragonite e vaterite). Os átomos de carbono, cálcio e oxigénio podem-se organizar de três formas distintas, para formar três minerais de carbonato de cálcio diferentes. O arranjo mais comum para o CCP e o CCN é a forma hexagonal de calcite, esta é a forma mais estável às temperaturas e pressões ambientes, sendo possível a existência de diferentes formas de cristais de calcite. Menos comum é a aragonite, que tem uma estrutura cristalina em forma de agulha, mais discreta, ortorrômbica. Raros e comumente instáveis são os minerais de carbonato de cálcio vaterite, com forma esférica (Oliveira & Martins, 2009). Quando comparado com o CCN, o CCP apresenta um grau de pureza mais elevado, sendo os valores de sílica, chumbo e outros, tidos como impurezas, muito reduzidos. Também, a forma e a dimensão das partículas constituintes são distintas. O CCN apresenta forma irregular romboédrica e a dimensão das partículas é bastante díspar, existindo muitas partículas grandes e pequenas, quando comparado com um PCC do mesmo tamanho. Já a forma dos cristais do CCP dependem do produto final, a partícula formada é ditada pelo controlo do tempo de reacção, temperatura, agitação, pressão, taxa de adição de dióxido de carbono, e pós-cristalização de

processamento (Bessler & Rodrigues, 2008), sendo as partículas de CCP mais uniformes e regulares e de menor tamanho. Quando comparada a dimensão da maior partícula de cada um dos carbonatos de cálcio, o CCN ostenta uma partícula muito maior do que a existente no CCP, o que confere ao CCP maior resistência ao impacto em plásticos, uma vez que menor tamanho da maior partícula representa maior resistência (Souto, 2010). A distribuição mais uniforme das partículas do CCP também permite atingir um maior grau de absorção de óleos, vantajoso em determinadas aplicações. Estas diferenças podem ser observadas na imagem seguinte, onde é comparado um CCP e um CCN com o mesmo tamanho médio da partícula, 0,7 micrón.

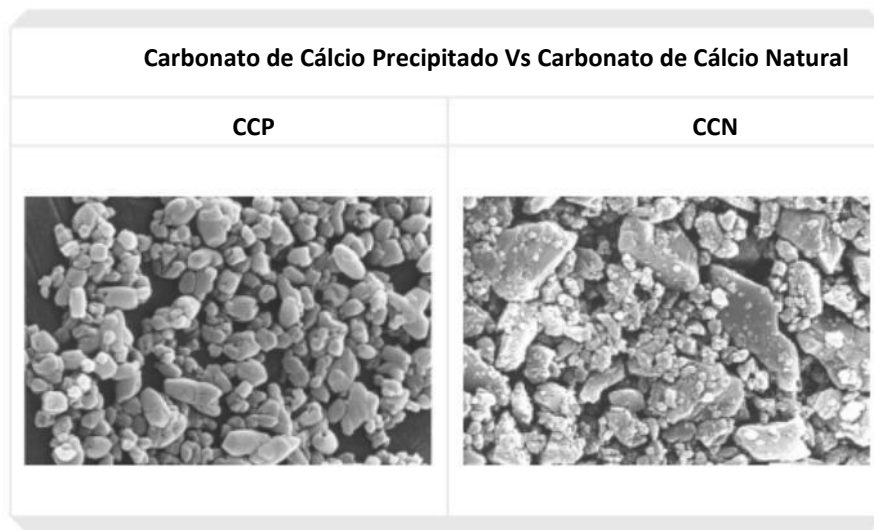


Figura 13 Comparação do tamanho das partículas de um CCP e um CCN (specialtyminerals, 2011).

O CCP apresenta como principais vantagens as propriedades físicas melhoradas, como a opacidade e a brancura, e a possibilidade de ser produzido em unidades satélite localizadas junto a fábricas de papel, onde o dióxido de carbono libertado no processo de fabrico de papel é aproveitado para alcançar a reacção de carbonatação necessária à produção de CCP (Kuzvart & Harben, 1997), criando assim uma simbiose economicamente rentável, uma vez que se elimina os custos de transporte do carbonato de cálcio, em forma de polpa, para a indústria do papel e há a possibilidade de mudar as especificações do produto consoante as necessidades do cliente (Carvalho & Almeida, 1997). As diferentes formas que o CCP pode compreender permitem que seja usado nas mais diversas indústrias. No processo de produção do CCP, os produtos podem ser elaborados com dimensões muito pequenas, com superfície específica elevada, absorções elevadas de óleo e/ou com massa de diferentes densidades (Klungness, 1999).

Tabela 7 Propriedades específicas do Carbonato de Cálcio Precipitado – CCP (Velho, 2005).

Propriedades	
Absorção de óleo (g/100g)	33
Densidade específica	2,65
Dureza	3,0
Humidade (%)	1,63
Principal dimensão das partículas (μm)	0,5
Superfície específica (m^2/g)	0,07
Principais constituintes	21

Controlando as variáveis do processo, um formulador pode apurar partículas com diferentes hábitos (acicular, escalenoédrico, esférico e piramidal) e aferir a curva granulométrica das partículas (Velho, 2005). As propriedades físicas que resultam dessa formulação, facultam à aplicação final o melhor desempenho. O CCP pode agir como um aditivo funcional em vedantes, adesivos, plásticos, borracha, tintas, papel, produtos farmacêuticos, suplementos nutricionais e muitas outras aplicações com elevado grau de exigência.

III. Calcários para a Indústria do Cimento

O cimento é um dos materiais de construção mais empregados na construção civil, por possuir um vasto leque de aplicações em diversas etapas da construção e, segundo Kuzvart (1997), o calcário constitui mais de 85% da matéria-prima para a produção de cimento “Portland”. Em Portugal, estima-se que o volume de produção anual de cimento “Portland” compreenda os 5 Mt, congregando cerca de 12 Mt de matéria-prima, sendo 80% calcário. Segundo Velho (2005), para a fabricação de 1 tonelada de cimento “Portland” são necessários 1300 kg de calcário, 330 kg de argila e 40 kg de gesso. O cimento pertence a classe dos materiais classificados como aglomerantes hidráulicos, o que significa que em contacto com a água, este tipo de material sofre uma transformação físico-química, convertendo-se num elemento sólido com grande resistência à compressão, à água e a sulfatos (ecivilnet.com, 2011).

Os silicatos de cálcio são os principais constituintes do cimento “Portland”. As matérias-primas para a sua produção devem possuir, para além do calcário, aluminatos e ferroaluminatos de cálcio e pequenas quantidades de óxido de cálcio, óxido de magnésio, sulfatos de sódio, potássio e cálcio e ainda traços de outros elementos, em proporções adequadas de dosagem. Um factor limitativo em muitos casos é a presença de magnésio. A quantidade permitida de óxido de magnésio (MgO) no cimento “Portland” é de 4%, logo as dolomites não devem ser utilizadas porque possuem teores superiores de magnésio, as impurezas como o ferro e o fósforo têm

limites máximos de 0,1 e 0,5 %, respectivamente (Kuzvart & Harben, 1997). O calcário proporciona o óxido de cálcio, a argila fornece a sílica, o óxido de alumínio e o óxido de ferro, já o gesso é adicionado ao clínquer (produto da reacção entre o calcário e a argila no forno), de forma a regular o tempo de presa do cimento (Tomás, 2007). Para a obtenção final do cimento com as características existentes no mercado, é adicionado ao clínquer matérias-primas como: o gesso, materiais carbonatados, pozolana (argila calcinada a aproximadamente 750°) e escórias de alto-forno. Quando misturado com água e outros materiais como areia, agregados, pó-de-pedra, cal e outros, o cimento redonda nos betões e argamassas utilizadas na construção de casas, edifícios, pontes, barragens, estradas, etc.

Tabela 8 Composição química de um calcário ($\geq 82\% \text{CaCO}_3$) para o fabrico de cimento (Sampaio & Almeida, 2008).

Óxidos	(%)	Óxidos	(%)
PPC*	37,35	MgO	1,19
SiO ₂	9,40	SO ₃	0,10
Al ₂ O ₃	1,37	K ₂ O	0,26
Fe ₂ O ₃	1,26	Na ₂ O	0,12
CaO	47,40		
*PCC = perda por calcinação			

3.2.1 Aplicações industriais do calcário

O calcário pode ter as mais variadíssimas aplicações em quase todos os mercados, quer seja utilizado como carbonato de cálcio natural, quer como cal viva ou hidratada ou como carbonato de cálcio precipitado para as indústrias mais exigentes, como as do papel e tintas.

Construção Civil e obras públicas

As indústrias da construção civil e obras públicas, assim como, a indústria do cimento são, em Portugal, o maior consumidor de calcário para fins industriais. Quando se fala em calcário aplicado a estas indústrias é oportuno subdividir os materiais de construção em dois grupos distintos. O primeiro, que abrange os materiais que são utilizados directamente como CCN, sem qualquer tratamento químico, passando apenas pelas etapas de fragmentação, moagem e classificação. O segundo é constituído pelos materiais que sofreram alterações químicas ao longo do seu processamento ou misturas com outros materiais, adquirindo novas formas, como a cal e o CCP. Como mineral natural, o carbonato de cálcio, encerra um leque vasto de características que

o tornam uma matéria-prima ideal para a utilização com agregados, asfalto, betões e betuminosos, telhados, telhas e tijolos, cal, entre outros. Um bom agregado calcário para construção deve possuir as seguintes características (Kuzvart & Harben, 1997):

- Resistência, dureza, robustez e elasticidade, principalmente relacionada com a densidade, porosidade e homogeneidade dos depósitos.
- Solidez química, com um conteúdo mínimo de minerais solúveis ou impurezas, como os sulfatos.
- Estar livre de poeiras e finos como argila, silte e solo.
- Porosidade, permeabilidade e absorção.
- Forma das partículas, deve ser a mais cúbica possível.
- Peso específico.

Nesta área, a cal tem um papel fundamental e indiscutível, com a existência de séculos de experiência. A cal, como aglomerante e constituinte do cimento, consegue estabilizar solos argilosos inadequados à construção de pavimentos. As argamassas à base de cal possuem bastantes vantagens para a construção. São duráveis, não abrem fendas, comportam os choques climáticos, oferecem maior resistência à propagação de sons, obtêm melhor trabalhabilidade e constituem um obstáculo à penetração da água.

No asfalto, o carbonato de cálcio actua como um modificador da areia, para melhorar a resistência mecânica da mistura. Melhora, também, a trabalhabilidade e fornece a coesão ao betume. Relativamente à sua utilização em telhados, sendo eles de betão ou com membranas de betume, são realizadas misturas de argamassas com areias e carbonato de cálcio, ambos com granulometrias muito finas, com o intuito de melhorar a densidade da matriz do betão (Tabela 9).

Tabela 9 Especificações industriais para construção civil e obras públicas (adaptado de Velho, 2005).

Construção Civil e Obras Públicas			
Cal para construção	CaO	CaO (cal magra)	
	87 e 97 %	< 85 %	
Cal para estradas	Critérios	Cal viva	Cal apagada
	Granulométricos:	0-2 mm; 90 % < 200µm e 50 % < 80 µm	90 % < 80 µm
	Químicos:	cal livre > 80 %	> 5 %
	Reactividade em água:	60°C em 25 mm	

Indústria Cerâmica

No mercado da cerâmica existem dois segmentos principais, os cerâmicos tradicionais, fabricados a partir de matérias-primas minerais naturais, e os cerâmicos técnicos ou avançados, formados por compostos simples. Como cerâmicos tradicionais surgem os tijolos, as telhas, os azulejos, os mosaicos e as porcelanas. O carbonato de cálcio compreende um dos dois componentes principais na massa cerâmica, contribuindo como uma fonte bastante económica de obtenção de óxido de cálcio. A adição de carbonato de cálcio reduz a expansão, por humidade, do produto final, quando a massa cerâmica contém caulino e quartzo (Sampaio & Almeida, 2008). O CaO actua como agente de fusão, a altas temperaturas (± 1000 °C), melhorando a resistência mecânica e química do corpo de vidro e reduzindo o seu encolhimento pelo fogo. À massa cerâmica é misturado o carbonato de cálcio, com vista à obtenção de um nível elevado de dilatação necessário ao melhoramento da relação entre a peça cerâmica e o vidro. Os produtos cerâmicos possuem propriedades eléctricas (utilizados como isoladores, condensadores e piezoeléctricos), mecânicas e térmicas. Os refractários, que se caracterizam por conseguirem altas resistências mecânicas a quente, alta densidade volúmica (2,1 e 3,3 g/cm³) e porosidade, podem ser classificados com ácidos, básicos e especiais. Os refractários básicos, que contêm, entre outros, teores elevados em CaO, são altamente resistentes ao ataque químico por fusões ácidas e de óxidos (Velho, 2005).

Indústria do Vidro

Na indústria do vidro, depois da areia rica em sílica e do carbonato de sódio, o calcário e as dolomites (que possuem maior resistência a altas temperaturas) representam a matéria-prima mais utilizada, com valores entre 8 e 13% de consumo (Velho, 2005). Mesmo o carbonato de sódio é produzido, em parte, a partir dos calcários. O carbonato de cálcio é utilizado como estabilizador, modifica a viscosidade e aumenta a durabilidade do vidro. Também as características físicas e químicas do vidro são melhoradas com o calcário, pois aumenta a resistência mecânica e o factor de insolubilidade do material acabado, reduzindo a tendência de quebra. O carbonato de cálcio deve possuir algumas propriedades específicas para a utilização nesta indústria. A composição química do carbonato é particularmente crítica, com um mínimo de 98,5 % de CaCO₃ (55,2 % CaO) e um máximo de 0,035 % de Fe₂O₃ (Kuzvart & Harben, 1997). O teor em ferro e a matéria orgânica merecem uma atenção especial, uma vez que fazem com que o vidro possua tonalidades diferentes e não desejadas para a indústria, são elementos corantes e devem estar ausentes. Por exemplo, um vidro com uma cor azul esverdeada é resultado da presença de ferro em quantidades superiores a 0,05 %, já a matéria orgânica, se for superior a 1,0 % promove uma coloração castanho-clara às embalagens de vidro. Elementos como o MnO, PbO,

P_2O_5 e SO_2 são considerados impurezas e não devem exceder os 0,1 % de quantidade individual do elemento. O calcário deve possuir baixos teores em ferro ($< 0,05\%$), características químicas consistentes e baixo teor em humidade ($\leq 2,0\%$) (Kuzvart & Harben, 1997), uma vez que esta pode criar problemas no manuseamento e nas propriedades de fluxo do material (durante a fornada) e modificar o conteúdo total de CaO. A distribuição dimensional das partículas comporta como dimensão máxima 1,7 mm e como dimensão mínima, os 0,075 mm (200 mesh). Dimensões inferiores a 200 mesh não são utilizadas, uma vez que criam problemas de empoeiramento. De modo a assegurar uma total homogeneidade entre a distribuição dimensional da areia siliciosa e do calcário, é necessário haver compatibilidade dimensional entre eles, desde a lotação em armazém até ao forno.

As dolomites também podem ser utilizadas como estabilizador para melhorar a resistência do vidro ao ataque natural ou químico.

Ambiente

Com o passar dos anos e com a deterioração do meio ambiente devido a uma sociedade intensamente industrializada, com a chuva ácida e os resíduos industriais tóxicos e perigosos a contribuir intensamente para o agravamento da situação, o carbonato de cálcio, como produto natural, está perfeitamente adaptado para a sua utilização em aplicações de protecção ambiental. Com o seu teor alcalino, o seu baixo custo e facilidade de manuseamento e trabalho, o $CaCO_3$ goza de características fundamentais para esta aplicação e funciona como um filtro natural de poluição, que não representa qualquer perigo para a saúde pública (Tomás, 2007).

Como combate à poluição das águas, sejam elas de rios, lagoas ou provenientes de chuvas ácidas, a cal é empregada para controlar o pH, neutralizar as chuvas ácidas, precipitar os fosfatos e nitratos, eliminar odores e imobilizar metais tóxicos. A cal hidratada é um produto inofensivo em qualquer técnica de depuração de águas. A dessulfurização de gases de combustão emitidos pelas centrais eléctricas, principalmente o gás sulfuroso, constitui um mercado em franca ascensão para a cal (Velho, 2005).

Agricultura e Agro-Alimentar

Tanto o calcário como a cal são considerados os fertilizantes por excelência para solos ácidos e argilosos. Os valores neutralizantes efectivos conseguem uma resposta praticamente instantânea nas culturas e colheitas, aumentando a produtividade dos campos. A calagem é uma prática que acarreta bastantes benefícios ao agricultor, uma vez que eleva o pH do solo, fornece Ca e Mg como nutrientes, diminui ou elimina os efeitos tóxicos do Al, Mn, e Fe, diminui a imobilização do fósforo, aumenta a eficiência dos fertilizantes e aumenta a actividade microbiana e libertação de

nutrientes, pela decomposição orgânica. Melhora também, as propriedades físicas do solo, proporcionando melhor aeração e circulação de água, favorecendo o desenvolvimento das raízes das plantas (Tomás, 2007). A taxa de aplicação de calcário no solo depende de vários factores, a mais frequente está compreendida entre 0,1 e 0,9 kg/m² de solo. Para a aplicação de calcário nos solos, os factores determinantes são a concentração de CaO e a distribuição granulométrica (Tabela 10). Portanto, para calcários mais puros, a concentração de CaO é maior e se apresentar granulometrias entre os 250 e os 140 µm (Sampaio & Almeida, 2008).

Tabela 10 Especificações industriais do calcário aplicado na agricultura (Adaptado de Velho, 2005).

Teores em CaO:	Calcários (45-55 %)	Cal viva (70 %)	Cal hidratada (50%)
Granulometria variada:	> 5mm; <5mm; <315µm		
Nota: rapidez de acção determinada pela solubilidade carbónica			

Para a indústria Agro-Alimentar, o calcário é consumido em importantes quantidades, desde fortificantes de farinha até à produção de pastilhas elásticas (a base para goma consome mais de 60 % de CaCO₃). Para a fabricação de açúcar, a cal é utilizada como clarificante e remove os compostos fosfatados e orgânicos, que constituem as impurezas contidas nos produtos de obtenção de açúcar. O calcário em pó é utilizado em confeitaria e fabrico de doces, mas em quantidades reduzidas, e no fabrico de arroz é empregado como antiglomerante.

O calcário calcítico puro e moído é utilizado como fonte de cálcio no suplemento alimentar de animais. A alimentação de diversos animais de criação é feita com carbonatos, sendo o teor médio de CaCO₃ em rações para gado de corte elaboradas de 1,1 a 1,2 % (Sampaio & Almeida, 2008), atingindo os 6% para as galinhas poedeiras (Velho, 2005). O CaCO₃ deve possuir baixo teor em sílica e granulometria especificada, 95% abaixo de 150 µm e 80% inferior a 74 µm (Sampaio & Almeida, 2008).

Indústria Farmacêutica

O cálcio é essencial para o desenvolvimento humano, especialmente durante a infância, terceira idade e durante a gravidez, uma vez que estes grupos têm necessidade de um maior consumo de cálcio. Sendo o carbonato de cálcio fonte de cerca de 40 % de cálcio, resulta num excelente elemento para a indústria farmacêutica.

Pode ser consumido em forma de comprimidos/cápsulas, em forma de pós, pastilhas elásticas (como as pastilhas de nicotina), inaladores nasais, suplementos, entre outros. Importantes quantidades de CaCO_3 são consumidas em pastilhas anti-ácidos, pois os carbonatos possuem boas propriedades de absorção e de neutralização de ácidos, sem desenvolver qualquer efeito secundário para o organismo. O carbonato de cálcio também pode ser utilizado como excipiente na produção de vários medicamentos. Para aplicação na indústria farmacêutica, são exigidas dimensões granulométricas muito pequenas e precisas.

O CaCO_3 é também utilizado na fabricação de dentífricos, como corante branco e abrasivo. Nesta indústria são exigidos elevados níveis de brancura e abrasividade conseguidos através de calcário de grande pureza e brancura.

Indústria Química

O carbonato de cálcio permite obter uma vasta gama de produtos químicos através da sua utilização como cal, CaO . Desde a produção de óxido de propileno, ao fabrico de carboneto de cálcio, da produção do hipoclorito de cálcio ao carbonato de sódio, entre outros, o calcário é uma matéria-prima imprescindível nesta indústria.

A cal tem a sua principal aplicação na produção de óxido de propileno, que constitui um produto base da indústria química (orgânica). Este é utilizado, posteriormente, como hidratante em medicamentos, cosméticos, alimentos, etc., como lubrificante, emulsionante e solvente. A cal transforma o cloreto de propileno em óxido, neutralizando simultaneamente o HCl (ácido clorídrico), como subproduto. Para o seu fabrico, a cal deve possuir teor em CaO superior a 97 % e de SiO_2 inferiores a 0,3%.

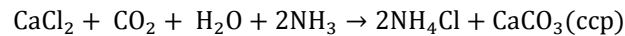
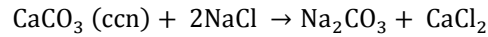
O carboneto de cálcio, popularmente denominado de carbureto de cálcio e muitas vezes apenas como "carbureto", é o composto químico com a fórmula CaC_2 . O processo de fabrico de carboneto de cálcio dá-se, industrialmente num forno eléctrico (a aproximadamente 2000 °C), com uma mistura de cal e carvão. A sua principal utilização industrial é na produção de acetileno.

Na produção de hipoclorito de cálcio, $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, comumente conhecido como cal clorada, a cal hidratada, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, desenvolve uma reacção química com o gás cloro, Cl_2 . É conhecido pela sua larga aplicação como desinfectante de águas, como no tratamento de piscinas, mas também constitui uma fonte de cloro para o branqueamento das fibras têxteis e da pasta de celulose. A cal utilizada para o seu fabrico deve deter valores de CaO superiores a 90%, menos de 0,3 % de Fe_2O_3 e valores de MgO e SiO_2 inferiores a 0,5%. A dimensão granulométrica das partículas de cal deve ser muito fina e de reactividade elevada.

O calcário também é aplicado no fabrico de carbonato de sódio, Na_2CO_3 , um "sal" branco e translúcido, usado principalmente na indústria do vidro, em sínteses químicas e em sabões e

detergentes. É produzido sinteticamente pelo Processo Solvay, incluindo o amoníaco, NH_3 , o cloreto de sódio, NaCl e o dióxido de carbono, CO_2 .

Equação 6: Processo Solvay

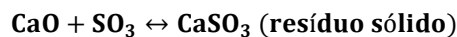


O calcário utilizado para o fabrico do carbonato de sódio deve possuir mais de 90% de carbonato de cálcio e menos que 2 e 3% em MgCO_3 e SiO_2 , respectivamente. Por sua vez, a cal deve deter teores em CaO maiores que 92%, em MgO menores que 1,75%, em SiO_2 inferiores a 2% e não deve possuir valores de Fe_2O_3 e Al_2O_3 maiores que 0,5%.

Indústria Metalúrgica

Nesta indústria, utiliza-se o óxido de cálcio, uma vez que este reage imediatamente com as impurezas, como p.e., as que contêm enxofre, tal como se pode observar na equação seguinte.

Equação 7: Reacção do Óxido de Cálcio com o Enxofre



Este tipo de reacções tem elevada relevância nos processos pirometalúrgicos de altas temperaturas, nos quais o CaO produzido pela decomposição do CaCO_3 reage com as impurezas ácidas. O calcário detém várias funções na indústria do aço, como: captar as impurezas da carga (Equação 7), diminuir a temperatura de fusão da carga e a viscosidade dos resíduos, facilitando o seu escoamento.

O calcário utilizado na indústria metalúrgica tem dupla funcionalidade: a de fundente e a de fluxo. Devem compreender mais de 49% de CaO e cerca de 2 a 4% de MgO e 2 a 5% de SiO_2 . A granulometria deve estar comprometida entre os 20 e os 49 mm, com perda ao fogo a rondar os 40% (Sampaio & Almeida, 2008).

Cargas (Fillers)

O pressuposto original de uma carga foi substituir um elemento muito mais caro, como o dióxido de titânio nas tintas, os polímeros nos plásticos e borracha, a polpa de celulose no papel, por um conjunto de matérias-primas mais baratas. A principal função de uma carga tem vindo a evoluir

para a chamada carga funcional, ou seja, a sua função pode ser adicionar cor, resistência, opacidade ou até aumentar a condutividade eléctrica ou a resistência ao calor de um determinado produto. Com as especificações físicas e químicas exigidas pelas indústrias consumidoras, cada vez mais exigentes, os preços das cargas tem aumentado consideravelmente. No mercado das cargas, o carbonato de cálcio compete com outros minerais, como o caulino, talco, micas, sienito nefelínico e wollastonite.

Quando se selecciona um carbonato de cálcio como carga, há importantes propriedades a ter em conta, como (Kuzvart & Harben, 1997):

- O elevado grau de pureza;
- A brancura e elevada reflectividade;
- O tamanho das partículas e a sua distribuição granulométrica;
- As características plásticas e reológicas;
- As características de absorção relativamente aos óleos, tintas e pigmentos;
- A inércia química;
- A densidade específica e densidade.

Quanto mais exigentes forem as especificações mais elevado é o preço da carga, obviamente. Uma categoria básica e fundamental na aplicação de cargas para determinados fins é a granulometria das partículas, tal como se pode observar na Tabela 11.

Tabela 11 Dimensão granulométrica das partículas para aplicações como *filler* (Kuzvart & Harben, 1997).

Granulometrias	Média	Superior	Aplicações
Bulk			
grosseiro	22 – 40	420	Cimento, massa asfáltica
médio	12 – 22	100	Massa de vidraceiro, vedantes, borracha
Fino			
fino	3 – 10	44	Papel, tinta, plásticos, borracha
Ultra-fino	0,7 – 2	10	Papel, tinta, plásticos

O carbonato de cálcio, como carga, é utilizado mais intensamente na indústria dos plásticos, papel e tintas onde são requeridas determinadas propriedades, como o baixo custo da matéria-prima, a pureza química, boa distribuição das partículas, elevada brancura e baixa abrasividade, elevada resistência, suavidade e ser de fácil mistura.

Indústria do Plástico e Borracha

O carbonato de cálcio entrou na indústria dos plásticos com o objectivo de reduzir a utilização dos polímeros, uma vez que sendo um produto natural, o custo de utilização era mais reduzido e é considerado um produto “amigo do ambiente”, requisito cada vez mais essencial para a indústria. O CaCO_3 pode ser utilizado nesta indústria numa vasta gama de aplicações, passando pelos filmes de polietileno, as folhas e as fibras de polipropileno, produção de PVC (policloreto de vinila) rígido (tubos e perfis) ou flexível (cabos, pisos sintéticos, revestimento de paredes, lonas, plastinois, couro sintético). O principal objectivo da utilização do calcário é reduzir os custos de formulação dos produtos plásticos, mas também aumentar as suas propriedades mecânicas ou adaptar a viscosidade. O CaCO_3 , com granulometria fina, vai influenciar a qualidade da superfície dos plásticos, as suas propriedades tácteis, a resistência ao envelhecimento e vai influenciar determinantemente o processamento.

As vantagens da utilização do carbonato de cálcio na indústria dos plásticos, passam por (Oliveira & Martins, 2009):

- ✓ Proporcionar aos compostos de PVC dureza, propriedades de tensão, textura e brilho superficial, através de dosagem e distribuições granulométricas apropriadas;
- ✓ Controlar a viscosidade e o coeficiente de expansão térmica do plástico na moldagem de placas;
- ✓ Ministras resistência ao polímero de forma e reduzir o custo do produto acabado;
- ✓ Beneficiar a fabricação de poliéster, saturado com 40% de carbonato de cálcio, utilizado com sucesso na indústria automóvel, possibilitando a aquisição de produtos competitivos com o aço e alumínio.

O carbonato de cálcio ultra fino, $<1,5 \mu\text{m}$, é utilizado na produção de fraldas, filmes, materiais de construção, produtos para indústria automóvel, sacos para o lixo, embalagens para alimentos, garrafas sintéticas, papeis, móveis, entre outros, e a sua adição, na ordem dos 15 a 30 % do peso, enaltece as propriedades físicas dos produtos permitindo aumentar o rendimento, uma vez que a condutividade térmica deste CaCO_3 , é cinco vezes superior à do polietileno ou polipropileno (Sampaio & Almeida, 2008).

Na indústria da borracha e resinas, a aplicação de carbonato de cálcio pode originar soluções de baixo custo que facultam o aumento das percentagens de cargas, sem prejuízo no processamento e propriedades finais dos produtos. Cerca de 2,5 milhões de toneladas de cargas minerais são consumidos anualmente por esta indústria, com o carbonato de cálcio a representar cerca de 8% desse valor. Este pode ser utilizado na sua forma natural calcítica, CCN, ou na forma precipitada, CCP. O CCN, apresenta partículas mais grosseiras, de dimensões que podem variar entre os

0,7mm e os 5mm, já o CCP, apresenta uma dimensão média das partículas inferior a 40µm. O CaCO₃ melhora as propriedades mecânicas e ópticas dos produtos, e tal como nos plásticos, é utilizado para controlar a viscosidade, o encolhimento e o coeficiente de dilatação térmica. A Tabela 12 apresenta especificações industriais para aplicação do CaCO₃ na indústria dos plásticos e da borracha.

Tabela 12 Especificações industriais para a indústria dos plásticos e borracha.

Indústria de plásticos e Borracha	
Alcalinidade	Na ₂ CO ₃ < 0,03 %
Matéria volátil	< 0,5 %
Insolúveis	< 1,5 %
Massa volúmica aparente	1 – 1,2 g/cm ³
Granulometria	0,01 % > 80 µm e 0,5% > 50 µm

Indústria do Papel

A aplicação do carbonato de cálcio na indústria do papel estava limitada pela sua instabilidade nas condições de fabrico em meio ácido. Entretanto, a mudança do processo de fabricação do papel, de ácido para alcalino, abriu a porta à utilização de carbonatos de cálcio no seu fabrico (Carvalho & Almeida, 1997; Velho *et al.* 2010).

O carbonato de cálcio começou a conquistar o mercado que pertencia maioritariamente ao caulino, permitindo a sua utilização como carga e revestimento, no processo de produção de papel. A utilização de carbonato de cálcio também contribui para a redução de custos com a produção, tendo em conta que as máquinas de papel podem operar com velocidades maiores e o papel acabado seca mais rápido, economizando-se assim energia. A aplicação de carga mineral tem, também, como objectivo aprimorar a estrutura e a constituição da folha de papel, incorporando-se na massa, preenchendo os seus espaços vazios. Melhora a opacidade, a lisura da superfície do papel, a inércia das folhas e o seu grau de brancura, em contrapartida, diminui o índice de mão, as características mecânicas, como a resistência à ruptura, ao rebentamento e rasgamento, assim como a sua permeabilidade aos gases. A melhoria e uniformidade da superfície do papel, fornecida pela aplicação da carga mineral, regista um aumento da gramagem mais significativo do que da densidade (Velho, 2005).

O carbonato de cálcio utilizado nesta indústria pode ser de origem natural, CCN, que representa o carbonato de cálcio apenas moído, sem alteração química, ou precipitado, CCP, que é obtido

através da hidratação da cal (Tabela 13). O CCN apresenta partículas de maior tamanho e distribuição granulométrica mais grossa que o CCP, numa granulometria que varia entre 0,5 a 4 μm , com a maior parte das partículas a apresentar dimensões entre 1-2 μm . As propriedades apresentadas pelo CCN, que permitem a sua utilização no fabrico de papel, são: a fácil dispersão, superfície hidrofílica, maior grau de brancura, apresenta baixos índices de dureza, abrasão e viscosidade, alto cisalhamento e boa opacidade. É utilizado como carga no papel para melhorar o grau de brancura e a receptividade da tinta.

O CCP é obtido através de um processo de carbonatação da cal hidratada ou leite de cal que se produziu originalmente a partir da hidratação do CaO. Apesar da rocha calcária que lhe deu origem não necessitar de apresentar elevado grau de brancura, deve exibir uma boa pureza química, de forma a não comprometer a brancura do CCP com impurezas, como o ferro e manganês. O CCP é, então, utilizado na pasta de papel, para cauticizar o carbonato de sódio em hidróxido de sódio, que será posteriormente reutilizado na deslinhificação da fibra da madeira (Velho, 2005). Este tipo de carbonato de cálcio tem como principal vantagem a possibilidade de ser produzido em unidades satélite, junto das papeleiras, podendo alterar as especificações dos produtos de acordo com as necessidades dos clientes. Também apresenta melhores propriedades físicas, como brancura e opacidade, o que permite que sejam utilizadas menores quantidades como carga, comparativamente à utilização de CCN (Carvalho & Almeida, 1997).

Tabela 13 Propriedades físicas dos dois tipos de carbonato de cálcio, utilizados na indústria de papel (Skillen, 1995).

Propriedades	CCN		CCP	
	Fino	Ultra fino	Calcite	Aragonite
Peso específico (g/cm^3)	2,71	2,71	2,71	2,93
Dureza (mohs)	3,0	3,0	3,0	3,5
Temperatura de Decomposição ($^{\circ}\text{C}$)	800 - 900	800 - 900	800 - 900	800 - 900
Abrasão (mg)	25	10	5	8
Brancura (%)	93,5	94,5	96,5	97,5
Absorção de óleo ($\text{cm}^3/100\text{g}$)	13	23	30	55
Área superficial (m^2/g)	3,2	9,6	6,8	8,5

O processo de revestimento tem como fundamento uniformizar a superfície do papel, o que garante melhores resultados na impressão. O carbonato de cálcio melhora, então, a qualidade da superfície do papel e cartão elevando a qualidade de impressão. Como revestimento, é mais utilizado o CCN do que o CCP, porque este apresenta maior viscosidade o que provoca problemas de retenção e secagem, quando baixas concentrações de sólidos são utilizados. Neste processo, também o caulino apresenta vantagem em relação aos calcários, uma vez que as suas partículas possuem formas lamelares, que se orientam “sobre o papel base, segundo um plano xy” (Velho *et al.*, 2010) o que garante um bom empacotamento originando um papel pouco rugoso, aumentando o brilho. Estudos sobre a modificação da estrutura cristalina do CCP estão a ser realizados com vista à sua utilização em grande escala, como revestimento.

Indústria das Tintas e Revestimentos

Esta indústria constitui o terceiro sector mais importante relativamente à utilização de calcário como carga (Velho, 2005). O carbonato de cálcio tem um importante papel na composição das tintas como carga e extensor. Nesta indústria, a granulometria tem um papel determinante, sendo exigidas dimensões granulométricas muito finas, que decorre da necessidade de se formar leitões muito finos sobre a superfície pintada, afectando a opacidade dos revestimentos. O carbonato de cálcio fornece um vasto leque de propriedades que enaltece a indústria das tintas e revestimentos, sendo elas:

- Alta luminosidade (brilho);
- Dispersabilidade;
- Baixa absorção de óleo (varia entre os 10 e os 22g/100g);
- Baixa abrasividade;
- Baixo conteúdo de electrólitos;
- Efeito estabilizador de pH;
- Melhora as propriedades de anti-corrosão e reológicas.

As cargas mais brancas, são as mais pretendidas, porque para além de possuírem tonalidades mais uniformes, proporcionam uma economia de TiO_2 , o que promove uma redução no valor final da tinta. A tinta baseia-se em três componentes principais: as resinas, os solventes e os pigmentos. As resinas suportam cerca de 50% do conteúdo da tinta, o solvente cerca de 25% da composição e os pigmentos e a carga, ou seja, os produtos minerais como o carbonato de cálcio, compreendem cerca de 25% da produção de tinta (Sampaio & Almeida, 2008). Estes concedem propriedades, tais como: opacidade, brancura, durabilidade, para além de apresentarem baixo

custo. A tinta pode ser para fins decorativos ou industriais, sendo as decorativas as que abrangem uma maior cota de mercado (Tabela 14).

Para a indústria das tintas, as especificações exigidas englobam um grau de pureza superior a 98% e classes granulométricas compreendidas entre 125 e 2 μm . Para utilizações em que as especificações não são tão rigorosas, como a massa de vidraceiro, o grau de brancura pode ter valores inferiores aos 98%. A utilização de CCN como reboco e enchimento de juntas é quase ideal, pois oferece boa trabalhabilidade e melhora as propriedades de aplicação dos rebocos. Também melhora a dureza e as suas propriedades mecânicas. Os rebocos possuem cerca de 80% de CCN na sua composição.

Tabela 14 Conteúdos de carbonato de cálcio relativamente à aplicação da tinta e revestimento (Adaptado de Omya.com, 2011).

Tipos	Aplicação	Conteúdo de Carbonato de cálcio
Tinta Decorativa	Tintas de emulsão de interiores	>60%
	Tintas de emulsão de exteriores	>50%
	Esmaltes	>15%
Revestimentos Industriais	Revestimento em pó	5 – 20%
	Revestimento industrial	5 – 20%
	Tintas para pinturas de estradas	30 – 50%
	Primários	5 – 20%
	“ink”	>15%

Vedantes e colas

O carbonato de cálcio é uma das cargas minerais mais utilizadas nestes sectores. O CCN é aplicado como extensor, tendo como principais relevâncias o baixo custo da matéria-prima, a brancura associada e a disponibilidade, sendo utilizado para cimentos cola. As suas partículas dispersam-se facilmente na água, possuem baixa absorção ao óleo, originam suspensões ligeiramente alcalinas, resistem a processos de meteorização e evitam a proliferação de fungos. O CCP e o CCPC (revestido quimicamente), como carga mineral, possuem propriedades reforçadoras e de controlo reológico. É intensamente utilizado em vedantes à base de silicone, melhorando a capacidade de

revestir, como se fosse uma tinta. Estas cargas melhoram igualmente as propriedades mecânicas e a resistência à flacidez dos vedantes. O CCP deve possuir um teor em humidade muito baixo, na ordem dos 0,5%, dimensão máxima das partículas de cerca de 0,07mm e índice de refração de 1,63. A Tabela 15 apresenta os graus de qualidade dos carbonatos de cálcio, CCN e CCP, quando utilizados como vedantes e colas.

Tabela 15 Graus de qualidade dos carbonatos de cálcio (adaptado de Velho, 2005).

Propriedades	CCN			CCP		
	Grossoiro	Médio	Fino	Escalenoédrico	Médio	Fino
Dimensão média das partículas (μm)	7 - 9	5 - 6	3 - 1	2	0,6	0,07
Superfície específica (m^2/g)	1,6	2,8	3,7	9	7	19
Absorção de óleo ($\text{g}/100\text{g}$)	8 - 10	10 - 15	15 - 20	50	25	30
Grau de brancura	93 - 94	95 - 96	96 - 97	96	98	98

A Tabela 16 manifesta as quantidades de CCN e CCP, em percentagens, utilizadas na aplicação como carga mineral nas colas e vedantes.

Tabela 16 Conteúdo dos carbonatos de cálcio como carga mineral nas colas e vedantes (Adaptado Omya.com, 2011).

	CCN	CCP
Colas	5 - 65 %	10 - 35 %
Vedantes	30 - 60 %	10 - 50 %

3.3 Importância Económica

O calcário, como foi anteriormente referido, é uma rocha distribuída por todo o mundo, associada às mais diversas aplicações industriais. Segundo o EU-Critical Minerals Report, (2010), cerca de dois terços do consumo mundial de cal é produzido pela China, onde também é consumida. Na Europa dos 27, os maiores produtores de cal são a Alemanha, França, Polónia, Itália, Espanha e Bélgica, sendo apenas quatro, os estados membros que não são produtores de cal (Chipre, Malta, Luxemburgo e Holanda).

Na Tabela 17 estão representadas as quantidades de cal produzida, como produto final após a calcinação do calcário e dolomite.

Tabela 17 Produção mundial de Cal (cal viva, cal hidratada e dolomite calcinada), nos anos 2008 e 2009
(Group, 2010).

Países	2008		2009	
	(toneladas)	(%)	(toneladas)	(%)
USA	19.900.000	6,7	15.000.000	5,3
Áustria	2.000.000	0,7	1.700.000	0,6
Bélgica	2.200.000	0,7	1.800.000	0,6
Brasil	7.400.000	2,5	6.000.000	2,1
Canadá	2.070.000	0,7	1.500.000	0,5
China	180.000.000	60,8	190.000.000	67,0
França	4.000.000	1,4	3.000.000	1,1
Alemanha	7.000.000	2,4	5.600.000	2,0
Irão	2.700.000	0,9	2.200.000	0,8
Itália	6.000.000	2	5.000.000	1,8
Japão	9.500.000	3,2	8.000.000	2,8
México	6.500.000	2,2	5.000.000	1,8
Polónia	1.900.000	0,6	1.600.000	0,6
Rússia	8.200.000	2,8	7.000.000	2,5
África do Sul	1.590.000	0,5	1.300.000	0,5
Turquia	3.600.000	1,2	3.000.000	1,1
UK	2.000.000	0,7	1.800.000	0,6
Vietname	2.200.000	0,7	2.000.000	0,7
Outros	27.200.000	9,2	22.000.000	7,8
Total	295.960.000		283.500.000	

A relação com a matéria-prima que lhe deu origem é de três vezes o valor indicado, logo o total de calcário explorado foi de aproximadamente *900.000 quilotoneladas*.

Actualmente, a intensidade do comércio da cal é relativamente insignificante, ao nível das importações de matérias-primas na UE, uma vez que estas estão limitadas pelo custo de transporte e não conseguem competir com a ausência de restrições nas áreas como o Norte de África, Médio Oriente e com os países da antiga União Soviética. Cerca de 7% do consumo mundial de cal foi produzido na UE, em 2009, e importa aproximadamente 2% do total do abastecimento de cal da UE. Hoje em dia, os maiores importadores mundiais de cal são a Croácia, Índia e a Noruega com valores que rondam as *150.000 toneladas*.

O consumo de calcário e cal apresentou-se bastante estável na última década, até à instauração da crise económica que a Europa tem vindo a enfrentar. O decréscimo dos mercados, como o do aço, tem sido compensado com novas aplicações do calcário e cal para indústrias como a do papel, o tratamento de solos e a protecção ambiental (Group, 2010). A importância da aplicação do calcário, como elemento numa determinada indústria, é dada tanto pela sua composição química como pela melhor relação custo/características físicas que ele possa apresentar. O

mercado alvo para a produção de cal e dolomite, na EU, é a indústria metalúrgica, devido à criação de grandes empresas globais que controlam a maior parte da capacidade produtiva na Europa. Outro grande nicho de mercado é a indústria cimenteira e as centrais eléctricas ou incineradoras, que também se encontram bastante integradas na Europa. No Gráfico 1, estão representadas as principais aplicações dos calcários.

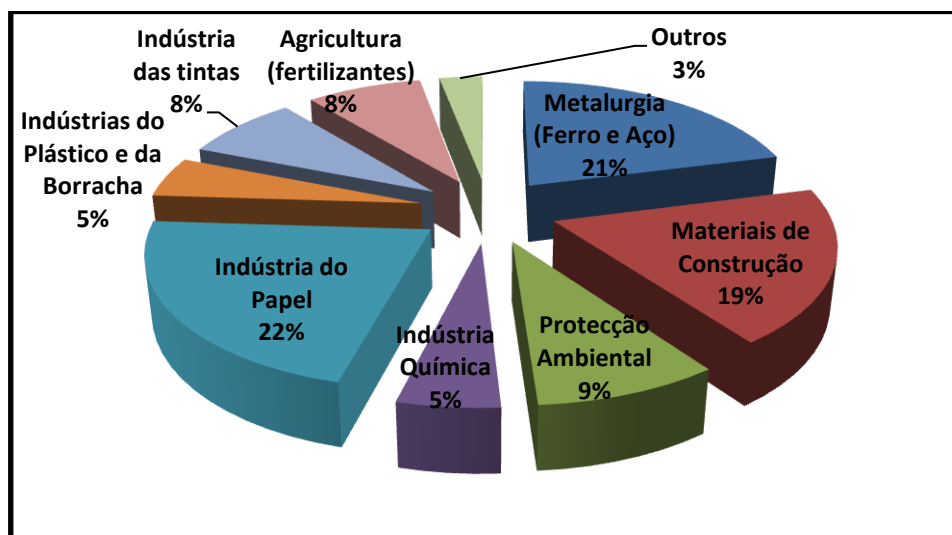


Gráfico 1 Principais aplicações do calcário (Group, 2010).

Em Portugal, as rochas e minerais industriais, representam um sector económico de grande relevância, uma vez que envolve importantes volumes produzidos e processados e abrange um elevado número de trabalhadores. Com vista a atingir níveis de produção e qualidade elevados e aumentar a competitividade nos mercados, esta actividade industrial tem vindo a ser progressivamente dinamizada e modernizada. A actividade neste sector compreende dois ramos, o das rochas e o dos minerais. O calcário está, obviamente, inserido no ramo das rochas podendo este subdividir-se em rochas ornamentais e industriais. Como foi anteriormente referido, o objectivo deste trabalho passa pela descrição do calcário como rocha industrial, logo será dado mais ênfase a esse ramo da indústria, mas é importante salientar que a produção de calcário é cerca de 525 mil toneladas, o que representa 25% do valor global de produção de rochas ornamentais, que ronda os 2,9 milhões de toneladas. Aos resíduos que não interessam à indústria das rochas ornamentais, por não possuírem as dimensões pretendidas ou por apresentarem imperfeições incompatíveis com o produto final, são utilizados como rochas industriais para a produção de agregados para a construção, pavimentos de rodovias ou produção de cubos para estradas e passeios, produção de cal, cargas, alimentação animal, correctivos agrícolas, entre outros.

A exploração de calcário contém vários fins, dos quais se destacam as indústrias da construção civil e obras públicas, do cimento, química, vidro e cerâmica, sendo as duas primeiras indústrias as que possuem maior relevo por consumirem cerca de 97% do calcário explorado. No território nacional, existe um vasto leque de pedreiras de calcário exploradas exclusivamente com vista à aplicação industrial desta rocha. Os principais centros de produção estão localizados nos arredores de Coimbra, como a zona estudada de Condeixa-a-nova (Maciço do Sicó), o Maciço Calcário Estremenho, Alenquer e nos arredores de Lisboa, Serra da Arrábida e Loulé, possuindo uma considerável produção anual que ronda os 36 milhões de toneladas (Martins, 2010).

A produção de rochas industriais, sofreu no período de 2001 a 2009 um decréscimo expressivo, quer em volume quer em valor, alcançando em 2007 o valor mais baixo dos últimos anos, 92.186.993 toneladas. O Gráfico 2 apresenta os valores da produção anual de rochas industriais, elaborado com base nos Boletins de Minas publicados no período de 2001 a 2010. Este sector de actividade encontra-se fortemente dependente do sector da construção civil e obras públicas, que segundo os dados da AECOPS (Associação de Empresas de Construção e Obras Públicas) atravessa a pior recessão dos últimos 20 anos, uma vez que produzindo bens duradouros, estas empresas são as primeiras a ser afectadas pela redução de procura e pela forte redução no investimento em obras públicas. Em 2005, 50% do volume global da produção de rochas industriais estava representado pelo calcário para construção (37%) e pelo calcário margoso (13%).

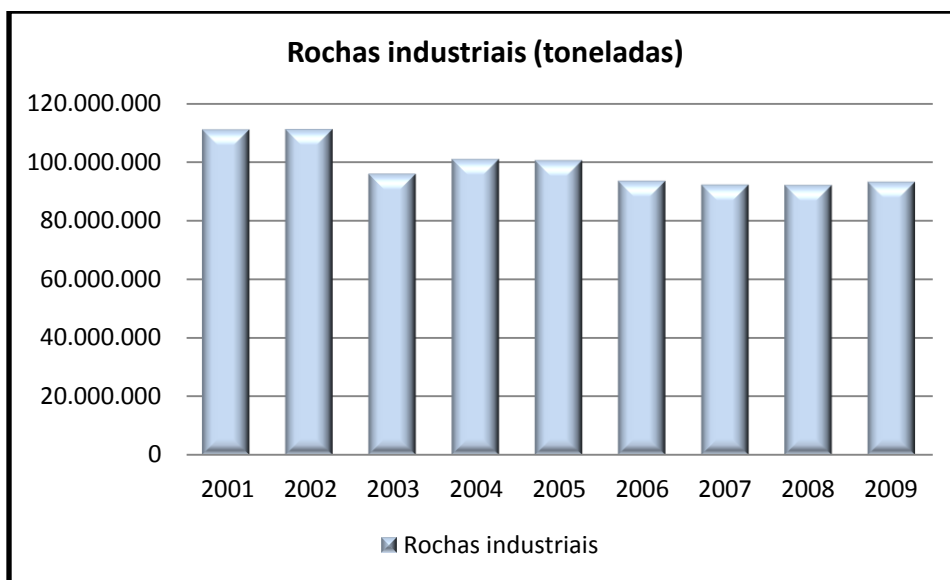


Gráfico 2 Produção de rochas industriais nos anos 2001 até 2009.

Por sua vez, a produção de calcário, gesso e cré apresentou o maior decréscimo de valores no ano de 2003, acompanhando a tendência declinante que desde 2002 se verificou no sector da construção (particularmente no segmento da construção habitacional) seguido de um acréscimo

nos anos subsequentes, demarcado por uma grande instabilidade (Gráfico 3, elaborado com base nos Boletins de Minas publicados no período de 2001 a 2010). Em 2009, foram produzidas 14,5 milhões de toneladas de calcário, gesso e cré, correspondente a um valor de vendas que ronda os 37 milhões de euros. A totalidade do calcário produzido, que inclui calcário para a construção civil e obras públicas, calcário para cimento e calcário para outras indústrias, atingiu os 45 milhões de toneladas, nesse mesmo ano. A produção de minerais de construção, nos anos de 2008 e 2009, sofreram variações médias na ordem dos -8,3%, em volume de produção, e -3,1%, em valor de vendas. No subsector da pedra britada e calcária foram produzidos em 2008 e 2009, respectivamente, cerca de 32 milhões e 29 milhões de toneladas. No que corresponde ao subsector dos minerais para cimento e cal, a produção atingiu os 12,6 milhões de toneladas para o cimento e as 420 mil toneladas para a cal (valores provisórios apresentados pelo DGEG – Estatística de Recursos Geológicos).

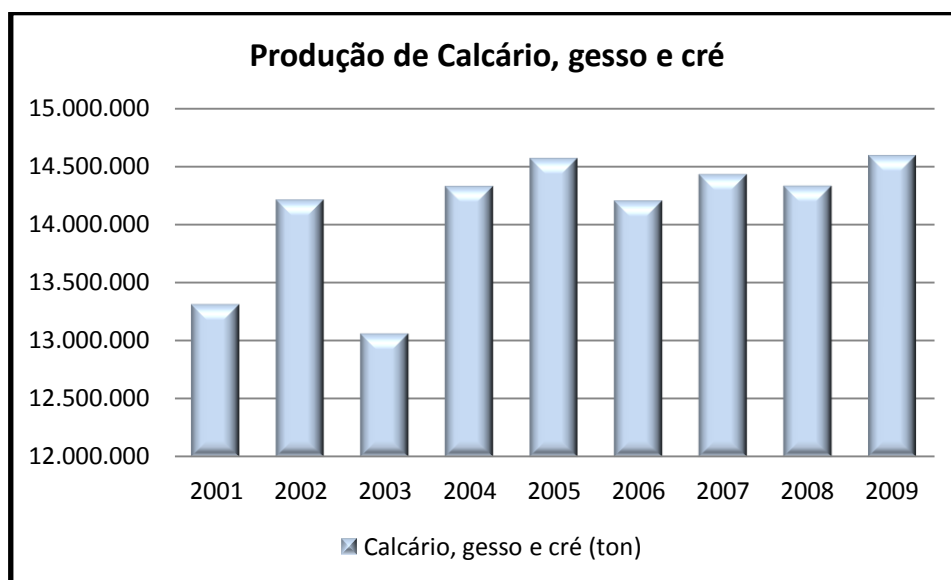


Gráfico 3 Produção de Calcário, gesso e cré de 2001 até 2009 .

A produção de agregados calcários apresentou valores bastante oscilantes entre os anos 2000 e 2007, verificando-se em 2001 a maior quantidade de agregados calcários produzidos, cerca de 41 milhões de toneladas, e em 2006 a menor quantidade com cerca de 33,9 milhões de toneladas de agregados calcários (Gráfico 4).

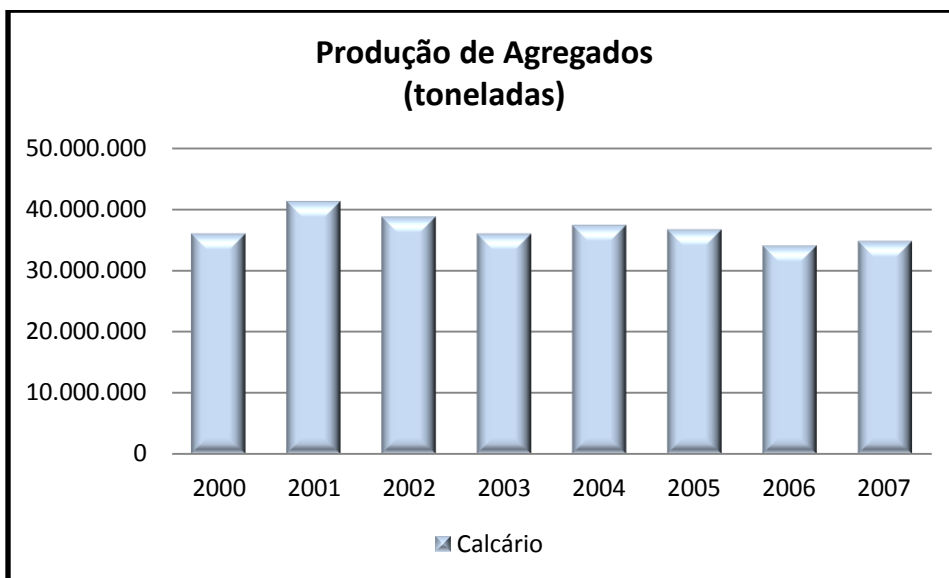


Gráfico 4 Produção de agregados de calcário (DGEG, 2008).

O calcário e marga para cimento apresentaram valores na ordem dos 11/12 milhões de toneladas por ano, de 2000 a 2007, atingindo em 2004 o maior valor produzido com 12.468.754 toneladas. A produção de calcário e marga para cal só apresentou valores significativos a partir do ano 2002, alcançando em 2005 o valor mais elevado, com produções na ordem das 800 mil toneladas (Gráfico 5). A produção de agregados de calcário dolomítico apresentou, entre os anos 2000 e 2007, valores de produção com expressão significativa, na ordem dos 1/2 milhões de toneladas por ano.

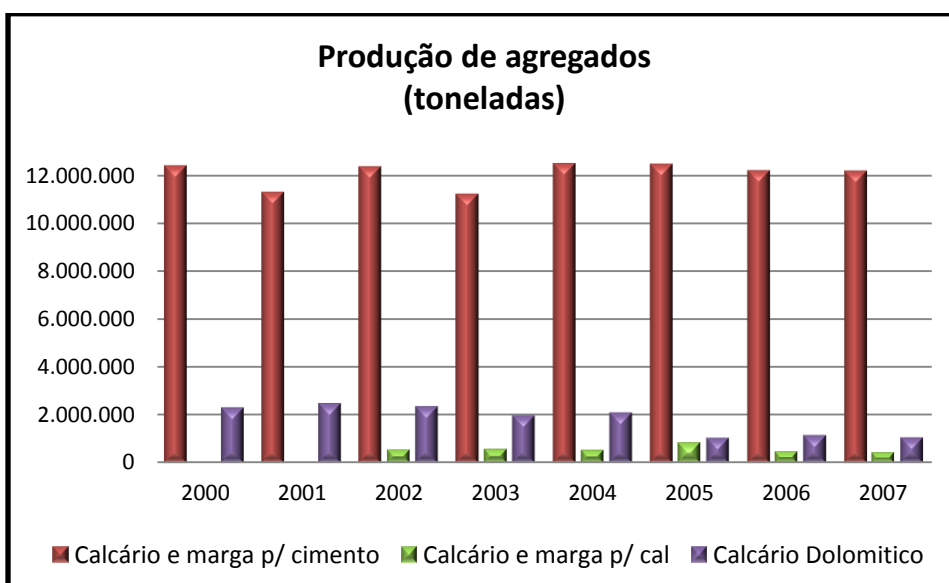


Gráfico 5 Produção de agregados de calcário e marga para cimento e cal e calcário dolomítico (DGEG, 2008).

Comparativamente às exportações e importações da matéria-prima, em 2009, o valor das exportações apresentaram um decréscimo de 24%, relativo ao período homólogo anterior, que tinha anunciado o maior valor exportado desde 2001. O Gráfico 6 apresenta as quantidades de calcário, gesso e cré exportados nos últimos 9 anos, elaborado com base nos Boletins de Minas publicados no período de 2001 a 2010. Os países de destino da matéria-prima são a China, a Arábia Saudita e os Estados Unidos.

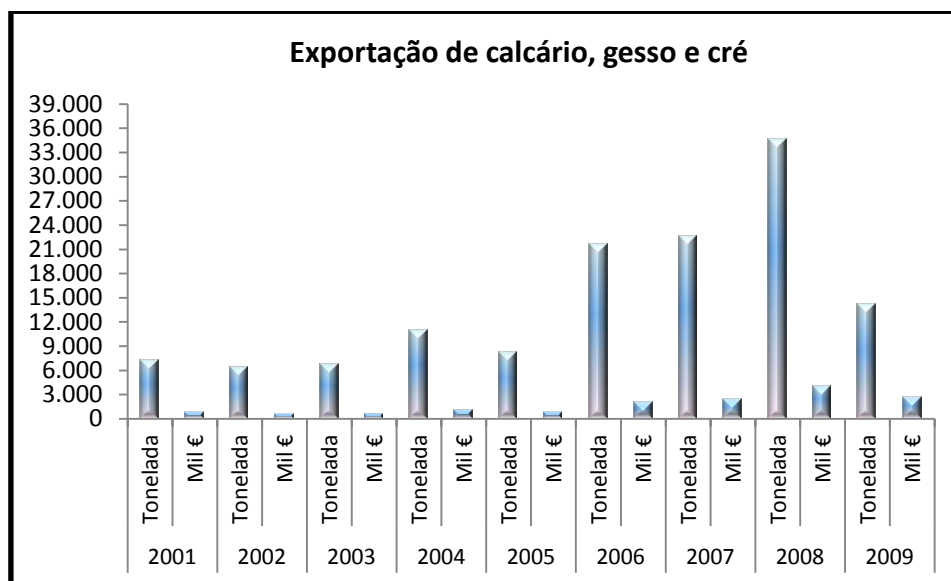


Gráfico 6 Exportação de calcário, gesso e cré referentes aos anos de 2001 até 2009

Em 2009, as importações diminuíram em todos os produtos, verificando-se uma variação de volume de importações, relativamente ao ano anterior, de - 15,4 % e uma diminuição de 21 % na variação do valor do material importado. No ano de 2007, foram importadas cerca de 333 mil toneladas de calcário, gesso e cré. No Gráfico 7, elaborado com base nos Boletins de Minas publicados no período de 2001 a 2010, podem ser observadas as variações relativas aos produtos importados de 2001 até 2009. Espanha, Turquia e Egipto são os países de origem com maior representatividade na entrada de calcário, em território nacional.

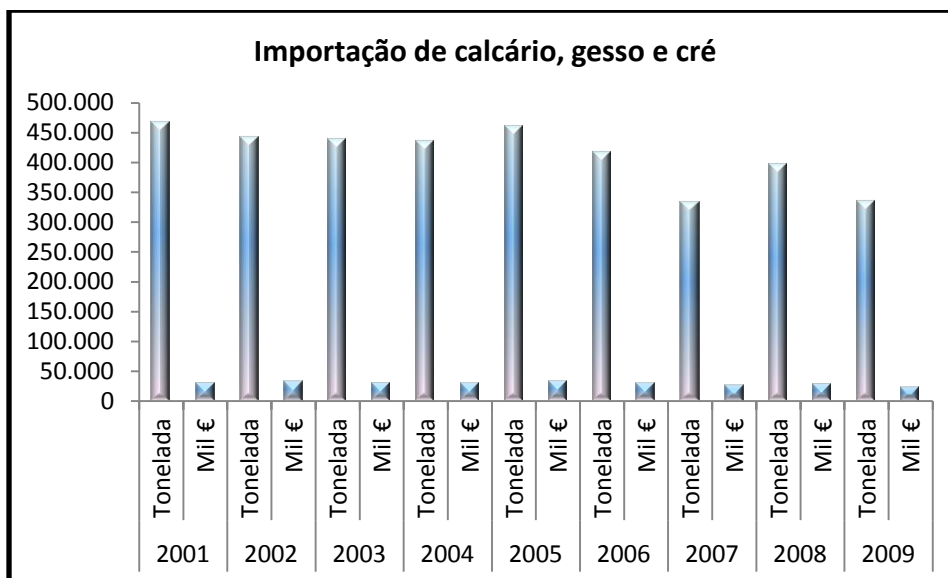


Gráfico 7 Importações de calcário, gesso e cré relativas aos anos de 2001 até 2009

3.4 Mercados Tecnológicos

Torna-se cada vez mais importante compreender a função das matérias-primas em cada utilização industrial específica, gerando, desta forma, produtos sob medida para cada aplicação segundo as necessidades específicas de cada mercado, evitando-se assim, desperdícios.

Actualmente, pesquisas efectuadas sobre o desenvolvimento de novos produtos em que o calcário, nas suas mais diversificadas formas, possa ser aplicado, destaca-se o carbonato de cálcio moído com partículas de granulometria nanométrica ou o carbonato de cálcio nano-precipitado (nCCP). O intuito da sua aplicação é conceder uma performance mais elevada aos compostos, nos quais este produto é aplicado (Sampaio & Almeida, 2008). O maior potencial de aplicação dos nanocarbonatos está inserido na indústria do papel, plásticos e tintas, das quais se espera a maior procura do produto.

A aplicação de nano-materiais no campo dos revestimentos orgânicos tem sido alvo de vários estudos. Por consequência, a utilização de nano partículas como a nanoargila e nanoCaCO₃ (nCaCO₃) na aplicação como revestimento pode melhorar várias propriedades, como a dureza, resistência ao risco e resistência à corrosão. Contudo, a utilização de CaCO₃ em nano-escala, como uma das menos dispendiosas nanopartículas disponíveis no mercado, pode ser fundamentada pela existência de uma vasta gama de calibres de partículas e grande variedade de tratamento de superfície (Kalaeaa *et al.*, 2011).

É bastante conhecida a importância do CCP como carga nas indústrias do plástico, papel, têxteis, borracha, tintas e pigmentos. Tais aplicações industriais requerem partículas bem definidas de CCP, com distribuição granulométrica estreita, forma uniforme e estrutura cristalina precisa (Lam

et al., 2009). Estas características desempenham um papel crucial nas propriedades do CCP e o seu controle está intimamente relacionado com o método da sua produção e os parâmetros do processo.

Os materiais termoplásticos têm sido alvo de grande interesse e, muito dos desenvolvimentos recentes neste tipo de materiais, têm sido tratados com propriedades de alteração de polímeros existentes, bem conhecidos, como o Polipropileno (PP). O PP é extensamente utilizado em várias aplicações devido ao seu bom desempenho e fácil processamento, assim como, o seu baixo custo. Todavia, as suas aplicações são limitadas pela sua elevada taxa de encolhimento e diminuta resistência ao impacto a baixas temperaturas (Lam *et al.*, 2009). A utilização de cargas inorgânicas, como enchimento, melhora significativamente a rigidez, o módulo de elasticidade, a dureza à ruptura e a viscosidade do material e, nos últimos anos, foi dada especial atenção, ao melhoramento da resistência ao impacto do PP, balanceando a razão qualidade/preço do composto final. Nesta óptica, a utilização de partículas inorgânicas nanométricas, como o nCCP, torna-se uma solução com maior perspectiva de resolução desses problemas (Kalaeaa *et al.*, 2011). As propriedades físicas e mecânicas do nCCP estão intrinsecamente relacionadas com a dispersão das partículas de enchimento na matriz polimérica (Lam *et al.*, 2009).

4. Ensaaios Realizados

4 Ensaios Realizados

4.1 Introdução

Para a realização deste estudo, a análise e recolha de amostras foi realizada em duas fases, na pedreira do Sangardão, no concelho de Condeixa-a-Nova. A primeira fase compreendeu a análise de fluorescência de Raios-X, com equipamento portátil, a nove amostras de calcário *in situ*, a recolha de 23 amostras analisadas posteriormente *ex situ*, a colheita de uma amostra proveniente do material passado no filtro prensa e duas amostras recolhidas nas bacias de sedimentação. A segunda fase compreendeu a análise de FRX *in situ* a 93 locais, previamente definidos através da planta da área de exploração, com vista à elaboração do zonamento químico do georrecurso em estudo. As amostras, uma vez em grande número e analisadas de formas diferentes, foram codificadas da seguinte forma:

Tabela 18 Codificação das amostras.

Amostras	Código
Analisadas directamente com o equipamento de FRXP	FRXP
Analisadas após preparação de um “copo de amostra” em laboratório	cFRXP
Calcário (pó de furação)	CNN
Filtro Prensa	FP
Bacia de sedimentação 1	B1
Bacia de sedimentação 3	B3

Este capítulo incidirá nas amostras colhidas e analisadas na 1ª fase deste estudo. Para tal, foram realizados ensaios que permitem determinar as características do calcário respeitantes às especificações exigidas nas diversas indústrias. Foram então realizados os seguintes ensaios:

- ✓ Análise química por espectrometria de fluorescência de Raios-X (equipamento portátil);
- ✓ Análise granulométrica – método de peneiração;
- ✓ Análise granulométrica – Sedimentação por Raios-X.

4.2 Análise química quantitativa por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X Equipamento Portátil

4.2.1 A técnica FRX

A Espectrometria por Fluorescência de Raios-X é uma ferramenta dinâmica e extremamente proficiente para a determinação quantitativa e qualitativa da presença de elementos químicos em diversos tipos de amostras, de interesse biológico, industrial, geológico e ambiental. Esta técnica, uma vez não destrutiva e por possibilitar a análise de vários elementos simultaneamente, de modo rápido e a baixo custo, tem um elevado potencial de aplicação em diversas áreas (iaea.org, 2011).

A análise por fluorescência de Raios-X é um processo quantitativo fundamentado na medida das intensidades dos Raios-X característicos, emitidos pelos elementos que constituem a amostra, quando excitada por partículas ou ondas electromagnéticas.

Os Raios-X emitidos excitam os elementos que constituem a amostra, elementos esses, que por sua vez, irradiarão linhas espectrais de energias características do elemento e, cujas intensidades, estão relacionadas com a concentração do elemento na amostra (Filho & Simabuco, 1994).

Em epítome, a análise por fluorescência de Raios-X consiste de três fases:

- I. Excitação dos elementos que constituem a amostra;
- II. Dispersão dos espectros de linha emitidos pela amostra;
- III. Detecção dos espectros de linha emitidos.

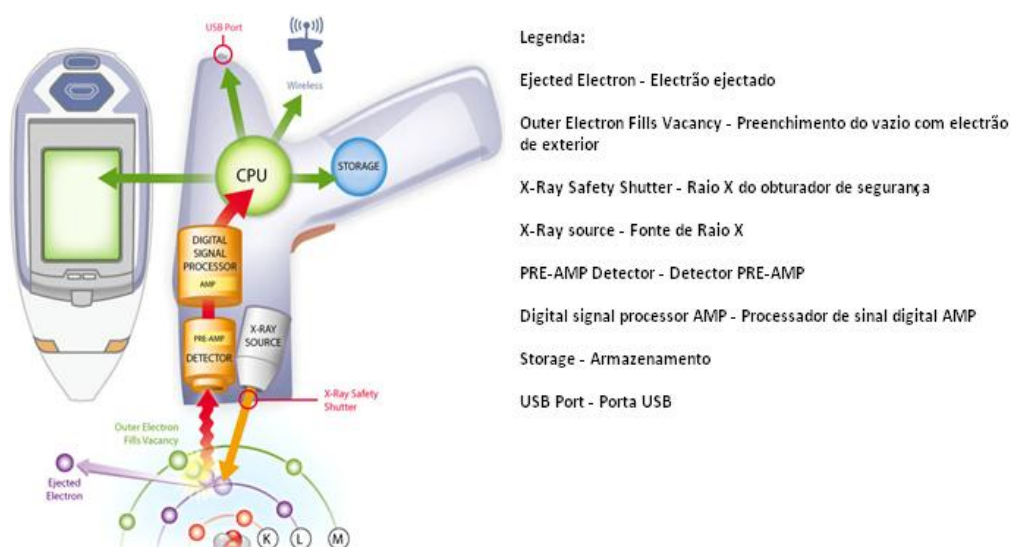


Figura 14 Princípio de funcionamento do equipamento de Análise Química Quantitativa de Fluorescência de Raios-X (Niton, 2011).

A EPA (U.S. Environmental Protection Agency) ministrou 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) denominado *Método EPA 6200 – Field Portable XRF Spectrometry for the Determination of Elemental Concentrations in Soils and Sediments*, que prevê a análise de 26 elementos, normalmente de número atômico igual ou maior que dezasseis. Esta técnica integra fontes seladas de isótopos radioactivos, que produzem Raios-X primários capazes de excitar os átomos das amostras e desencadear os processos associados à produção de fluorescência de Raios-X. Os equipamentos utilizam, então, detectores e programas adequados de obtenção, registo e processamento informático de dados para identificar e quantificar uma série de elementos químicos a partir da análise dos espectros fluorescentes recebidos (EPA, 2002). A utilização do método de FRX para análise de solos requer um protocolo restrito e por consequência, uma franca compreensão do EPA Method 6200.

4.2.2 Equipamento e Metodologias utilizadas

O analisador portátil por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRXP) utilizado neste trabalho e cedido pelo LGMC, o Thermal Scientific Analyser NITON XL3 (900), é um instrumento analítico único e de desempenho elevado, que permite identificar e quantificar, *in situ* ou *ex situ*, trinta e cinco elementos químicos (Figura 15), incluindo os oito metais da RCRA (Resource Conservation and Recovery Act): arsénico (As), cádmio (Cd), bário (Ba), crómio (Cr), chumbo (Pb), mercúrio (Hg), selénio (Se) e prata (Ag).

The image shows a periodic table of elements. A central image of the Thermo Scientific X-Ray Energy Reference device is overlaid on the table. The device is a handheld XRF analyzer. The periodic table has 35 elements highlighted with a red border, indicating they are detectable by the equipment. These elements are: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Cs, Ba, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn, Fr, Ra, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, and Lr. The table also includes atomic numbers and names for all elements.

Figura 15 Tabela periódica com os elementos químicos detectáveis pelo equipamento de fluorescência de Raios-X, NITON XL3(900), assinalados a vermelho (Niton, 2011).

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

Existem uma série de outros factores que podem condicionar a qualidade dos resultados das análises realizadas, como o teor de água da amostra, a temperatura ambiente, o incorrecto posicionamento do analisador, uma imensa variedade nas propriedades físicas (dimensão, uniformidade, etc.) das partículas ou a presença simultânea de elementos químicos com concentrações muito distintas.

A FRX está fundamentada na emissão atômica e no efeito fotoelétrico, ou seja, quando um átomo é submetido a um processo de irradiação por uma fonte de Raios-X, um electrão pode ser expulso das camadas electrónicas (K / L / M) mais internas (efeito fotoelétrico) gerando assim uma “vaga”. Em fracções de segundo, para a estabilização do átomo, electrões das camadas electrónicas mais externas movem-se rapidamente para ocupar esses locais gerados, libertando uma diferença de energia existente entre 2 níveis electrónicos envolvidos (Salvador, 2005). Quando se opera com equipamentos deste tipo são previstas algumas irregularidades ao nível da concentração da distribuição dos elementos. Interferências espectrais (sobreposições de picos) são determinadas pela resolução de dois picos diferentes, as interferências podem surgir de uma sobreposição K / L, K / M e L / M e nenhum instrumento pode realmente compensar totalmente esta interferência.

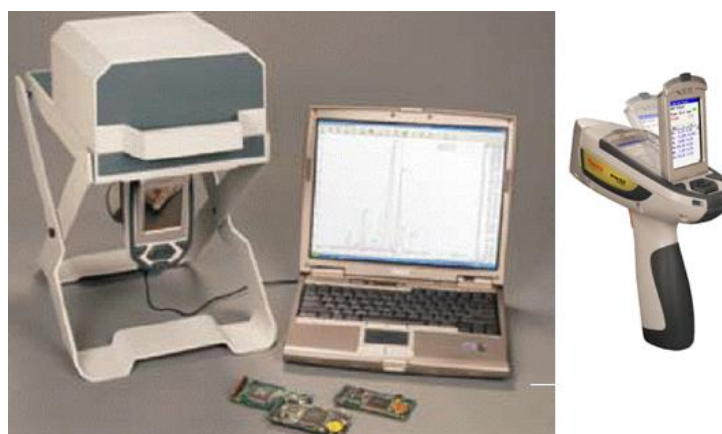


Figura 16 Espectrómetro de Fluorescência de Raio X – Niton XL3t (Niton, 2011).

Análises no Local Vs. Análise no Laboratório

Equiparando as avaliações em campo com análises laboratoriais, é sempre preferível e mais fiável, comparar resultados obtidos nas mesmas amostras. Ao realizar uma análise *in situ* numa determinada amostra, deve-se salvaguardar uma porção dessa mesma amostra para ser submetida a um laboratório para análise independente. Para melhores resultados, deverá ser seguido todo o protocolo de preparação de amostras, incluindo a secagem e esmerilagem da amostra (quando necessária).

Modo de teste de Minas Cu/Zn

Este modo do software de operação do FRXP é dirigido, principalmente, à detecção de concentrações de metal em matrizes leves. Todo o algoritmo de parâmetros fundamentais (PF) mede com exactidão concentrações de elementos de níveis débeis a 100%, e corrige automaticamente os efeitos “inter” elementos. Já elementos mais leves que o Magnésio, não são detectados pelo FRXP e combinações de elementos leves, como os Óxidos, Carbonatos e Silicatos são elementos de matriz comum. Para controlo detalhado de resultados, pode introduzir factores de calibração para elementos individuais para ajustar efeitos de influência de elementos leves. Estes factores de calibração são correcções lineares, que ajustam o cálculo PF. Todas as análises executadas com o aparelho portátil de FRX foram realizadas neste modo de operação.

4.2.3 Ensaaios *in situ*

A realização de um ensaio *in situ* com o aparelho de FRXP, apresenta vantagens e desvantagem ao nível da funcionalidade e exactidão de valores, que podem influenciar os resultados das amostras. Como vantagem principal tem a portabilidade, ou seja, as amostras podem ser recolhidas com exactidão em qualquer local de interesse, sem ser necessário efectuar nenhum tipo de preparação da amostra a ensaiar. É capaz de identificar cerca de 35 elementos químicos e, por efeito, noticiar o utilizador, em tempo real, da existência dos elementos químicos presentes no local e/ou do material ensaiado. Como desvantagem aponta-se o facto de nem sempre os locais pretendidos para o ensaio estarem limpos e secos, sendo uma das principais exigências para a correcta leitura do aparelho. Muitas das vezes, uma vez que nos ensaios *in situ* não se garante uma homogeneidade da amostra, um elemento quando é radiado pelos Raios-X pode ser absorvido por outro elemento. Esse elemento absorvido pode, então, emitir a sua própria característica à radiação dos Raios-X, não significativa em baixas concentrações. Para a realização de uma boa análise no local de amostragem devem ser respeitadas as seguintes condições:

- Quaisquer detritos não representativos de elevadas dimensões devem ser removidos;
- Superfície do solo deve ser o mais suave possível;
- A janela de medição do analisador deve ter um bom contacto com a superfície;
- Solos ou sedimentos devem ter humidade inferior a 20 %.

O ensaio de fluorescência de Raios-X, com o equipamento portátil - Niton XL3t, foi realizado sobre 9 amostras (Figura 17), analisadas durante o processo de furação, na pedraira do Sangardão, no concelho de Condeixa-a-Nova. Optou-se por fazer a análise durante a furação, porque a amostra (pó de rocha) que é extraída dos furos durante esse processo, é mais representativa e espelha a qualidade do maciço em profundidade (Figuras 18 e 19).



Figura 17 Planta da pedraira e respectivos locais de amostragem.



Figura 18 Furo e respectivo pó de furação onde foi realizada a análise.

A malha de furação onde se realizaram os ensaios era composta por 18 furos, com 13 metros de comprimento, inclinados 25° (graus) e com espaçamento entre furos de 6 m. Foram realizadas análises de fluorescência de raios-x, com duração de 180 segundos cada.



Figura 19 Análise *in situ* do pó de furação.

4.3 Ensaios em amostras preparadas – “ex situ”

Ao nível da colheita, os cuidados processuais a ter são idênticos aos efectuados numa análise *in situ*, os locais devem ser apropriados para a recolha de amostras com significado, sabendo-se que resultados válidos dependem da selecção suficiente e apropriada de locais para amostragem. Uma recolha incorrecta de amostras pode dar origem a resultados ilusórios ou sem sentido, independentemente do método de análise (Figuras 21, 22 e 23).

Foram recolhidas vinte e três amostras durante o processo de furação, na bancada ilustrada na (Figura 20), dezassete colhidas nos depósitos de pó de furação (furos: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18) e seis amostras colhidas à boca do furo (furos: 3.1, 6.1, 9.1, 12.1, 15.1, 18.1). A recolha foi efectuada manualmente para sacos de plástico correctamente identificados e selados com os respectivos números, de forma a evitar contaminações e equívocos.

os efeitos da humidade, partículas grandes, variações no tamanho das partículas e não homogeneidade da amostra. A melhor preparação da amostra (secagem, moagem e peneiração) leva a uma maior exactidão, ou seja, quanto mais secas, finas e homogéneas forem as partículas, melhores medições serão consumadas. Para uma boa análise deve-se, então, ter em consideração:

- O tipo de amostra (solo, rocha);
- Homogeneidade da amostra (moagem de todas as partículas a um tamanho uniforme reduz o erro);
- A dimensão da partícula;
- A distribuição dos elementos de concentração.

Preparação de amostras no laboratório

Após a recolha das amostras no local de estudo, é fundamental realizar uma boa preparação das mesmas até à execução efectiva do ensaio *ex situ*.

O material deve ser seco e bem homogeneizado. Idealmente, toda a amostra deve ser seca a um peso constante, peneirada para remover cascalho e restos, e amassada ou moída para ficar um pó fino.

Das 23 amostras recolhidas na pedreira do Sangardão e enviadas para o laboratório, só duas é que apresentavam presença de água, incompatível com a realização do ensaio. As amostras 16 e 17 foram, então, colocadas a secar na estufa a 105° até atingiram massa constante.

Para cada uma das 23 amostras foi realizado o seguinte procedimento:

A amostra foi lenta e cuidadosamente despejada num tabuleiro, formando um cone relativamente simétrico. De seguida, efectuou-se o esquartelamento da amostra, de forma a dividir a amostra em quartos homogéneos. Cada um desses quartos corresponde a uma parte da amostra original, mais homogéneo que o original.



Figura 24 Homogeneização da amostra por esquartelamento.

Posteriormente, moeu-se a amostra resultante do esquarteramento, para quebrar torrões e/ou pedaços de outros materiais (pedras, matéria orgânica, objectos metálicos, etc.). Após a moagem, a amostra foi seleccionada por peneiração até se obter quantidade suficiente com dimensão inferior a 0,125 mm (Figura 25).



Figura 25 Equipamento de moagem (à esquerda) e selecção por peneiração (à direita).

O ensaio iniciou-se com a preparação de um copo de amostra FRX, no qual se colocou um círculo de filme de polipropileno no topo, que ficou a servir de base, no fundo do copo, com o anel cortado.

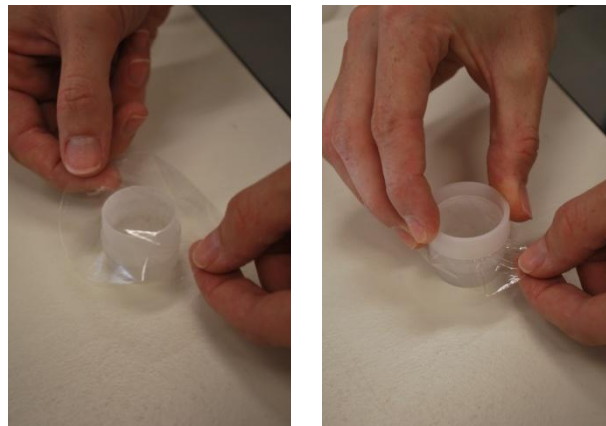


Figura 26 Representação do copo de amostra FRXP com um círculo de filme de polipropileno.

Dentro do copo foram colocados cerca de 5 gramas de amostra, certificando-se que não existiam espaços vazios nem camadas irregulares, compactando a amostra com uma calçadeira (Figura 27).



Figura 27 Colocação da amostra no copo da amostra FRX (à esquerda) e compactação da amostra (à direita).

Após a compactação, colocou-se um filtro sobre a amostra e encheu-se o excedente do copo com fibras de poliéster para evitar o movimento da amostra (Figura 28 e 29). O copo de amostra FRX, depois de tapado e identificado, está pronto para ser colocado e analisado no espectrómetro (Figura 30).



Figura 28 Colocação do filtro e das fibras de poliéster no copo da amostra FRX.

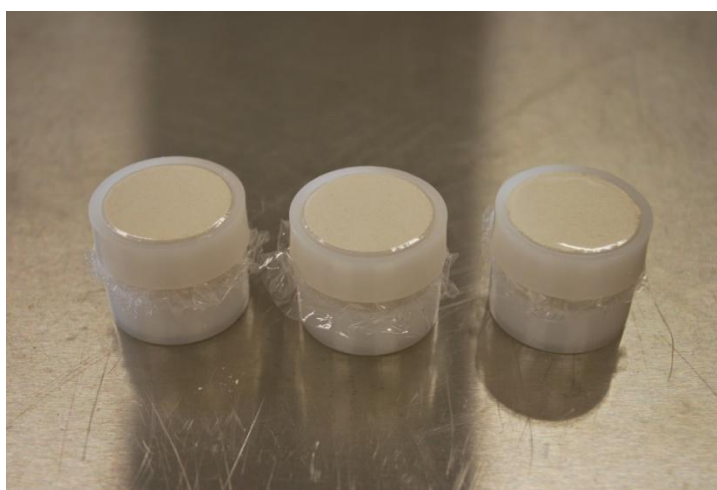


Figura 29 Copos de amostras FRX prontos a ser analisados.

Com o auxílio do programa NDTv V.6.5.2, foram identificados e quantificados os elementos presentes na amostra.

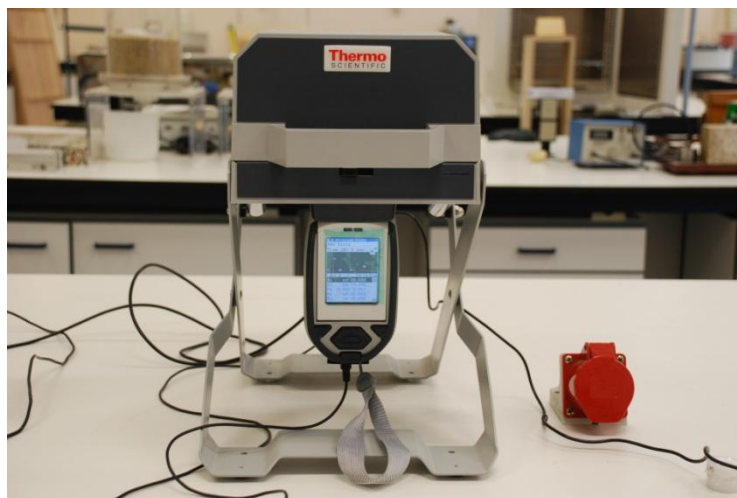


Figura 30 Espectrômetro de Fluorescência de Raio X – Niton XL3t

Este procedimento e respectivo ensaio foi realizado no calcário (pó de furação), nas lamas provenientes do filtro prensa e nas lamas das bacias de sedimentação. As lamas oriundas do filtro prensa e as lamas das bacias de sedimentação (Figura 31), uma vez que se encontravam sob a forma de uma polpa (lamas da bacia 3) ou com muita humidade (lamas do filtro prensa e da bacia 1), foram recolhidas e enviadas para o laboratório, onde foram secas na estufa a 105° até atingir massa constante, e depois moídas com recurso a um almofariz e moinho (grãos maiores).



Figura 31 Colheita de amostras de lamas das bacias de sedimentação.

Após a moagem, as amostras foram submetidas a uma análise de FRX, com o equipamento portátil (Figura 32 e 33) e ao procedimento de preparação de copos de amostra e análise *ex situ* anteriormente descrito para o material calcário (pó de furação).



Figura 32 Realização do ensaio de FRX com o equipamento portátil, nas lamas, após secagem e moagem.



Figura 33 Copos de amostra FRX das lamas do filtro prensa e bacias de sedimentação.

4.4 Análise Granulométrica – Método de peneiração

A dimensão das partículas constitui uma grande influência sobre a aplicação do calcário nas mais diversas indústrias, uma vez que é comercializado numa vasta gama de granulometrias. Na tabela seguinte, listam-se várias aplicações do calcário, por aproximação à dimensão das partículas.

A distribuição das partículas do produto foi determinada a partir da Análise Granulométrica. Esta análise teve como base a Norma portuguesa NP EN 933-1 2000 “Análise Granulométrica - Método de peneiração”, realizado nas instalações do LGMC.

Tabela 19 Utilizações do calcário em função da dimensão granulométrica (Kuzvart & Harben, 1997).

>1 m	Rocha cortada e polida
>30 cm	Rocha para construção, enrocamento e armadura
1 - 20 cm	Agregados para betão, agregados, balastro para via-férrea, granulados de revestimento, mosaicos, estuques
0,2 - 5 cm	Industria química e do vidro
3 – 8 cm	Filtro para leito de pavimentos
<4 cm	Pedras agrícolas
<3 cm	Fundição e “fluxstone”
<0,2 mm	Cargas para o plástico, tintas, papel, borracha, massa de vidraceiro, asfalto, abrasivo suave, portador para fungicidas e pesticidas.
<0,1 mm	Dessulfurização de combustíveis (fuel-gas)
Variável	Granel de enchimento

Este ensaio consiste na separação, por meio de um conjunto de peneiros, de um material em diversas classes granulométricas de granulometria decrescente. O método adoptado foi o da peneiração a seco. A massa das partículas retidas nos diversos peneiros é relacionada com a massa inicial ou total da amostra.

Das 23 amostras de calcário (pó de furação) recolhidas na pedreira do Sangardão foram misturadas e homogeneizadas de forma a criar uma única amostra, bem representativa e sobre a qual foi realizada a análise granulométrica. Este ensaio também foi realizado no material proveniente do filtro prensa e das bacias de sedimentação.

Calcário (pó de furação) - CCN

O procedimento de ensaio iniciou-se com a homogeneização de 1.000 g de material calcário, tal e qual, por esquartelamento, até se obter quartos mais homogéneos que a amostra inicial. Parte desse material foi então despejado directamente na coluna de peneiros (Figura 34).



Figura 34 Esquartelamento da amostra seguido do despejo na coluna de peneiros.

Esta coluna é constituída por uma série de peneiros encaixados e dispostos por ordem decrescente da dimensão das aberturas, com o fundo e a tampa. A coluna de peneiros foi agitada manualmente, retirando depois os peneiros um a um, começando pelo de maior abertura, agitando cada peneiro para garantir que não existe perda de material utilizado. O material retido em cada peneiro foi pesado numa balança com precisão de $\pm 1\%$ da massa do provete.

Filtro prensa - FP

O material recolhido como produto da passagem pelo filtro prensa também foi submetido a uma análise granulométrica. Este material apresentava-se muito seco e consolidado, o que levou à realização da moagem do material, com recurso a um moinho (Figura 25). Após a moagem, cerca de 1.000 g de material foi misturado e esquartelado. Parte desse material foi despejado na coluna de peneiros e agitado com recurso ao equipamento de peneiração mecânica, durante 10 minutos. Posteriormente, efectuou-se as pesagens do material retido em cada peneiro.

Lamas resultantes das bacias de sedimentação – B1 e B3

Foram recolhidas duas amostras de lamas, sendo uma oriunda da bacia de sedimentação 1, B1, em estado sólido embora ainda com alguma humidade, e uma segunda amostra proveniente da bacia de sedimentação 3, B3, em estado líquido. As amostras foram secas na estufa a 105° , até atingir massa constante. Após a secagem, as amostras foram igualmente submetidas à moagem, com recurso ao moinho anteriormente referido. Procedeu-se à realização do ensaio da análise granulométrica nas amostras B1 e B2, adoptando o mesmo método que para a amostra do filtro prensa.

4.5 Análise Granulométrica – Sedimentação por Raios-X

A sedimentação é talvez o primeiro método natural de separação de partículas, evidenciado pela deposição de materiais por dispersão em água ou no ar. Este método determina a granulometria dos sedimentos a partir da mitigação de um feixe de Raios-X que trespassa a amostra em suspensão. A análise é não destrutiva e a amostra, a ser analisada, apresenta-se em pequenas quantidades. A amostra é dispersa em 50ml de qualquer líquido que não absorva intensivamente os Raios-X, como a água destilada, glicóis, óleos minerais, álcoois, etc., (Dias, 2004).

Determinar a dimensão das partículas por sedimentação não é difícil e o processo é rigorosamente descrito pela Lei de Stokes (Equação 8), em que a velocidade de sedimentação das partículas (v_s) é determinada pela relação entre o raio da partícula (r), a acção da gravidade (g), a densidade, tanto da partícula (ρ_p) como do fluido (ρ_f) e a viscosidade do fluido onde está inserido.

Equação 8: Lei de Stokes
$$V_s = \frac{2}{9} r^2 \cdot \frac{g(\rho_p - \rho_f)}{\eta}$$

A dificuldade aumenta quando se pretende determinar a quantidade de partículas de um determinado tamanho. Este problema foi resolvido pela utilização de Raios-X na detecção da massa de partículas, o que é viabilizado pelo conhecimento da distância entre a zona atravessada pelos Raios-X e a superfície da mistura que contém a suspensão (Sedigraph, 1998).

A sedimentação por difracção de Raios-X é empregue para suspensões sólido-líquido homogéneas, com vista à separação de amostras pela dimensão das partículas. A absorção dos Raios-X detecta directamente a concentração de massa existente. A medição da razão a que cada partícula de uma certa densidade cai por influência da gravidade, por um líquido de densidade e viscosidade conhecida, disponibiliza todos os parâmetros necessários para aplicar a Lei de Stokes e determinar a dimensão esferoidal das partículas. Como nem todas as partículas são esferoidais, o tamanho reportado é o tamanho esferoidal que tem a mesma razão que as partículas testadas (Micromeritics, 2001).

Na análise granulométrica pelo método de sedimentação é determinada a intensidade de um feixe de Raios-X, estreito (menos de 0,2% da distância de cruzamento), apontado horizontalmente, e que atravessa um meio de dispersão. Inicialmente, e como teste da análise, o feixe é apontado para um líquido sem partículas em suspensão e, posteriormente, a amostra é então introduzida em estado de suspensão homogénea, no mesmo tipo de líquido em que foi efectuada a análise teste. As partículas sólidas absorvem parte da energia dos Raios-X, sendo a intensidade do feixe determinado para estabelecer a escala de mitigação. Terminando a agitação da suspensão, as partículas começam a sedimentar, pelo que as partículas existentes na zona

atravessada pelos Raios-X são, progressivamente, em menor quantidade e de menores dimensões. Conseqüentemente, a energia do feixe é cada vez menos absorvida, diminuindo progressivamente a mitigação. Na fase final, já não existem partículas na zona atravessada pelos Raios-X, logo a intensidade do feixe é análoga à medida inicialmente. (Dias, 2004)

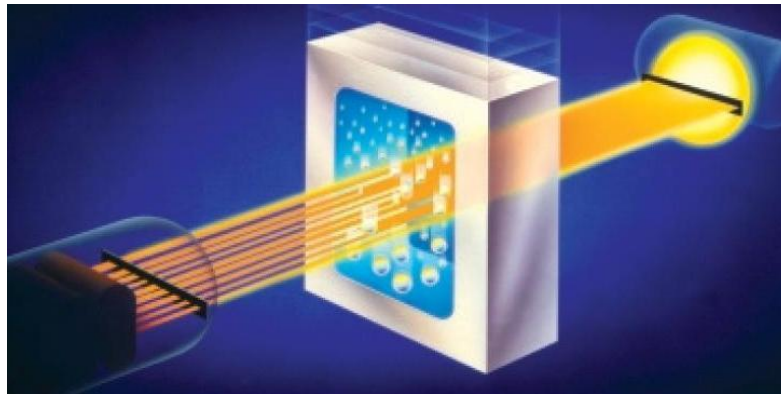


Figura 35 Esquema representativo da análise granulométrica pelo processo de sedimentação por raios-x.
(SediGraph.com)

Este ensaio foi realizado nas amostras proveniente das bacias de sedimentação e filtro prensa, no Centro de Investigação Geo-Ambiental e Recursos (CIGAR), da FEUP. Previamente, as amostras foram secas numa estufa a 105° até atingir massa constante, e moídas com recurso a almofariz e/ou moinho. Após a moagem foram passados 100 g de cada amostra (B1, B2 e FP) no peneiro #200 (< 0,075 mm).

Procedimento do ensaio

Primeiramente, define-se os limites de medição a considerar para a realização da análise. Em seguida, com recurso a um utensílio de pequenas dimensões, vai-se colocando o material constituinte da amostra, passado no peneiro #200, no reservatório com água destilada (fluido correspondente ao meio dispersante do material) até o leitor de ensaio determinar que a quantidade colocada é suficiente para fazer a análise. São efectuadas cinco leituras que serão recalculadas numa média, que se representará como resultado final.

5. Resultados Obtidos nos Ensaio

5 Resultados obtidos nos ensaios

5.1 Introdução

As amostras de calcário recolhidas foram analisadas recorrendo às técnicas descritas no capítulo anterior, com vista à determinação das propriedades físicas e químicas da matéria-prima produzida pelo centro industrial. Foram recolhidas 23 amostras de calcário, CCN, onde foram efectuados 9 ensaios *in situ* através da análise de fluorescência de Raios-X, com equipamento portátil. *Ex situ*, das 23 amostras recolhidas, foram elaborados três copos de análise FRXP para cada uma, sendo efectivamente ensaiados 69 “copos de amostra” de FRXP em laboratório. Esta análise teve como objectivo a verificação da adaptabilidade e viabilidade dos resultados obtidos por FRXP *in situ*.

A partir da análise estatística pode-se constatar quais as variações mais significativas dos teores detectados pela análise por FRXP, quais os teores médios e a correlação existente entre eles.

O zonamento do georrecurso foi realizado a partir da análise por FRXP aliada a duas ferramentas associadas às novas tecnologias, o GPS e o software de modelação *Surfer*, o que permitiu obter uma percepção da distribuição química do georrecurso ao longo de toda a área de exploração.

5.2 Análise Química - FRXP

A análise e recolha de amostras, foi realizada em duas fases. Os resultados explanados neste capítulo serão referentes ao da 1ª fase de colheita e análise de amostras, de forma a verificar a fiabilidade do equipamento, quando utilizado em material *in situ*.

As amostras de calcário, CNN, analisadas e recolhidas na primeira fase deste estudo são provenientes da etapa de furação, pertencente à fase de desmonte do maciço rochoso (Figura 36), da pedreira do Vale da Pia, que está completamente integrada na pedreira do Sangardão. Os furos encontravam-se espaçados entre si por 6m, logo os valores obtidos na análise são bastante aproximados, podendo ser assumido que o maciço apresenta elevado grau de homogeneidade.

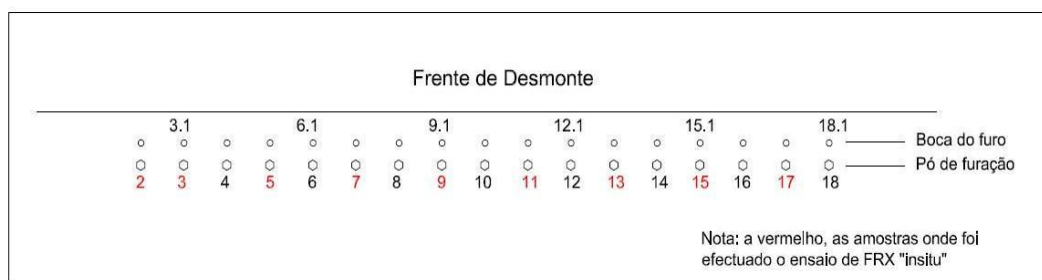


Figura 36 Esquema representativo das amostras recolhidas e analisadas através da FRX.

Amostras CNN – in situ

A análise de fluorescência de Raios-X revelou a existência dos elementos Ca, Al e Si de forma abrangente, Fe e S com intensidades bastante menores e traços de Mn, Sr e Ni, o que constitui uma composição química, tida como típica, do calcário.

Na tabela seguinte, encontram-se os valores dos compostos químicos determinados através dos elementos detectados na análise de FRXP, das 9 amostras analisadas *in situ*. O Anexo I apresenta as tabelas referentes a todos os elementos detectados pela análise por FRXP *in situ*.

Tabela 20 Resultados da análise por FRXP nas amostras de calcário (pó de furação) - CNN. (valores em %)

Amostras	Compostos químicos - CNN									
	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	SO ₃	Al ₂ O ₃	MnO	NiO	Outros	Total
2_FRXP	0,305	0,339	57,854	0,819	0,132	0,731	0,014	0,011	37,625	100
3_FRXP	0,228	0,253	60,299	0,843	0,172	0,864	0,015	0,010	35,343	100
5_FRXP	0,136	0,152	63,987	0,663	0,282	1,190	0,013	0,010	32,228	100
7_FRXP	0,455	0,506	61,491	1,602	0,272	1,689	0,017	0,009	32,182	100
9_FRXP	0,122	0,136	57,106	0,370	0,232	0,527	0,012	0,013	32,087	100
11_FRXP	0,221	0,246	55,446	0,873	0,182	0,629	0,021	0,010	32,824	100
13_FRXP	0,481	0,535	51,062	3,374	n.d.	n.d.	0,014	0,005	32,625	100
15_FRXP	0,143	0,159	52,099	3,331	n.d.	n.d.	0,013	0,004	37,871	100
17_FRXP	0,152	0,169	55,786	3,151	0,067	0,603	0,018	0,005	37,828	100
n.d. – não definidos										

Pode-se, então, verificar que as amostras possuem valores de CaO na ordem dos 55 a 64%, valores de SiO₂ que rondam os 0,4 a 3% e de alumina (Al₂O₃) com valores entre 0,5 e 1,7%. Os valores referentes aos compostos de ferro variam entre 0,1 a 0,5% e o SO₃ compreende valores na ordem dos 0,1 a 0,3% (Gráfico 8). Os óxidos de manganês e níquel, embora se detectem em todas as amostras, apenas apresentam valores menores que 0,02%.

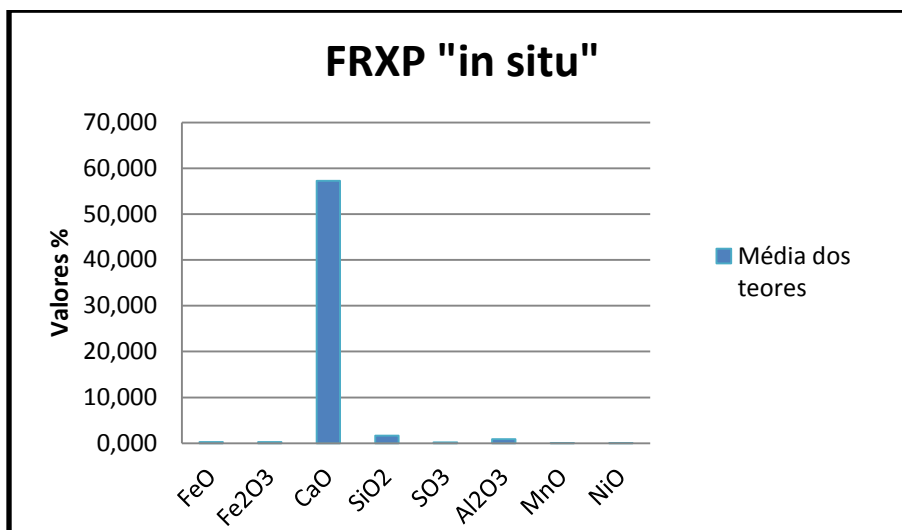


Gráfico 8 Resultados médios da análise por FRXP *in situ* da amostras 2, 3, 5, 7, 9, 11, 13 e 17.

Amostras CNN – *ex situ*

A análise de fluorescência de Raios-X efectuada nas 23 amostras de CCN recolhidas durante a etapa de furação (Figura 36), incidiram sobre o produto tal-qual. Foram efectuados três “copos de amostras” para cada amostra e cada um ensaiado cinco vezes, logo cada amostra apresenta 15 resultados de cFRXP (Anexo II). Dos resultados obtidos foram calculadas médias, e respectivos desvios padrão, das composições químicas de cada amostra. A amostra 9_cFRXP apresenta o maior teor em CaO, de $61,19 \pm 0,22$ % e a amostra 6.1_cFRXP apresenta o teor mais baixo, de $55,21 \pm 0,48$ %. As amostras 18_cFRXP e 9_cFRXP ostentam o valor máximo e mínimo de SiO₂, com valores a rondar os $1,776 \pm 0,11$ % e os $0,29 \pm 0,02$ %, respectivamente. Tanto o FeO como o Fe₂O₃ exibem valor máximo na amostra 6.1_cFRXP e valor mínimo na amostra 5_cFRXP, com teores que rondam os 1,48 -1,35 %, como máximos, e 0,13 -0,15 %, como mínimos. O MgO não foi detectado em todas amostras, mas apresenta teores em Mg na ordem dos 3%, quando detectado. No gráfico seguinte, está representada a média de teores obtidos pela análise por FRXP em laboratório, das 23 amostras analisadas através da elaboração de copos de amostra de FRPX. O Anexo II apresenta as tabelas relativas a todos os elementos detectados pela análise de FRXP, em laboratório.

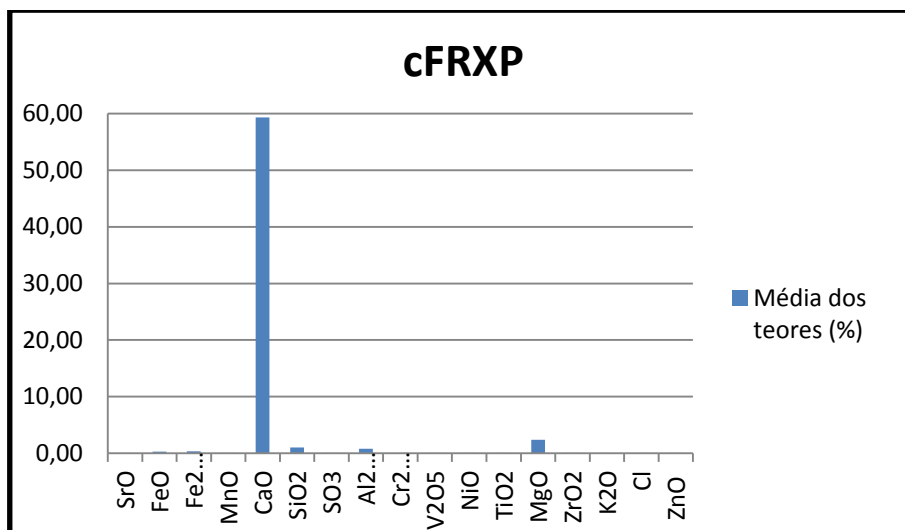


Gráfico 9 Média obtida a partir dos resultados da análise por FRXP, em laboratório, das 23 amostras de cFRXP.

As amostras 2, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15 e 17 foram analisadas *in situ* e em laboratório por espectrometria de fluorescência de raios-x, o que permitiu obter o grau de fiabilidade da análise de FRXP *in situ*, ou seja, sem qualquer preparação da amostra. Na tabela seguinte estão representados os valores médios obtidos a partir da análise por FRXP *in situ* (FRXP) e em laboratório (cFRXP) e a respectiva variação relativamente ao tipo de análise, das 9 amostras comparadas.

Tabela 21 Comparação dos valores obtidos pela análise por FRXP *in situ* e no laboratório.

Análise	SrO	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	SiO ₂	SO ₃	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅	NiO	TiO ₂	MgO
cFRXP	0,007	0,213	0,237	0,013	59,885	0,687	0,087	0,646	0,031	0,009	0,001	0,028	3,643
FRXP	0,008	0,249	0,277	0,015	57,237	1,670	0,149	0,693	0,006	0,003	0,009	0,011	0,780
Variação	0,000	0,026	0,029	0,001	1,872	0,695	0,044	0,033	0,018	0,004	0,005	0,012	2,025

Verificaram-se variações menores que 0,1 % na maioria dos compostos químicos detectados, com excepção do CaO e do MgO, que manifestaram variações na ordem dos 2 %. Esta variação nos teores em magnésio traduzem-se na detecção do elemento apenas em 6 das 9 amostras analisadas em laboratório. O Gráfico 10, expõe as duas curvas representativas dos teores detectados nas amostras analisadas pelo método de FRXP *in situ* e pela análise por FRXP em laboratório (com preparação da amostra).

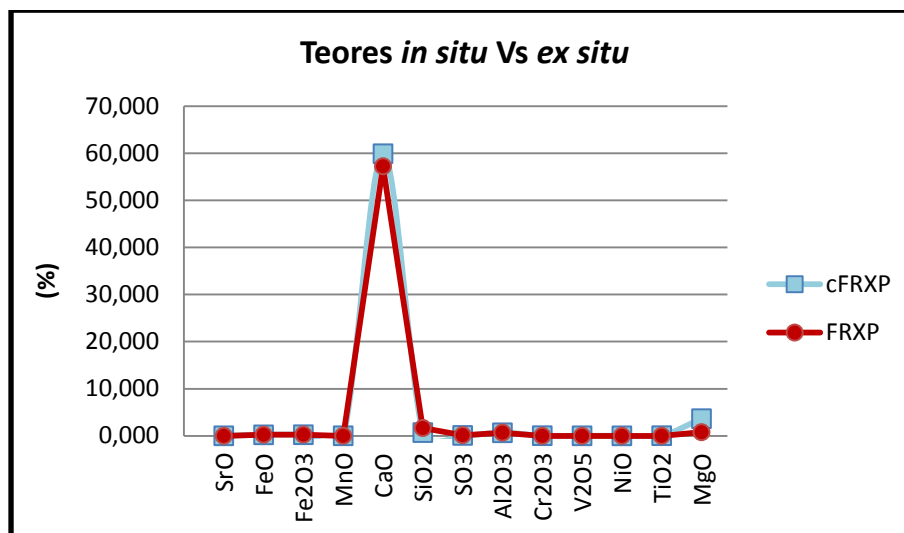


Gráfico 10 Comparação dos valores dos teores detectados nos dois tipos de análise por FRXP.

Amostra FP

A amostra recolhida do material proveniente do filtro prensa, uma vez que se apresentava bastante consolidada, foi moída com recurso a moinho eléctrico e almofariz. Após moagem, a amostra foi analisada pelo equipamento de FRXP, sem qualquer preparação. A análise à amostra FP permitiu identificar como elementos principais o CaO com cerca de 27,8%, SiO₂ na ordem dos 27,2% e o Al₂O₃ a rondar os 17,5%. Esta amostra também apresenta teores em FeO e Fe₂O₃ de 4,14 e 4,60%, respectivamente, o que lhe confere a cor avermelhada. Outro composto responsável pela coloração é o titânio (TiO₂) que intensifica a cor proveniente do ferro. Compostos como o K₂O, MnO, NiO, ZrO₂, Rb₂O e ZnO também foram detectados, mas com percentagens muito reduzidas, como se pode observar na Tabela 22.

Tabela 22 Composição química das amostras FP_FRXP, obtida através da análise com FRXP (valores em %).

Composição química da amostra FP_FRXP														
SrO	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	NiO	TiO ₂	ZrO ₂	Rb ₂ O	ZnO	K ₂ O	outros	Total
0,005	4,141	4,602	0,059	27,826	27,159	17,48	0,013	0,4	0,015	0,003	0,011	0,635	17,650	100

Os elementos químicos detectados por este método, e respectivos compostos, vão ao encontro do esperado para este tipo de amostra, uma vez que o filtro prensa recebe as lamas provenientes das bacias de sedimentação, que podem ser identificadas essencialmente como argilas, devido ao seu teor em sílica e alumina. No gráfico seguinte estão representados os elementos com maior expressão detectados pela FRXP, nesta amostra.

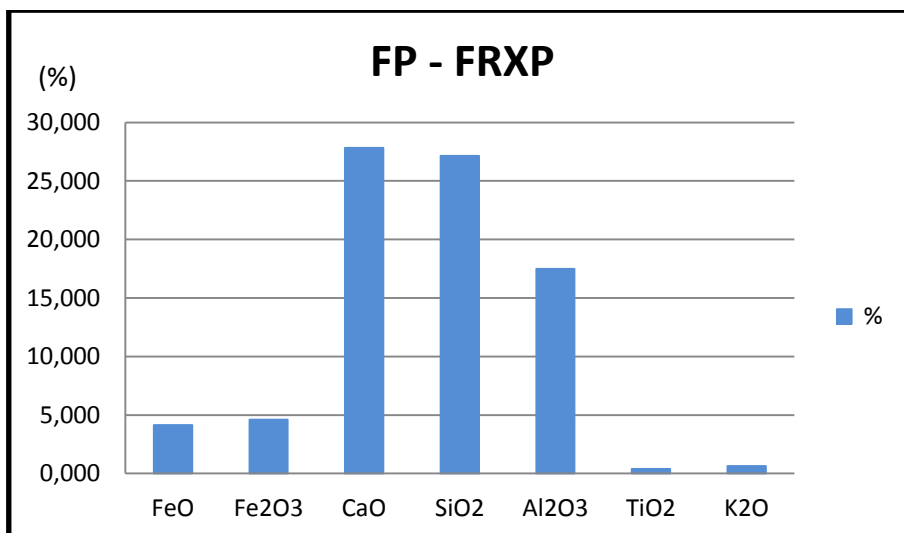


Gráfico 11 Resultados da análise por FRXP à amostra FP – FRXP.

Da amostra FP, foi preparado um “copo de amostra” de FRXP para a realização da análise por este método, que por sua vez foi ensaiado três vezes. Os resultados de cada ensaio estão expostos na Tabela 23. Desta análise foram obtidos valores muito similares aos da análise sem preparação da amostra.

Tabela 23 Resultados da análise com FRXP da amostra FP - cFRXP.

Compostos	Ensaio cFRXP				
	1	2	3	Média	Desvio Padrão
FeO (%)	4,04	4,04	4,04	4,04	0,00
Fe ₂ O ₃ (%)	4,49	4,48	4,49	4,49	0,00
MnO (%)	0,06	0,06	0,06	0,06	0,00
CaO (%)	28,76	28,57	28,55	28,63	0,11
SiO ₂ (%)	22,52	22,66	22,92	22,70	0,20
Al ₂ O ₃ (%)	11,97	12,05	12,46	12,16	0,27
NiO (%)	0,01	1,01	2,01	1,01	1,00
TiO ₂ (%)	0,39	0,40	0,43	0,41	0,02
ZrO ₂ (%)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
ZnO (%)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
K ₂ O (%)	0,60	0,62	0,62	0,62	0,01
Cl (%)	0,04	0,04	0,04	0,04	0,00
Outros (%)	27,09	26,03	24,34	25,82	-
Total (%)	100	100	100	100	-

A amostra FP_cFRXP apresentou valores de CaO na ordem dos $28 \pm 0,11\%$, teor em SiO₂ que ronda os $22 \pm 0,20\%$ e valores de Al₂O₃ superiores a $11 \pm 0,27\%$. A cor avermelhada que possui deve-se à presença dos compostos de ferro que apresentam valores na ordem dos 4 %. Os elementos que se destacam desta análise, com maior representatividade, estão expostos no gráfico seguinte.

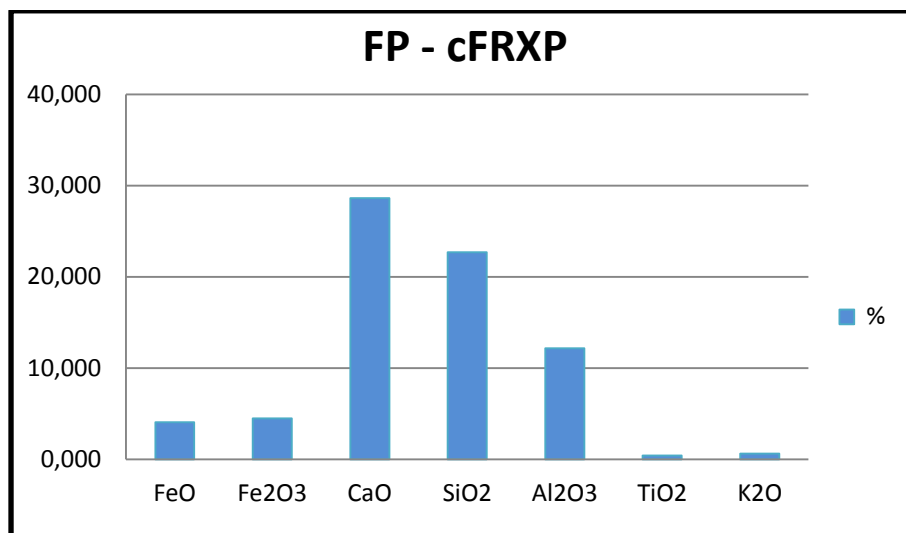


Gráfico 12 Resultados da análise por FRXP à amostra FP – cFRXP, dos elementos mais representativos.

Amostras B1 e B3

A análise de fluorescência de Raios-X, com equipamento portátil, não pode ser realizada em material no estado líquido, logo as lamas oriundas das bacias de sedimentação 1 e 3, passaram por etapas de secagem e moagem, como foi explanado no capítulo anterior, antes da execução deste ensaio. Uma vez secas e moídas, as amostras B1 e B3, foram analisadas por FRXP, sem qualquer tipo de preparação das amostras. Ambas ostentaram valores de CaO, SiO₂ e Al₂O₃ muito idênticos (Tabela 24).

Tabela 24 Composição química das amostras B1 e B3, obtida através da análise com FRXP. (valores em %)

	SrO	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	NiO	TiO ₂	ZrO ₂	ZnO	K ₂ O	Outros	Total
B1	0,01	3,26	3,62	0,05	31,45	25,62	12,61	0,01	0,3	0,01	0,01	0,49	22,58	100
B3	0,01	2,97	3,3	0,06	34,91	23,08	12,5	0,01	0,26	0,01	0	0,57	22,32	100

Os Gráficos 13 e 14 apresentam os elementos que se destacam da análise à amostra B1-FRXP e B2-FRXP.

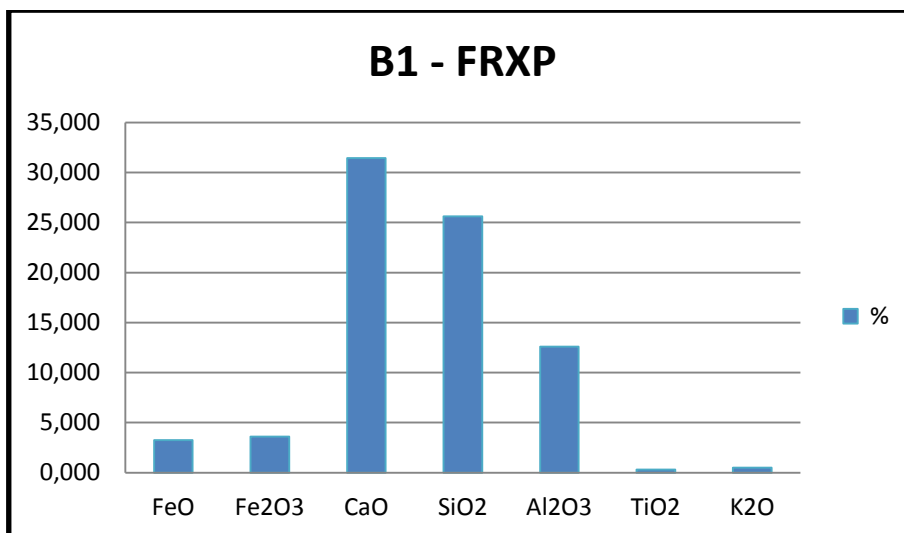


Gráfico 13 Resultados da análise por FRXP à amostra B1 - FRXP, dos elementos mais representativos.

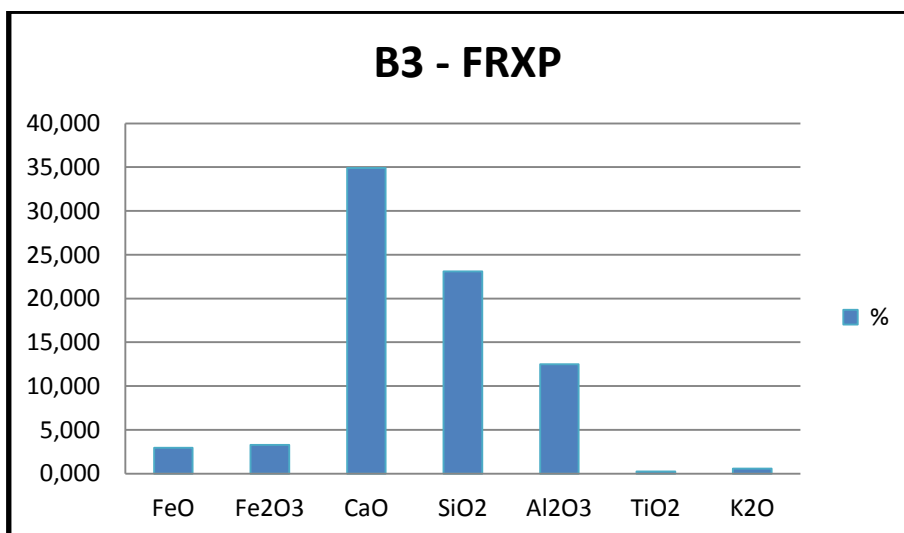


Gráfico 14 Resultados da análise por FRXP à amostra B3 - FRXP, dos elementos mais representativos.

Foram preparados dois “copos de amostra” de FRXP para cada uma das amostras B1 e B3 e cada um foi ensaiado três vezes. Posteriormente, foi calculada a média e respectivo desvio padrão, representativos dos valores de cada elemento detectado, para cada uma das amostras (Tabelas 27 e 28). Foram detectados teores significativos de sílica e alumina o que indica que se está, efectivamente, na presença de argilas. Para além dos teores óbvios de Ca, também foram detectados valores de Fe, Ti e K, em percentagens mais reduzidas.

As duas amostras exibem uma manifesta semelhança química, comprovando ter mesma origem. A amostra B1 - cFRXP apresenta valores de CaO na ordem dos $32,95 \pm 0,10$ %, de SiO_2 de cerca de $21,86 \pm 0,06$ % e de Al_2O_3 a rondar os $8,92 \pm 0,13$ %. Esta amostra detém, também, teores em FeO

de cerca $7,72 \pm 0,01\%$ e em Fe_2O_3 de $3,50 \pm 0,01\%$, contendo ainda traços de outros elementos com valores $< 0,6\%$ (Tabela 25).

Tabela 25 Resultados da análise com FRXP na amostra B1_cFRXP.

Amostra B1_cFRXP					
Compostos (%)	Ensaio				
	1	2	3	Media	Desvio Padrão
FeO	7,72	7,71	7,73	7,72	0,01
Fe ₂ O ₃	3,50	3,50	3,51	3,50	0,01
MnO	0,05	0,04	0,05	0,05	0,00
CaO	32,86	33,06	32,94	32,95	0,10
SiO ₂	21,85	21,81	21,93	21,86	0,06
Al ₂ O ₃	8,78	8,95	9,03	8,92	0,13
TiO ₂	0,29	0,31	0,31	0,30	0,01
ZrO ₂	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
ZnO	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
K ₂ O	0,57	0,55	0,47	0,53	0,06
Cl	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00
Cr ₂ O ₃	0,00	0,00	0,03	0,01	0,02
V ₂ O ₅	0,00	0,00	0,04	0,01	0,02
Outros	24,33	24,02	23,92	24,09	-
Total	100	100	100	100	-

O Figura 15 apresenta os elementos que se destacam da análise à amostra B1 – cFRXP.

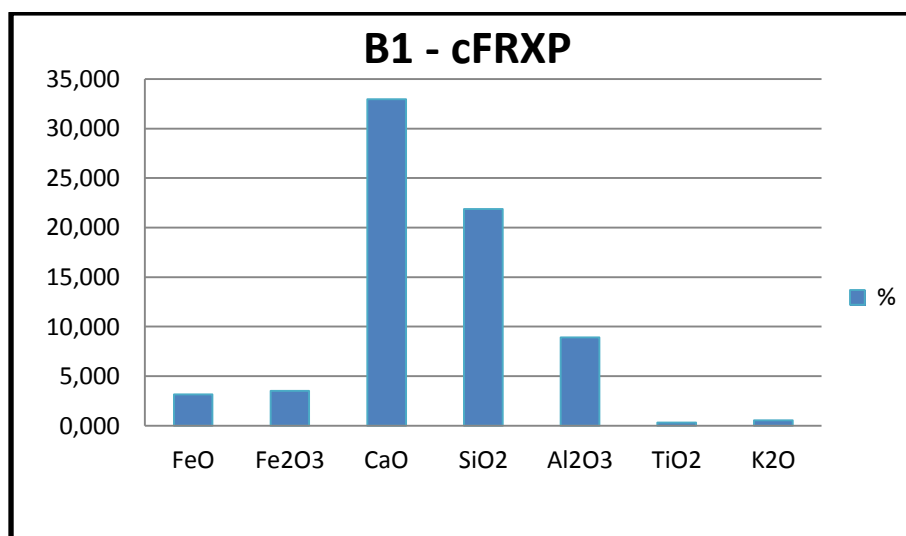


Gráfico 15 Resultados da análise por FRXP à amostra B1 – cFRXP, dos elementos mais representativos.

A amostra B3 – cFRXP, por sua vez, compreende valores de CaO de $35,60 \pm 0,22\%$, de SiO₂ na ordem dos $20,39 \pm 0,19\%$ e cerca de $8,60 \pm 0,12\%$ de alumina. Os teores dos compostos de ferro diferem dos da amostra B1 – cFRXP em, aproximadamente, 5% para o FeO e 0,5% para o Fe₂O₃. Os restantes elementos detectados através da análise por FRXP estão representados na (Tabela 26).

Tabela 26 Resultados da análise com FRXP na amostra B3_cFRXP.

Amostra B3_cFRXP					
Compostos (%)	Ensaio				
	1	2	3	Media	Desvio Padrão
FeO	2,69	2,68	2,70	2,69	0,01
Fe ₂ O ₃	2,99	2,98	3,00	2,99	0,01
MnO	0,06	0,06	0,06	0,06	0,00
CaO	35,63	35,81	35,37	35,60	0,22
SiO ₂	20,26	20,29	20,60	20,39	0,19
Al ₂ O ₃	8,53	8,53	8,73	8,60	0,12
TiO ₂	0,28	0,29	0,26	0,27	0,02
ZrO ₂	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
K ₂ O	0,63	0,59	0,54	0,59	0,05
Cl	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00
Cr ₂ O ₃	0,00	0,03	0,00	0,01	0,02
V ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Outros	28,89	28,70	28,69	28,76	-
Total	100	100	100	100	-

O Gráfico 16 apresenta os elementos que se destacam da análise à amostra B3 – cFRXP.

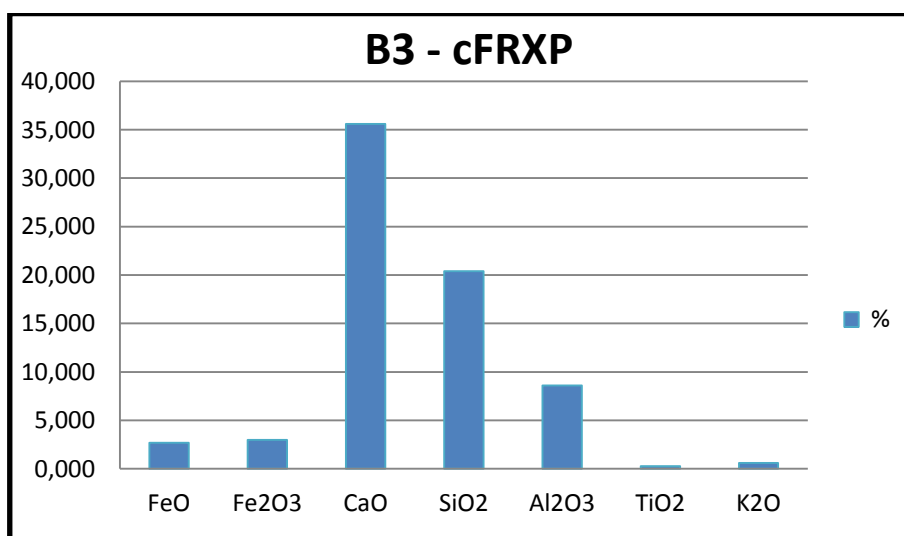


Gráfico 16 Resultados da análise por FRXP à amostra B3 – cFRXP, dos elementos mais representativos.

5.3 Análise Granulométrica – Método de Peneiração

Esta análise teve como base a Norma portuguesa NP EN 933-1 2000 “Análise Granulométrica - Método de peneiração”, e foi realizada no LGMC|ISEP.

O procedimento de ensaio iniciou-se com a homogeneização de 1.000 g de material calcário, por esquarteamento. Parte desse material, 0,492 kg, foi despejado directamente na coluna de peneiros e agitados manualmente, retirando depois os peneiros um a um e pesando a fracção retida. A massa do material retido em cada peneiro está representada na Tabela 27. A curva de distribuição granulométrica obtida encontra-se representada pelo Gráfico 17. De acordo com a curva obtida foram estabelecidos os valores de D_{90} , D_{50} e D_{10} , que representam o calibre das partículas com 90, 50 e 10% de passados, respectivamente. Esta amostra apresenta os seguintes valores de diâmetro das partículas: $D_{90} = 3,571$ mm, $D_{50} = 0,867$ mm e $D_{10} = 0,24$ mm.

Tabela 27 Dados da análise granulométrica por peneiração do material calcário, CNN.

Análise granulométrica - CNN				
Massa total da amostra (Kg)		M_1 (0,001Kg) =		0,492
Massa seca após lavagem (Kg)		M_2 (0,001Kg) =		0,492
Peneiro	Retidos		Passados Acumulados	
Abertura (mm)	Ri		$Ni=(Ri/M1) * 100$	$N'i=100 - Ni$
	(0,1g)	(0,001Kg)	(0,1%)	(0,1%)
10	0,0	0,000	0,0	100,0
8	0,0	0,000	0,0	100,0
6,3	10,0	0,010	2,0	98,0
4	25,5	0,026	5,2	92,8
2	74,2	0,074	15,1	77,7
1	113,8	0,114	23,1	54,6
0,5	89,7	0,090	18,2	36,3
0,25	122,9	0,123	25,0	11,3
0,125	49,4	0,049	10,0	1,3
0,063	5,3	0,005	1,1	0,2
Retido no fundo, P =	1,1	0,001		
Passados no peneiro 63 μ m, f(0,1)% =		0,2		

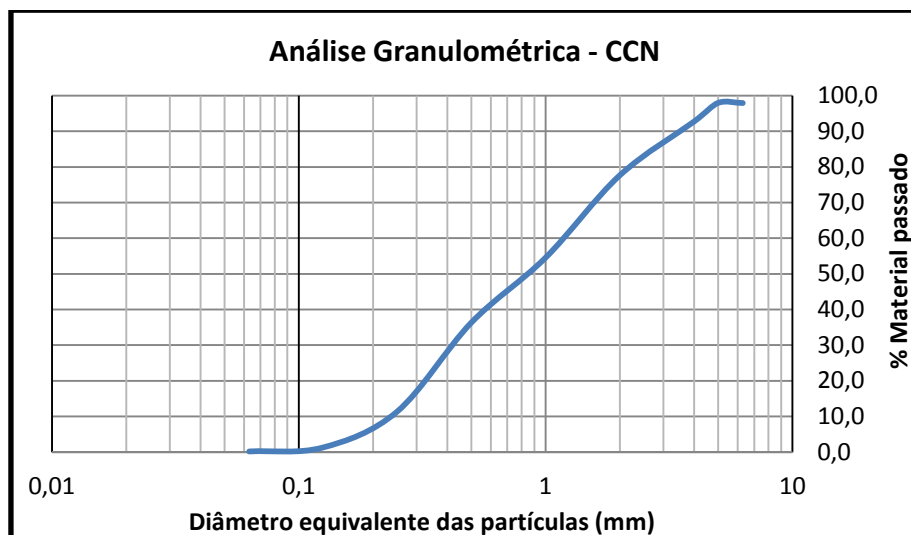


Gráfico 17 Curva de distribuição granulométrica da amostra de CCN.

Foi, também, analisada granulometricamente a amostra que proveio do material resultante da passagem pelo filtro prensa, FP. A amostra estava bastante seca e compacta, portanto passou por uma etapa de moagem, com recurso a um moinho e, posteriormente, por um almofariz para moer as partículas de maiores dimensões que ainda prevaleciam. O procedimento de ensaio teve início com a homogeneização, por esquartelamento, de 1.000 g de amostra de material moído, da qual 208,37 g foram colocadas na coluna de peneiros e levadas ao agitador mecânico de peneiração, durante 10 minutos. Os resultados do material retido e passado na série de peneiros estão expressos na Tabela 28.

Tabela 28 Dados da análise granulométrica da amostra FP.

Análise granulométrica - FP					
Fracção Retida no Peneiro 2,00 mm (nº10)					
Massa da amostra a ensaiar (g) $m_a = 208,37$					
Peneiros		Massa Retida (g) (m_x)	% Retida (Total) ($N_x = (m_x/m_a) \times N''_{10}$)	% Acumulada Retida (Total) (N'_x)	% Acumulada Passada (Total) ($N''_x = 100 - N'_x$)
ASTM					
nº	mm				
20	0,841	36,19	0,00	0,00	100,00
40	0,420	50,8	24,38	24,38	75,62
60	0,250	28,91	13,87	38,25	61,75
140	0,105	56,03	26,89	65,14	34,86
200	0,074	30,74	14,75	79,90	20,10
< 200	< 0,075	3,39	1,63	81,52	18,48

A partir da curva de distribuição granulométrica (Gráfico 18) obteve-se um diâmetro máximo das partículas (D_{90}) de 0,55mm, um diâmetro médio (D_{50}) de 0,175mm e um diâmetro mínimo (D_{10}) menor que 0,075mm.

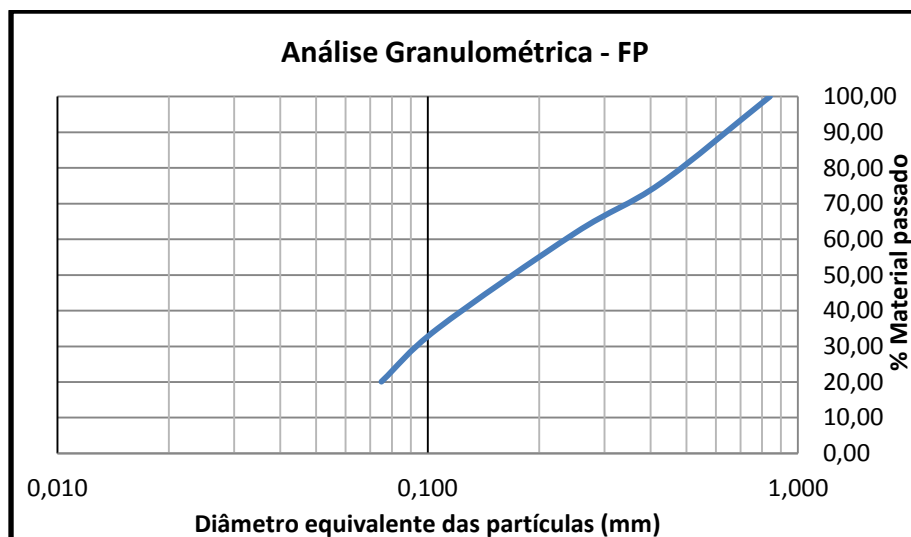


Gráfico 18 Curva de distribuição granulométrica da Amostra FP.

A análise granulométrica efectuada às lamas, provenientes das bacias de sedimentação da instalação industrial, foi realizada após secagem das mesmas na estufa, a 105 °C, até atingir massa constante. Posteriormente, o material seco foi moído, com recurso a moinho eléctrico e almofariz, disponibilizados pelo LGMC. Homogeneizou-se 1.000g de cada amostra, B1 e B3, e foram utilizados cerca de 100g, de cada amostra, para a realização deste ensaio. O material de cada amostra foi colocado numa coluna de peneiração mecânica, uma vez que apresentava partículas muito finas. Após a realização da análise granulométrica a cada uma das amostras B1 e B3, foram determinados os seguintes valores de material retido e passados, apresentados nas Tabelas 31 e 32, respectivamente. A curva de distribuição granulométrica permitiu estabelecer, para a amostra B1, o valor de diâmetro máximo das partículas (D_{90}) de 3mm, um diâmetro médio (D_{50}) de cerca de 0,367mm e um diâmetro mínimo (D_{10}) de 0,725mm. Para a amostra B3, os valores obtidos para os diâmetros, máximo (D_{90}), médio (D_{50}) e mínimo (D_{10}) foram de 3,375mm, 0,457mm e 0,08mm, respectivamente.

Tabela 29 Análise granulométrica da amostra B1.

Análise granulométrica - B1					
Massa da amostra a ensaiar (g) $m_a = 100g$					
Peneiros		Massa Retida (g)	% Retida (Total)	% Acumulada Retida (Total)	% Acumulada Passada (Total)
ASTM					
nº	mm	(m_x)	$[N_x = (m_x/m_a) \times N''_{10}]$	(N'_x)	($N''_x = 100 - N'_x$)
	9,5	0	0	0	100
4	4,75	1,02	1,02	1,02	98,98
10	2,00	17,5	17,50	18,52	81,5
18,52					
Fracção Retida no Peneiro 2,00 mm (nº10)					
Massa da amostra a ensaiar (g): $m_a = 82,5g$					
$N''_{10} = (m'_{10}/m_t) \times 100 : N''_{10} = 18,52$					
Peneiros		Massa Retida (g)	% Retida (Total)	% Acumulada Retida (Total)	% Acumulada Passada (Total)
ASTM					
nº	(m_x)	(m_x)	$[N_x = (m_x/m_a) \times N''_{10}]$	(N'_x)	($N''_x = 100 - N'_x$)
20	0,841	28	6,29	24,81	75,19
40	0,420	17,4	21,09	45,90	54,10
60	0,250	9,83	11,92	57,81	42,19
140	0,105	18,67	22,63	80,44	19,56
200	0,074	7,99	9,68	90,13	9,87
< 200	< 0,075	0,61	0,74	90,87	9,13

O Gráfico 19 apresenta a curva de distribuição granulométrica da amostra B1.

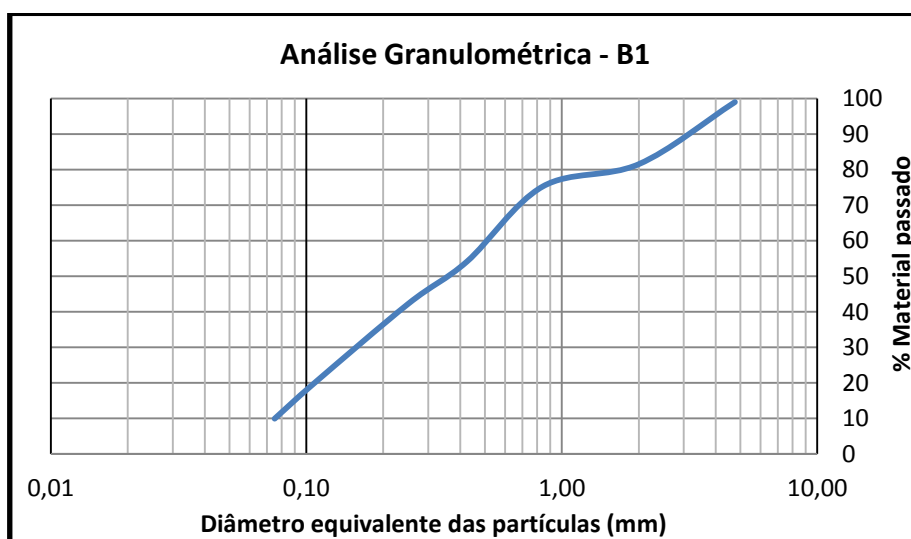


Gráfico 19 Curva de distribuição granulométrica da amostra B1.

Tabela 30 Análise granulométrica da amostra B3.

Análise granulométrica – B3					
Massa da amostra a ensaiar (g) $m_a = 100g$					
Peneiros		Massa Retida (g)	% Retida (Total)	% Acumulada Retida (Total)	% Acumulada Passada (Total)
ASTM					
nº	mm	(m_x)	$[N_x = (m_x/m_a) \times N''_{10}]$	(N'_x)	($N''_x = 100 - N'_x$)
	9,5	0	0	0	100
4	4,75	1,67	1,67	1,67	98,33
10	2,00	21	21,00	22,67	77,3
22,67					
Fracção Retida no Peneiro 2,00 mm (nº10)					
Massa da amostra a ensaiar (g): $m_a = 79g$					
$N''_{10} = (m'_{10}/m_t) \times 100 :$ $N''_{10} = 22,67$					
Peneiros		Massa Retida (g)	% Retida (Total)	% Acumulada Retida (Total)	% Acumulada Passada (Total)
ASTM					
nº	(m_x)	(m_x)	$[N_x = (m_x/m_a) \times N''_{10}]$	(N'_x)	($N''_x = 100 - N'_x$)
20	0,841	28,18	8,09	30,76	69,24
40	0,420	16,76	21,22	51,97	48,03
60	0,250	7,75	9,81	61,78	38,22
140	0,105	16,98	21,49	83,28	16,72
200	0,074	7,68	9,72	93,00	7,00
< 200	< 0,075	1,65	2,09	95,09	4,91

O Gráfico 20 apresenta a curva de distribuição granulométrica da amostra B3.

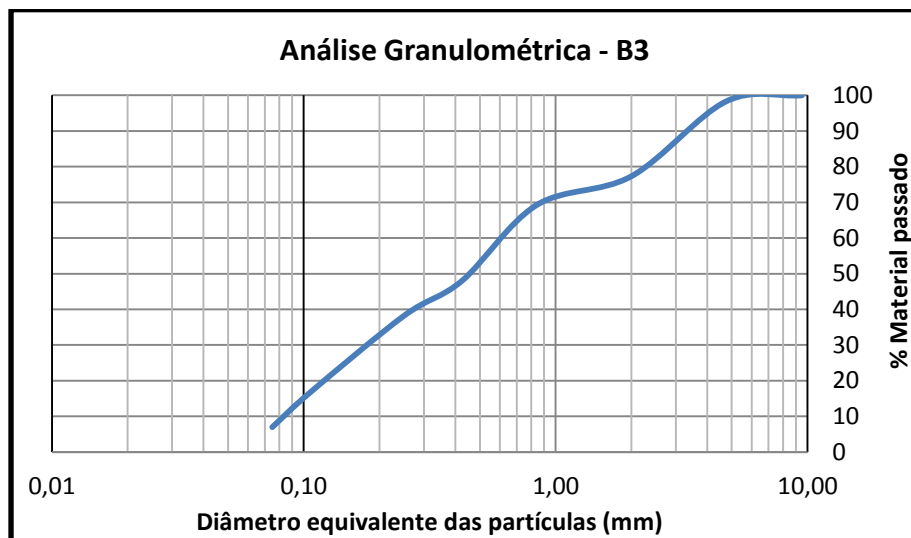


Gráfico 20 curva de distribuição granulométrica da amostra B3.

5.4 Análise Granulométrica – Sedimentação por Raios-X

Este ensaio foi realizado nas amostras oriundas das bacias de sedimentação e filtro prensa, nas instalações da FEUP, pelo CIGAR. Após a moagem, foram passados no peneiro #200 ($< 0,075$ mm) 100 g de cada uma das amostras B1, B2 e FP.

Durante a análise granulométrica por sedimentação de Raios-X, são efectuadas cinco leituras, para cada amostra, que serão recalculadas numa média, que se representará como resultado final.

De acordo com os resultados das análises efectuadas, a amostra FP possui um diâmetro mínimo (D_{10}) igual a $8,552 \mu\text{m}$, o diâmetro médio (D_{50}) de $88,432 \mu\text{m}$ e o diâmetro máximo (D_{90}) de $272,034 \mu\text{m}$. Uma vez que a amostra foi preparada para o ensaio com um corte ao peneiro #200, ($< 0,075$ mm), na realidade o diâmetro máximo da amostra é equivalente ao valor encontrado na análise granulométrica do FP. Através desta análise, também foi possível determinar a área de superfície das partículas, cerca de 0,324, a concentração da amostra igual a 0,0203 e ainda as médias ponderadas da superfície $D[3,2]$ e do volume $D[4,3]$, que correspondem aos valores $18,542 \mu\text{m}$ e $118,549 \mu\text{m}$, respectivamente. A curva de distribuição granulométrica das partículas desta amostra está representada no Gráfico 21.

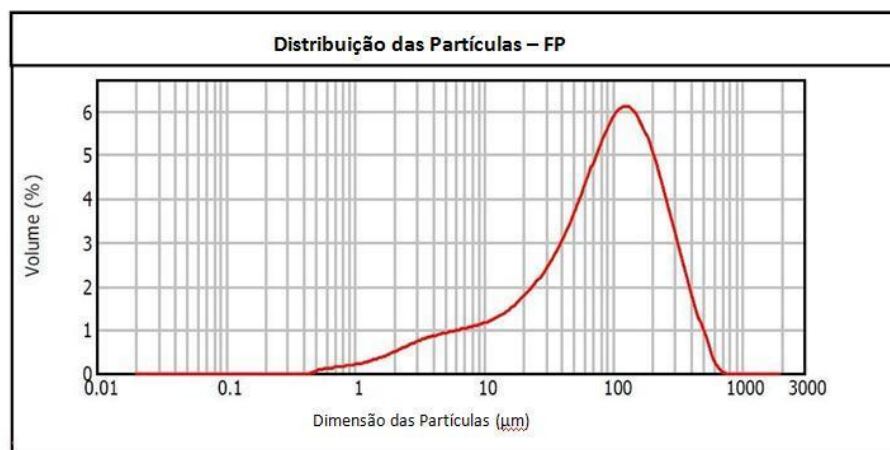


Gráfico 21 Curva de distribuição granulométrica da amostra FP.

Das bacias de sedimentação foram recolhidas duas amostras, uma proveniente da bacia mais antiga, já consolidada e com presença de coberto vegetal, designada de B1, e outra onde a descarga é actualmente realizada, denominada B3. Ambas passaram por etapas de secagem e moagem previamente à realização do ensaio.

Os resultados das análises efectuadas mostram que a amostra B1 possui um diâmetro mínimo (D_{10}) igual a $2,215 \mu\text{m}$, diâmetro médio (D_{50}) de $13,898 \mu\text{m}$ e o diâmetro máximo (D_{90}) de $40,565 \mu\text{m}$ e a sua curva de distribuição de partículas pode ser observada no Gráfico 22. A amostra B3

revelou, obviamente, resultados muito similares aos da B1, possuindo esta amostra um D_{10} igual a $2,502 \mu\text{m}$, um D_{50} de $15,059 \mu\text{m}$ e D_{90} de $43,580 \mu\text{m}$, estando a sua curva granulométrica expressa no Gráfico 23.

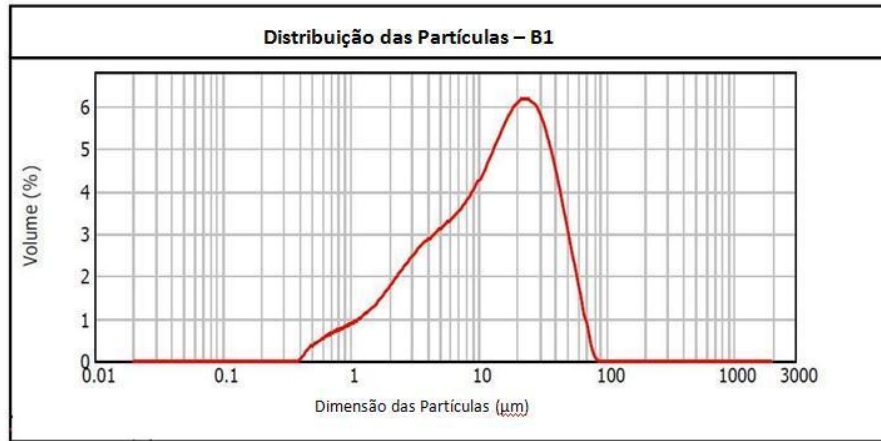


Gráfico 22 Curva de distribuição granulométrica da amostra B1.

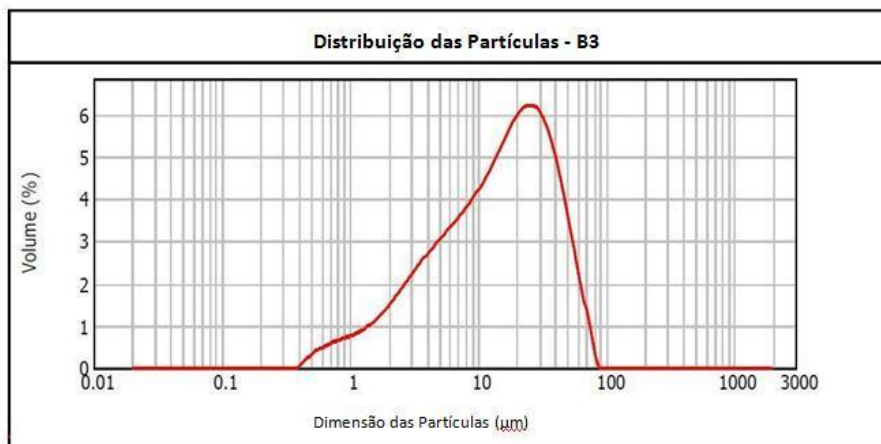


Gráfico 23 Curva de distribuição granulométrica da amostra B3.

Os restantes resultados da análise granulométrica por sedimentação por Raios-X às amostras B1 e B2, como a área de superfície específica, a concentração e as médias ponderadas estão representados na Tabela 31.

Tabela 31 Resultados da análise granulométrica pelo método de sedimentação por Raios-X, das amostras B1 e B3.

Resultados	B1	B3
Área de superfície específica	1,1	1,01
Concentração	0,0047	0,0045
Média ponderada da superfície D[3,2] (μm)	5,466	5,955
Média ponderada do volume D[4,3] (μm)	18,031	19,480

5.5 Análise Estatística

Neste subcapítulo apresentam-se os resultados obtidos após aplicação de certas ferramentas estatísticas sobre os dados analíticos. O propósito desta análise recai na obtenção de resultados que permitam estabelecer conclusões relativamente às variações de cada um dos elementos, à forma como se relacionam entre si e com a geologia onde estão inseridos.

A análise estatística incidu sobre a amostragem elaborada na realização da 2ª fase deste projecto, que abrange o zonamento químico do georrecurso. Foram analisados por FRXP 93 pontos pertencentes à envolvente da pedreira do Sangardão e a sua localização geográfica exacta. Após a obtenção de 26 elementos químicos para cada ponto analisado por FRXP, foram determinados os seus compostos associados. A análise estatística efectuou-se nos elementos de maior incidência e relevância, sendo eles: SrO, Fe₂O₃, MnO, CaO, Al₂O₃, SiO₂, K₂O, BaO e MgO. Apresentam-se os dados originais das amostras estudadas, os respectivos estatísticos básicos e os histogramas por elemento químico. Na Tabela 32, estão apresentados os elementos detectados para o conjunto das 93 amostras analisadas.

Tabela 32 Amostragem química dos pontos analisados.

Pontos	SrO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	TiO ₂ (%)	CaO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	K ₂ O (%)	BaO (%)	MgO (%)
f1	0,006	0,959	0,012	0,048	46,162	0,892	1,213	0,000	0,000	0,000
f2	0,007	0,316	0,013	0,000	59,999	0,964	1,185	0,000	0,000	0,000
f3	0,007	0,816	0,021	0,068	53,531	2,065	3,095	0,196	0,000	0,000
f4	0,008	0,103	0,015	0,000	55,760	0,000	0,451	0,000	0,000	0,000
f5	0,007	0,299	0,027	0,000	56,882	1,058	1,076	0,000	0,000	0,000
f6	0,007	0,309	0,021	0,000	52,145	0,743	0,961	0,000	0,000	0,000
f7	0,007	0,310	0,018	0,000	52,488	0,542	0,565	0,000	0,000	0,000
f8	0,008	0,143	0,017	0,000	60,626	0,661	0,460	0,000	0,000	0,000

f9	0,006	0,156	0,014	0,000	54,733	0,000	0,586	0,000	0,000	0,000
f10	0,008	0,140	0,015	0,000	53,030	0,000	0,383	0,000	0,000	0,000
f11	0,006	0,243	0,021	0,000	52,074	0,000	0,909	0,000	0,000	0,000
f12	0,008	0,386	0,017	0,000	54,490	0,514	0,913	0,000	0,000	0,000
f13	0,008	0,182	0,012	0,000	56,736	0,000	0,490	0,000	0,000	0,000
f14	0,007	0,203	0,015	0,000	51,570	0,000	0,409	0,000	0,000	0,000
p1	0,008	0,307	0,012	0,000	53,491	0,622	1,382	0,000	0,000	0,000
p2	0,007	0,383	0,013	0,027	48,910	1,247	2,950	0,000	0,000	0,000
p3	0,007	1,129	0,025	0,072	43,396	2,632	6,169	0,242	0,000	0,000
p4	0,008	0,429	0,018	0,053	57,774	3,685	6,343	0,000	0,000	0,000
p5	0,000	0,982	0,026	0,095	48,320	5,976	11,111	0,000	0,000	0,000
t6	0,009	0,162	0,010	0,000	58,225	0,803	1,213	0,000	0,000	0,000
t7	0,005	0,107	0,018	0,000	58,303	0,000	0,879	0,000	0,000	0,000
t8	0,008	0,671	0,027	0,110	51,027	3,713	8,724	0,000	0,000	0,000
t9	0,009	0,459	0,039	0,145	55,421	6,388	8,416	0,000	0,000	0,000
p10	0,005	0,506	0,044	0,048	55,110	3,125	6,011	0,000	0,000	0,000
t11	0,005	0,978	0,085	0,072	53,140	2,485	4,995	0,165	0,000	0,000
p12	0,008	0,505	0,015	0,077	55,305	5,062	7,778	0,000	0,000	0,000
p13	0,007	2,475	0,137	0,290	41,942	10,360	17,308	0,252	0,000	0,000
t15	0,005	0,437	0,014	0,072	59,078	4,387	6,338	0,000	0,000	0,000
t16	0,006	0,326	0,014	0,063	55,764	5,155	8,129	0,000	0,000	0,000
p18	0,007	0,240	0,018	0,040	59,258	2,237	3,222	0,000	0,000	0,000
p19	0,011	0,166	0,012	0,000	58,824	3,781	4,725	0,000	0,003	0,000
t20	0,008	0,144	0,008	0,052	58,289	2,385	3,470	0,000	0,000	0,000
t21	0,007	0,071	0,008	0,000	59,290	1,532	2,007	0,000	0,000	0,000
t22	0,008	0,223	0,014	0,040	59,995	3,446	5,419	0,000	0,000	0,000
t23	0,012	0,343	0,000	0,070	50,089	6,349	10,088	0,000	0,000	0,000
t24	0,006	0,190	0,013	0,050	60,007	3,626	4,313	0,000	0,000	0,000
t25	0,008	0,130	0,013	0,000	59,610	1,510	2,689	0,000	0,008	0,000
t26	0,007	0,280	0,009	0,000	56,423	0,724	1,095	0,000	0,000	0,000
t27	0,006	0,282	0,012	0,035	59,064	4,435	6,146	0,000	0,000	0,000
t28	0,006	0,698	0,019	0,067	55,905	8,712	10,679	0,000	0,000	0,000
p29	0,007	0,576	0,014	0,057	48,361	2,810	5,230	0,000	0,000	0,000
t30	0,006	0,969	0,028	0,097	48,653	3,611	8,625	0,000	0,000	0,000
t31	0,008	0,975	0,012	0,115	55,046	6,275	7,639	0,000	0,000	0,000
t32	0,006	1,025	0,014	0,180	56,519	3,879	6,229	0,000	0,000	0,000
p33	0,005	2,285	0,023	0,132	37,493	2,218	7,981	0,172	0,000	0,000
t34	0,007	0,405	0,010	0,088	58,495	5,493	7,554	0,063	0,000	0,000
t35	0,008	0,210	0,009	0,032	60,648	2,566	3,861	0,040	0,000	0,000

t36	0,006	0,934	0,031	0,409	43,505	8,393	14,418	0,219	0,000	0,000
t37	0,009	0,412	0,010	0,167	55,134	11,849	13,849	0,098	0,000	0,000
t38	0,011	0,375	0,012	0,057	58,400	6,111	7,237	0,049	0,000	0,000
t39	0,004	4,538	0,026	0,529	11,500	7,295	29,992	0,466	0,000	0,000
t40	0,012	0,343	0,010	0,090	56,644	5,623	7,515	0,086	0,000	0,000
t41	0,009	0,076	0,000	0,020	59,883	1,209	1,949	0,041	0,000	0,000
t42	0,007	0,229	0,013	0,048	59,021	4,892	6,043	0,090	0,000	0,000
t43	0,008	0,119	0,000	0,022	59,418	0,000	1,322	0,031	0,000	0,000
p44	0,008	0,751	0,027	0,274	53,298	5,387	11,479	0,177	0,000	0,000
t45	0,007	0,382	0,000	0,112	53,511	5,344	7,254	0,070	0,000	0,000
t46	0,009	0,515	0,010	0,085	54,773	6,763	9,400	0,122	0,000	0,000
t47	0,007	0,572	0,030	0,113	56,294	3,019	6,101	0,143	0,000	0,000
p48	0,005	0,825	0,019	0,057	44,197	1,209	7,934	0,147	0,004	0,000
p49	0,002	0,755	0,000	0,235	0,229	6,719	30,939	0,954	0,000	0,000
t50	0,006	0,164	0,017	0,028	55,523	0,901	2,424	0,064	0,000	0,000
t51	0,015	0,247	0,000	0,040	59,577	3,295	5,902	0,065	0,000	0,000
t52	0,007	0,435	0,013	0,067	58,203	7,482	10,792	0,088	0,000	0,000
t53	0,009	0,207	0,009	0,030	60,119	3,581	5,102	0,052	0,000	0,000
t54	0,009	0,376	0,009	0,060	54,678	5,194	7,712	0,055	0,000	0,000
f55	0,011	0,0886	0,000	0,013	60,219	0,000	0,374	0,000	0,019	0,000
f56	0,011	0,2002	0,012	0,017	65,653	0,000	0,685	0,034	0,027	0,000
f57	0,011	0,1759	0,000	0,015	65,127	0,000	0,642	0,000	0,027	0,000
f58	0,011	0,0829	0,009	0,010	63,794	0,000	0,368	0,000	0,020	0,000
f59	0,009	0,1973	0,015	0,015	65,807	0,896	0,956	0,000	0,029	0,000
f60	0,009	0,1387	0,012	0,013	67,265	0,000	1,014	0,000	0,026	0,000
f61	0,011	0,1401	0,000	0,020	63,917	1,113	1,352	0,000	0,025	0,000
f62	0,009	0,1344	0,013	0,008	59,852	0,000	0,501	0,000	0,022	0,000
f63	0,008	0,2416	0,019	0,013	59,098	0,000	0,642	0,000	0,022	0,000
f64	0,011	0,2030	0,013	0,013	65,659	1,455	1,594	0,029	0,029	0,000
f65	0,009	0,2645	0,014	0,018	65,487	1,391	1,245	0,000	0,029	0,000
t67	0,014	0,140	0,000	0,030	59,547	2,968	4,079	0,028	0,020	0,000
t66	0,005	0,222	0,014	0,259	0,362	2,222	4,002	0,082	0,018	0,000
t68	0,008	0,107	0,000	0,023	58,180	0,000	1,416	0,037	0,020	0,000
t69	0,009	0,090	0,000	0,025	58,566	1,056	2,295	0,049	0,020	0,000
t70	0,009	0,475	0,032	0,098	55,732	5,670	8,983	0,169	0,021	0,000
t71	0,008	0,117	0,010	0,028	56,038	0,000	1,737	0,057	0,020	0,000
t72	0,006	0,119	0,012	0,018	61,359	1,606	1,791	0,000	0,022	0,000
t73	0,007	1,292	0,347	0,365	47,310	6,934	10,071	0,219	0,026	0,000
t74	0,009	0,149	0,009	0,023	58,632	0,986	1,688	0,035	0,020	0,000

t75	0,013	0,214	0,010	0,038	55,867	1,260	2,999	0,061	0,015	0,000
t76	0,008	0,129	0,013	0,023	60,296	1,578	2,509	0,035	0,021	0,000
t77	0,009	0,229	0,013	0,048	55,785	1,971	3,981	0,053	0,019	0,000
t78	0,012	0,129	0,000	0,033	58,544	1,548	2,944	0,000	0,019	0,000
t79	0,006	1,431	0,034	0,240	38,362	3,817	10,095	0,182	0,013	0,000
t80	0,009	0,120	0,000	0,023	61,793	2,447	2,909	0,000	0,023	0,000
t81	0,006	0,123	0,017	0,028	59,663	2,009	2,976	0,034	0,026	0,000

Foram utilizadas várias ferramentas de estatística descritiva, das quais se apresentam as medidas de localização central, como a média aritmética e mediana, e de localização relativa, quartis, mínimo e máximo. Também se determinaram medidas amostrais de dispersão, como a amplitude, a variância, o desvio-padrão e o coeficiente de variância. A Tabela 33 apresenta os estatísticos básicos relativamente a composição química das 93 amostras analisadas.

Tabela 33 Estatísticos básicos da composição química das amostras analisadas.

Estatística	SrO (%)	Fe₂O₃ (%)	MnO (%)	TiO₂ (%)	CaO (%)	Al₂O₃ (%)	SiO₂ (%)	K₂O (%)	BaO (%)	MgO (%)
No. de observações	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93
Mínimo	0,000	0,071	0,000	0,000	0,229	0,000	0,368	0,000	0,000	0,000
Máximo	0,015	4,538	0,347	0,529	67,265	11,849	30,939	0,954	0,029	0,000
Freq. do mínimo	1	1	14	19	1	17	1	52	63	93
Freq. do máximo	1	1	1	1	1	1	1	1	3	93
Amplitude	0,015	4,467	0,347	0,529	67,036	11,849	30,571	0,954	0,029	0,000
1° Quartil	0,006	0,149	0,010	0,013	53,298	0,803	1,213	0,000	0,000	0,000
Mediana	0,008	0,265	0,013	0,035	56,519	2,218	3,470	0,000	0,000	0,000
3° Quartil	0,009	0,505	0,018	0,072	59,547	4,435	7,554	0,063	0,019	0,000
Média	0,008	0,461	0,020	0,067	54,400	2,837	5,082	0,056	0,007	0,000
Variância (n-1)	0,000	0,360	0,001	0,009	119,120	6,965	28,489	0,015	0,000	0,000
Desvio-padrão (n)	0,002	0,600	0,038	0,093	10,914	2,639	5,337	0,123	0,010	0,000
Coeficiente de variação	0,295	1,295	1,946	1,395	0,200	0,925	1,045	2,160	1,553	

A tabela apresenta as variações dos teores encontrados nas amostras analisadas, sendo que com exceção do Fe₂O₃, CaO, Al₂O₃, SiO₂ e do TiO₂, todos os restantes ocorrem com teores pouco significativos. Os teores mais elevados correspondem ao CaO e ao SiO₂ com valores médios de

54,40% e 5,08%, respectivamente. Contudo, verifica-se que 75% das amostras apresentam teores em SiO₂ e CaO entre 8% e 60%.

Pela observação dos valores médios (média e mediana) indicados na tabela anterior, verifica-se que grande parte dos elementos apresenta um valor de média superior ao valor da mediana, podendo concluir-se que se está perante uma distribuição com assimetria positiva, ou seja, existe maior concentração de dados na zona de valores mais reduzidos da amostra. Por sua vez, o elemento CaO apresenta o valor da média inferior ao do valor da mediana, promovendo assim uma distribuição com assimetria negativa, criando maior concentração de dados na faixa de valores mais elevados da amostra. Os elementos SrO e MgO apresentam valores de média e mediana coincidentes, o que resulta numa distribuição simétrica.

Os histogramas, apresentados na Figura 37, traduzem graficamente a forma de distribuição de frequências da amostra, confirmando-se assim, o tipo de distribuição referido previamente. O histograma do elemento CaO ostenta maior frequência relativa para teores da ordem dos 60%. Por sua vez, o elemento Al₂O₃ apresenta valores de frequência relativa inferiores, na ordem dos 0,5, para teores inferiores a 5%, e o SiO₂ apresenta frequência relativa de 0,7 para teores inferiores a 10%. Os elementos Fe₂O₃, K₂O e TiO₂ apresentam frequências relativas, na ordem dos 0,8 – 0,9, para teores inferiores 1 %, 0,2 % e a 0,1 %, respectivamente. Através dos histogramas do MnO e do MgO constata-se a fraca expressividade destes elementos, uma vez que o MnO apresenta frequência superior a 0,9 para teores inferiores a 0,1 % e o MgO frequência igual a 1 para teores inferiores 0,025%.

Vários elementos apresentam um coeficiente de variação elevado, resultado dos teores máximos detectados estarem afastados do valor da média.

Através de diagramas de extremos e quartis ou caixas de bigodes (Gráfico 24) podem ser observadas as seguintes medidas de localização: amplitude, quartis, mínimo e máximo, mediana e média, permitindo comparar os vários elementos num mesmo gráfico. As caixas de bigodes mais expressivas são as que correspondem aos elementos CaO, Al₂O₃ e SiO₂, onde é possível observar que a média correspondente ao elemento CaO é inferior à mediana, como já tinha sido anteriormente referido, contrariamente ao que acontece com os outros dois elementos. As amplitudes são facilmente perceptíveis nos elementos mais expressivos como o CaO e a SiO₂, uma vez que apresentam valores de amplitude de 67,036 % e 30,571 %, respectivamente.

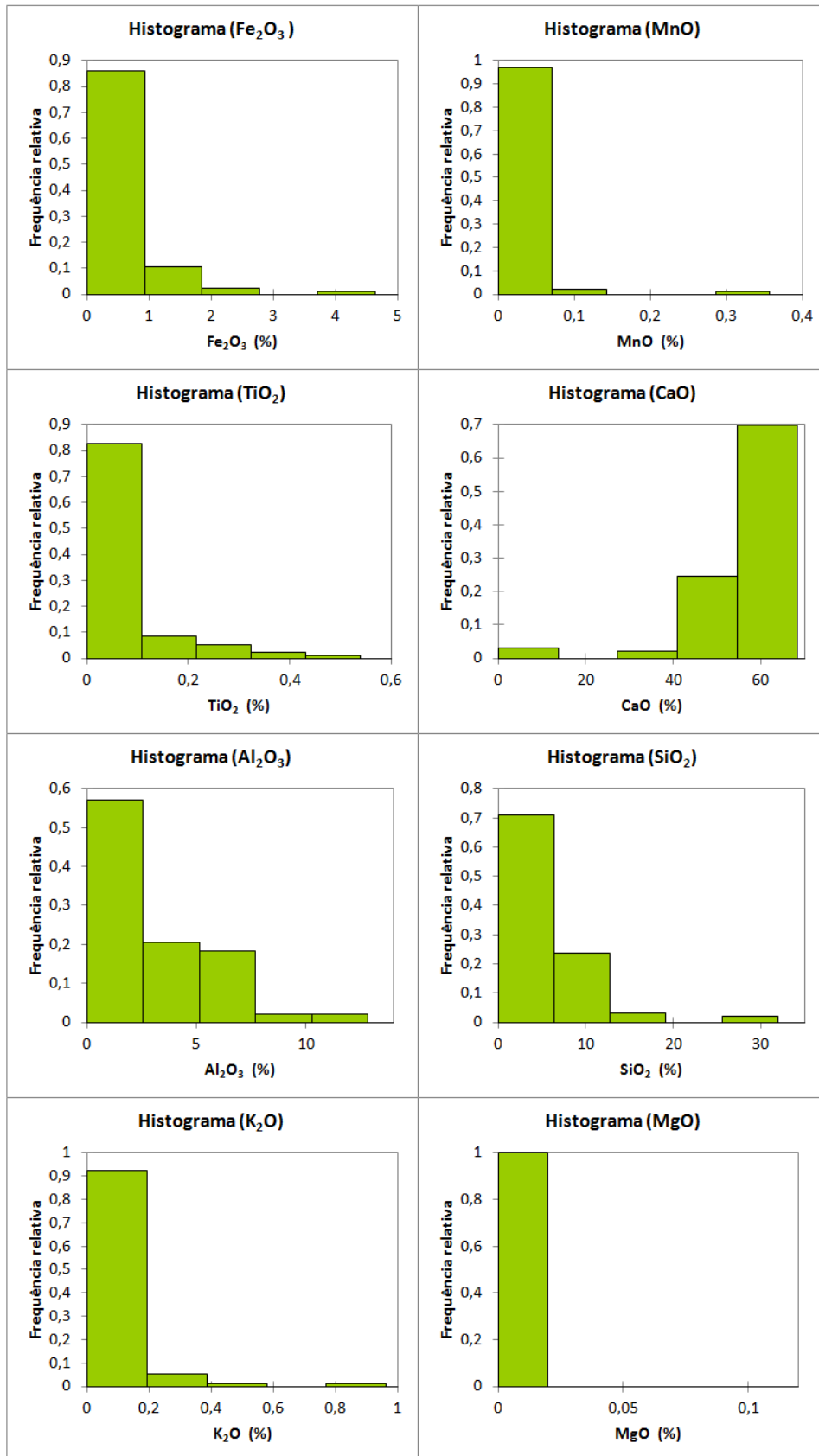


Figura 37 Histogramas representativos da frequência dos compostos químicos das amostras analisadas.

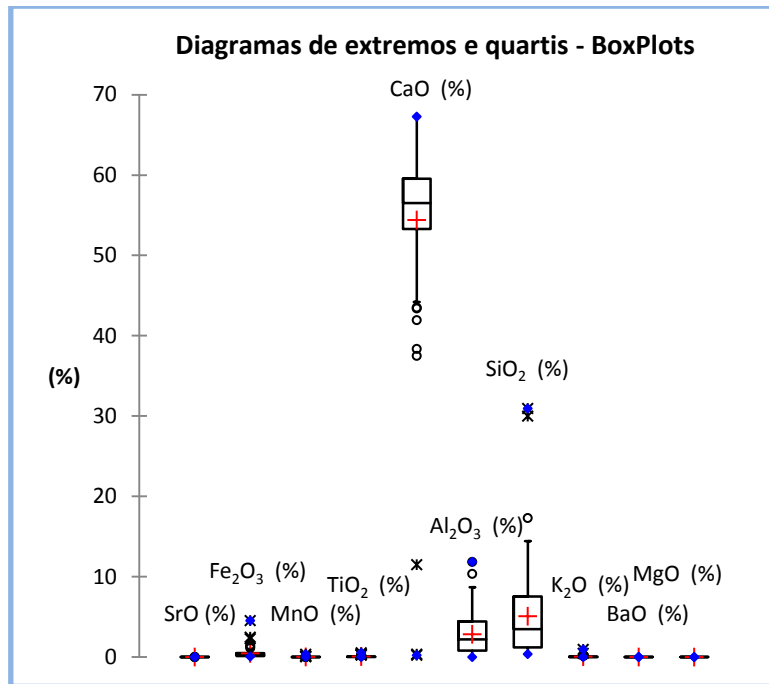


Gráfico 24 Diagramas de extremos e quartis comparativos dos elementos detectados pela análise.

Após efectuada a análise estatística relativa à distribuição dos elementos das amostras, realizou-se a análise de correlação, que visa estabelecer o grau de relação ou dependência linear existente entre variáveis. Esta análise tem como base um coeficiente que assume valores entre -1 e 1. O sinal indica a direcção, se a correlação é positiva ou negativa, e o valor da variável indica a força da correlação. A Tabela 34 apresenta a matriz de correlação de (Pearson), onde a vermelho estão indicados os valores das variáveis com maior força de correlação e a negrito os valores, diferentes de zero, com um nível de significância $\alpha = 0,05$.

A correlação mais forte, verificada por esta análise, é apresentada pelas variáveis $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ e $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, indicando uma dependência linear positiva na ordem dos 0,8 %. O CaO e o K_2O representam as variáveis que apresentam maior dependência linear negativa, com um valor de -0,719. As variáveis que apresentam as correlações mais fracas são o BaO – MnO e o BaO – K_2O , com valores que rondam os 0,08% e os 0,1%, respectivamente.

Tabela 34 Matriz de Correlação (Pearson) das variáveis analisadas.

Variáveis (%)	SrO	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	BaO	MgO
SrO	1	-0,390	-0,178	-0,319	0,501	-0,149	-0,344	-0,323	0,373	0,000
Fe ₂ O ₃	-0,390	1	0,352	0,767	-0,589	0,463	0,701	0,534	-0,229	0,000
MnO	-0,178	0,352	1	0,461	-0,150	0,286	0,216	0,213	0,084	0,000
TiO ₂	-0,319	0,767	0,461	1	-0,670	0,664	0,805	0,635	-0,119	0,000
CaO	0,501	-0,589	-0,150	-0,670	1	-0,306	-0,660	-0,719	0,235	0,000
Al ₂ O ₃	-0,149	0,463	0,286	0,664	-0,306	1	0,806	0,407	-0,329	0,000
SiO ₂	-0,344	0,701	0,216	0,805	-0,660	0,806	1	0,783	-0,299	0,000
K ₂ O	-0,323	0,534	0,213	0,635	-0,719	0,407	0,783	1	-0,099	0,000
BaO	0,373	-0,229	0,084	-0,119	0,235	-0,329	-0,299	-0,099	1	0,000
MgO	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1

Os valores em negrito são diferentes de 0 com um nível de significância alfa=0,05

5.6 Zonamento do Georrecurso

5.6.1 Geologia local¹ e Metodologia

Esta dissertação tem como principal objectivo conhecer a contribuição que a espectrometria de fluorescência de raios-x, empregando o equipamento portátil, possui no zonamento de um georrecurso.

A fim de caracterizar quimicamente o georrecurso, foram estrategicamente escolhidos e analisados locais, ao longo da área em estudo. Em cada local, foi realizada uma amostragem do material através da análise por FRXP e o seu respectivo posicionamento geográfico (Figura 38). Foram amostrados 93 locais, através deste método de análise, e com recurso ao software de modelação – *Surfer*, foram elaborados modelos digitais, 2D e 3D, referente à composição química do georrecurso. Dos 26 compostos químicos detectados pela análise de FRXP, foram apurados 9 que apresentam maior expressividade e relevância ao nível dos próprios teores detectados e das especificações exigidas pelas indústrias. A Figura 38 apresenta o registo do posicionamento geográfico do local.

¹ Informação obtida através do relatório intitulado “Ampliação da área de exploração da pedra n.º 2786 “Sangardão”” referente ao plano de pedra.



Figura 38 Registo do posicionamento geográfico do local com recurso ao GPS de alta precisão Trimble Geoexplorer.

A pedra do Sangardão desenvolve-se num flanco de encosta suave, com sentido preponderante E-SE, entre as cotas 105 m e 200 m, aproximadamente. Enquadrada, a Norte, pela pedra do Vale da Pia, que se encontra fisicamente integrada, a Oeste, pelo traçado do IC2, a Este, pelas vertentes do Cruto e, a Sul, pelas vertentes da elevação do Circulo (Figuras 39 e 49).

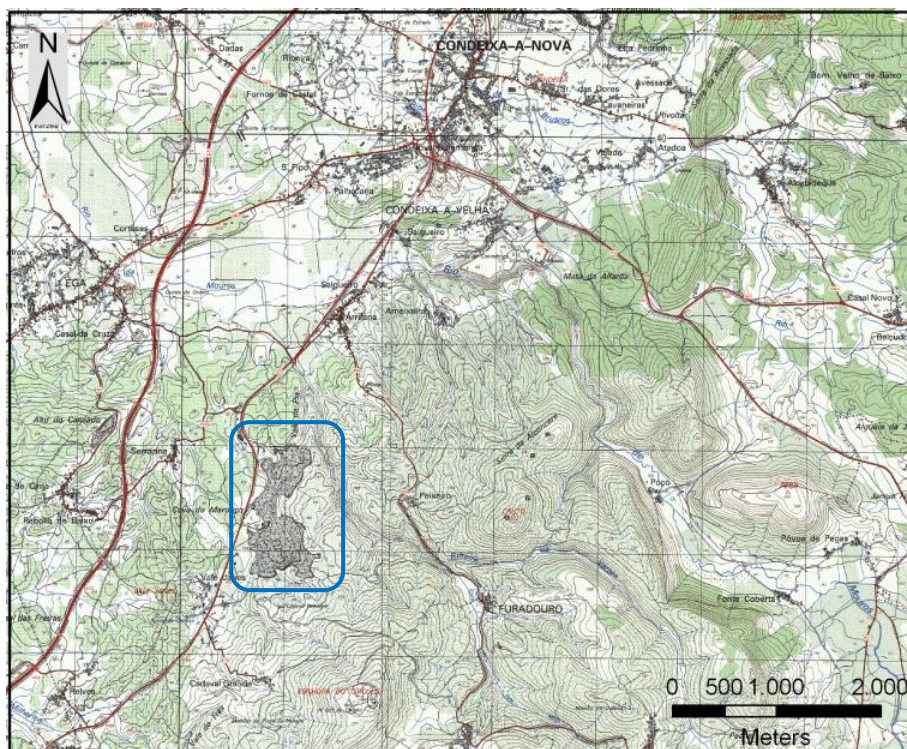


Figura 39 Localização da pedra do Sangardão (a azul), Concelho de Condeixa-a-Nova. Adaptação das folhas 240, 241, 250, 251 da carta topográfica de Portugal, na escala 1/25 000. (IGeoE, 2001/2002, ed. 3)

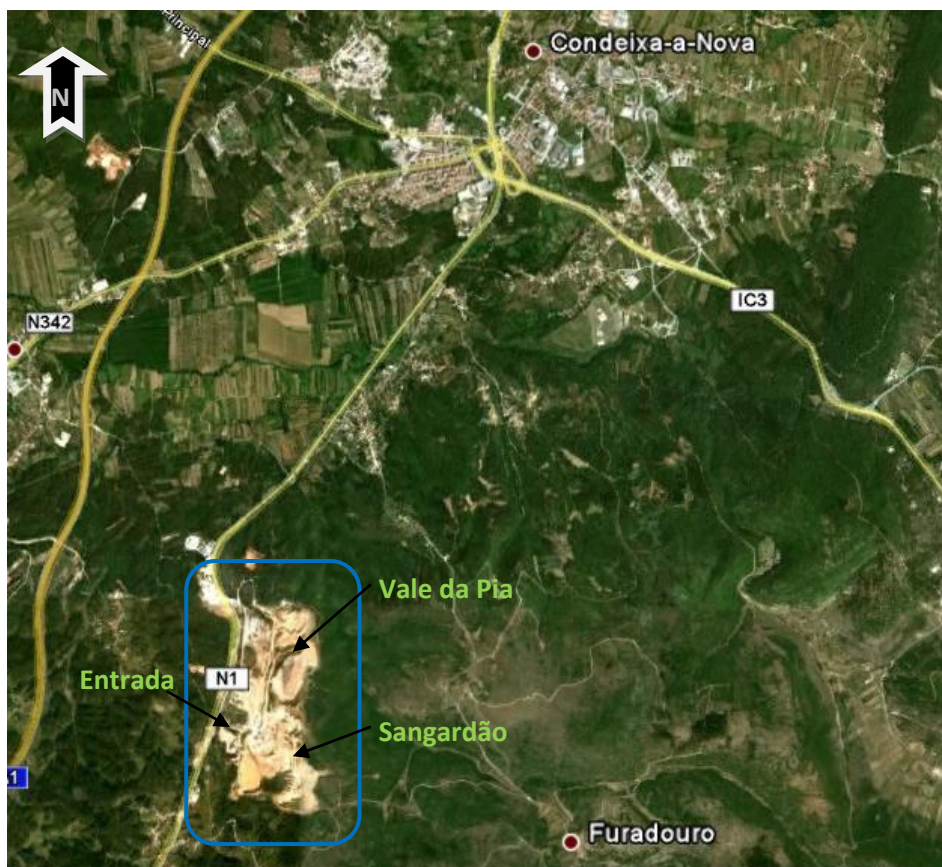


Figura 40 Localização da pedreira (a azul) e área envolvente (adaptado de GoogleEarth, 2011).

A pedreira do Sangardão evolui no afloramento do Jurássico médio, em calcários compactos bem estratificados de cor cinzenta escura com apontamentos de cor bege, apresentando-se em bancos de estratificação regular muito fracturados, alternando com falhas cujas possanças variam entre os poucos centímetros até dois a três metros. As falhas estão preenchidas por material argiloso ou areno-argiloso e representam-se, geralmente, com orientações sub-verticais, de certa forma coincidentes com o modelo tectónico regional, apresentando famílias de fracturas SSW-NNE e, com menor expressão, NW-SE.

As características macroscópicas da rocha calcária observável na área da pedreira, equiparada à informação provida pela notícia explicativa da carta geológica 19-C, levam à inserção destas formações no Bajociano e Batoniano, não sendo identificados qualquer tipo de materiais fósseis. Desde o início da lavra activa desta pedreira até às actuais cotas base de escavação, que não se verificam outras formações litológicas para além do calcário e as suas intercalações de argilas. Através de furos de captação de água subterrânea realizados na pedreira, sabe-se que a espessura da formação calcária é superior a 150m, visto que se atingiu profundidades desta ordem, sempre em calcário.

Na envolvente da pedreira do Sangardão sobressaem, em forma de cúpula, os cimos calcários do Circulo (v.g. 420 m), Cruto (v.g. 356 m) e Vale de Janes (v.g. 158 m). Mais para E-SE, a Serra do Rabaçal, que juntamente com estas elevações delimitam a zona norte do Maciço de Sicó, estrutura geomorfológica constituída principalmente por rochas carbonatadas do Jurássico, compartimentada por um conjunto de falhas transversais, NE-SW, dividindo-a em blocos, assim como, uma escadaria tectónica com descida para NW.

5.6.2 Modelação Digital

Esta, permite a criação de mapas de contorno de superfície em 2D e 3D, para uma melhor compreensão da topografia do terreno (modelos digitais de terreno, MDT) e da forma como os elementos químicos estão distribuídos ao longo da área estudada.

Foram elaborados mapas de contorno de superfície relativos à topografia do terreno, utilizando os dados referentes às coordenadas e cotas, recolhidos por GPS, e respectiva distribuição química detectada pela análise por FRXP, para cada ponto amostrado.

Estes mapas proporcionam uma melhor percepção visual dos locais com maior ou menor expressão de um determinado elemento químico. Após a constatação da distribuição e valor de teor de cada composto químico, será possível indicar quais os locais mais apropriados para a exploração do georrecurso, relativamente à sua possível aplicação nas indústrias consumidoras.

Mapa de contorno de superfície 2D e 3D

Primeiramente, elaborou-se um mapa referente à superfície da área estudada, no qual foram introduzidos 180 pontos (coordenadas e cotas), de forma a permitir uma visualização mais fidedigna do local. A Figura 41, representa a área amostrada em 2D, que apresenta um relevo mais irregular a sudoeste e a nordeste, com cotas a variar entre os 120 e os 205 m. O ponto mais baixo é referente ao local de exploração do “Vale da Pia”, com a cota mínima a rondar os 70 m. A partir do mapa de modelação digital de superfície 3D (Figura 42), é possível obter uma percepção mais nítida do relevo e confirmar o depreendido pelo mapa a 2D, que o local com cota mais elevada é referente ao local de exploração do “Sangardão”, localizado a sudoeste, e o menos elevado, localizado a nordeste e referente ao local de exploração do “Vale da Pia”. Este local apresenta variações de cota de relevo na ordem dos 70 aos 205 m.

Modelação de Superfície 2D

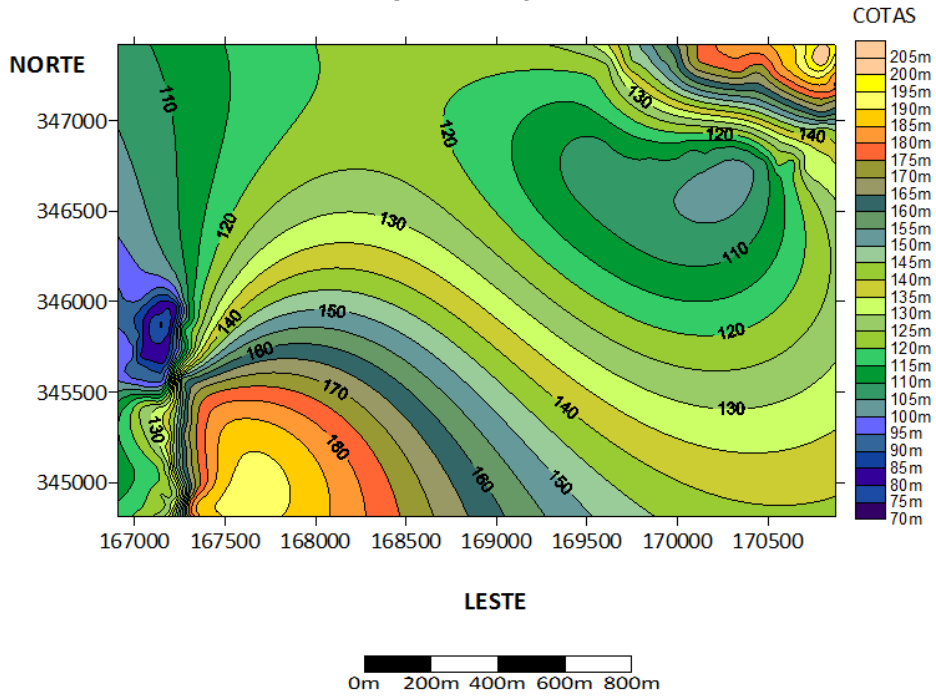


Figura 41 Mapa de contorno de superfície da área em estudo, em 2D.

Modelação de Superfície 3D

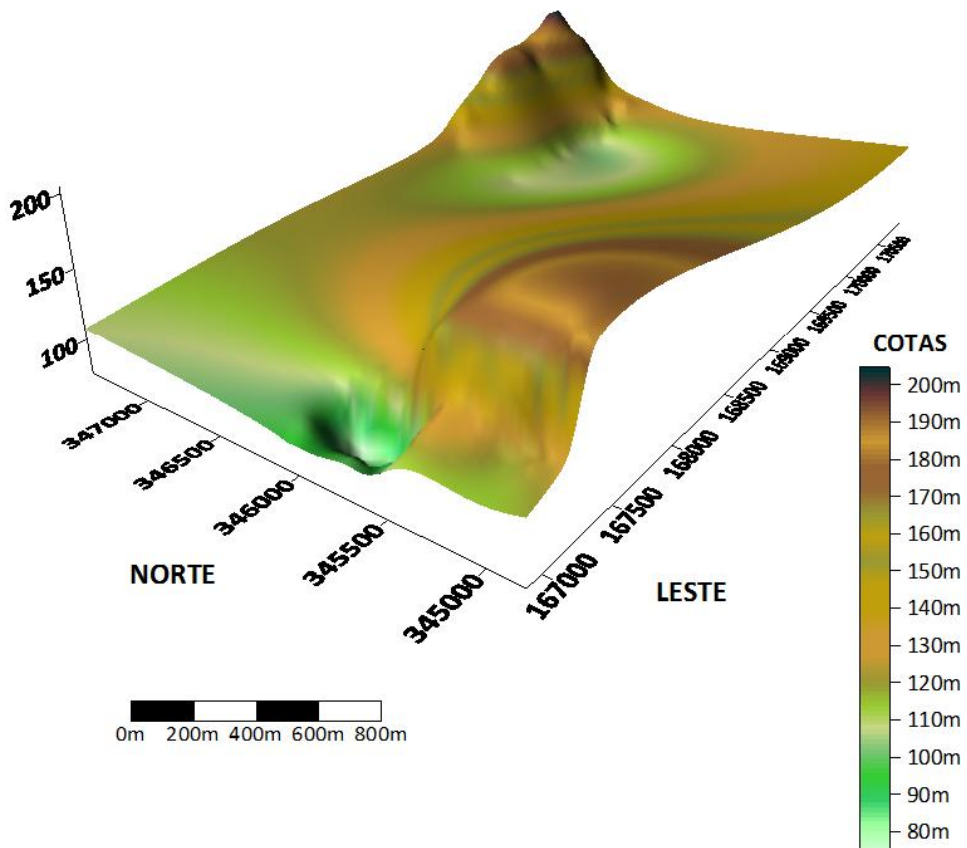


Figura 42 Modelação da superfície do local estudado, em 3D.

Modelação dos teores detectados

Tal como foi referido anteriormente neste capítulo, dos 26 compostos químicos detectados para cada ponto amostrado, foram escolhidos 9 com maior expressividade ao nível dos teores identificados e com maior relevância relativa às especificações exigidas para aplicação da matéria-prima nas indústrias. Os elementos analisados e, conseqüentemente, modelados com recurso ao software *Surfer* foram o CaO, Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃, K₂O, MnO, SrO e TiO₂.

Pela observação dos mapas de distribuição de teor de CaO (Figura 43 e 44) é possível identificar de imediato a presença do elemento em quase toda da área de estudo. O CaO apresenta elevada expressividade de teor, da ordem dos 55 – 60%, em grande parte da área mapeada (amarelo claro). Identifica-se, porém, pequenas zonas em que o CaO apresenta valores inferiores a 45 %, chegando mesmo a verificar-se dois pequenos pontos com valores inferiores a 5%.

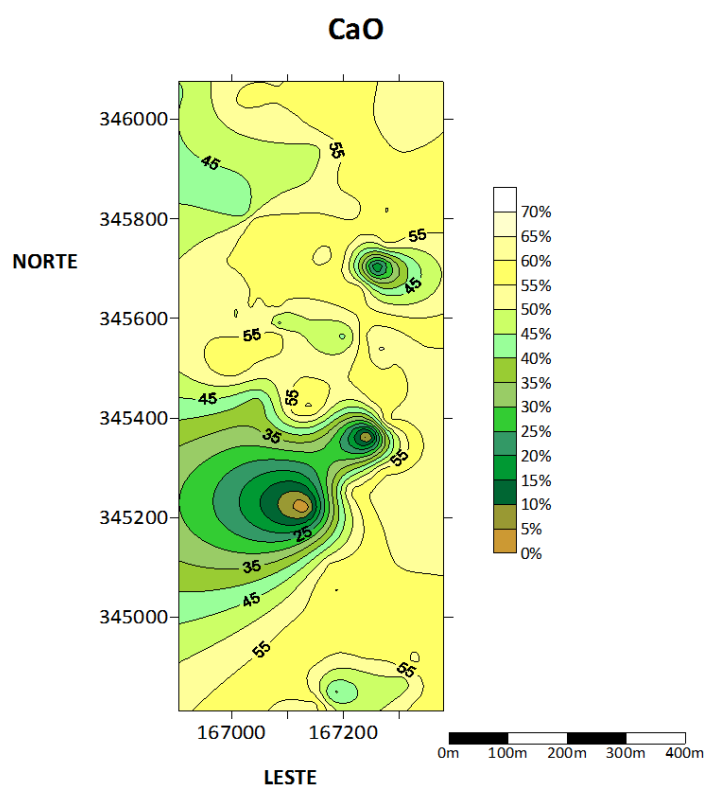


Figura 43 Mapa de distribuição de teor de CaO, em 2D.

Também se torna possível observar a tendência de aumento de teor de CaO à medida que se avança para sul.

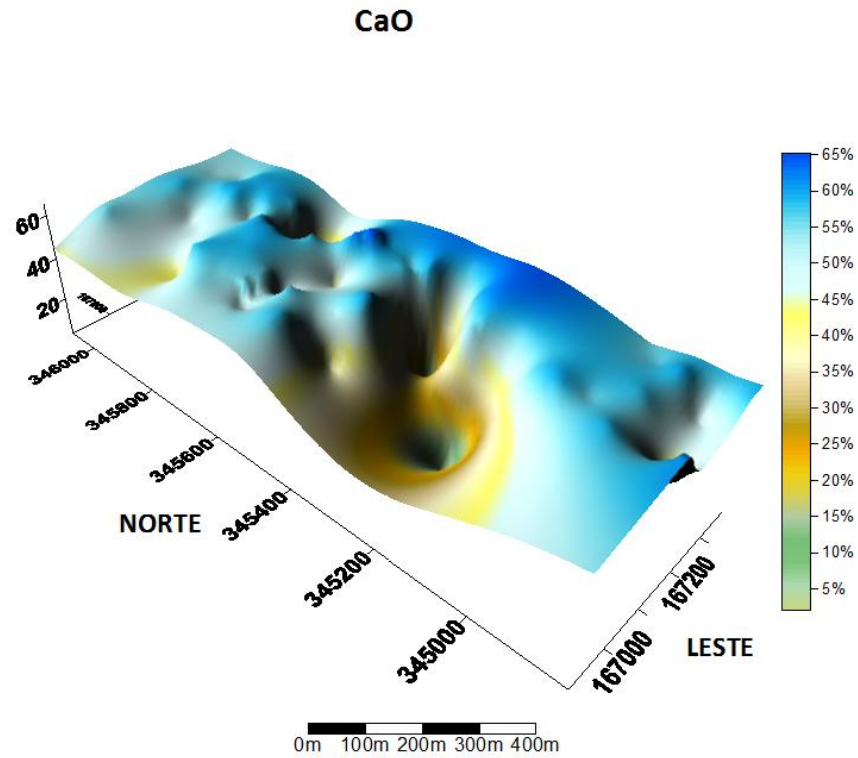


Figura 44 Mapa de distribuição de teor de CaO, em 3D.

Nos mapas de distribuição de teores de TiO_2 e K_2O , é possível identificar a reduzida expressividade dos dois teores, uma vez que ambos apresentam grandes áreas correspondentes a valores inferiores a 0,15%.

Nos mapas de distribuição de teor de TiO_2 (Figura 45 e 46), identificam-se pequenos locais distribuídos por toda área do mapa com valores que rondam os 0,3 – 0,4 %, sendo estes, os valores representativos do maior teor detectado para este elemento

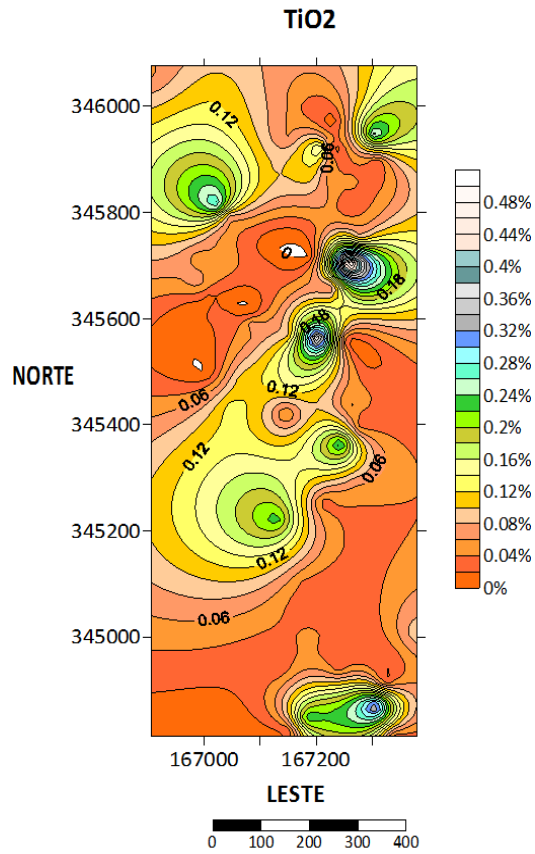


Figura 45 Mapa de distribuição de teor em TiO₂, em 2D.

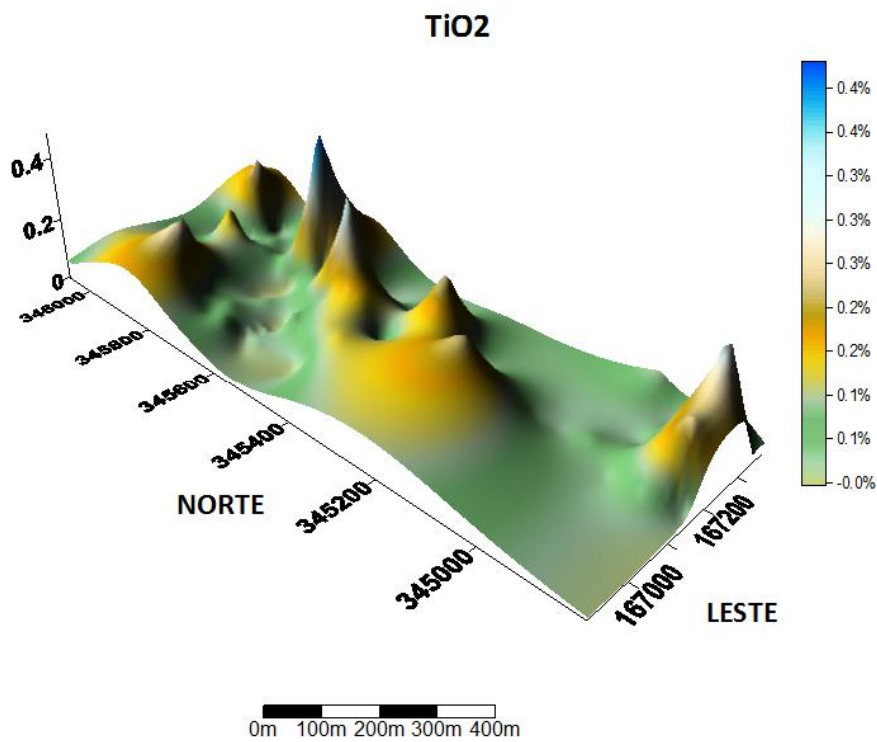


Figura 46 Mapa de distribuição de teor em TiO₂, em 3D.

Relativamente aos mapas do elemento K_2O (Figura 47 e 48), pode-se identificar uma maior distribuição de teores, de maior valor percentual, localizado numa zona mais a norte da área em estudo, com valores que rondam os 0,8 – 0,9% de teor máximo.

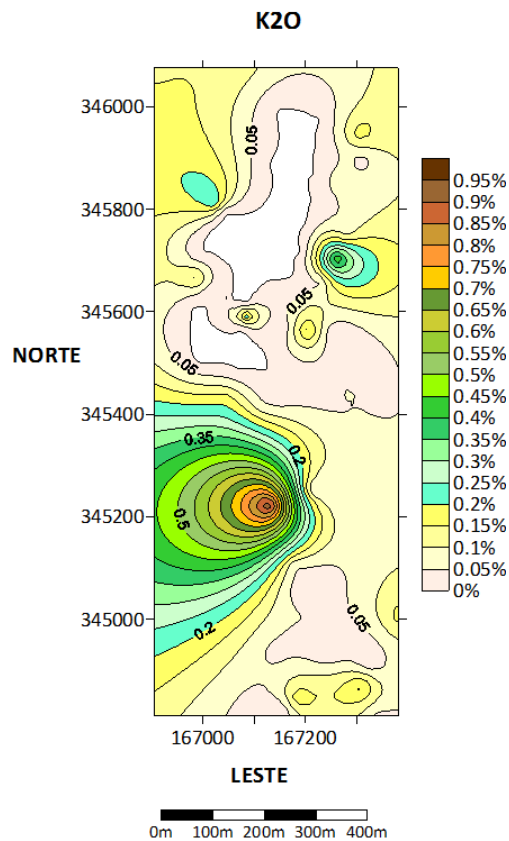


Figura 47 Mapa de distribuição de teor em K_2O , em 2D.

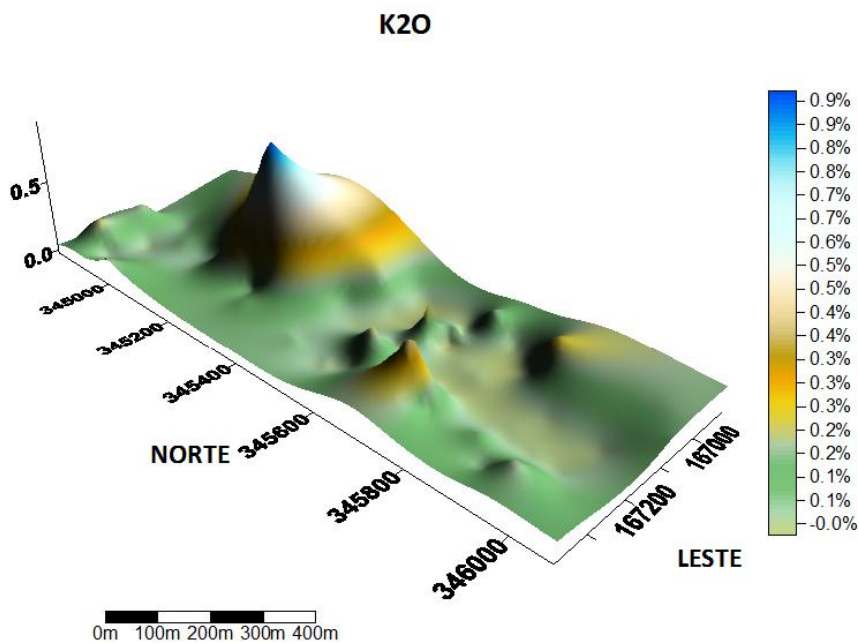


Figura 48 Mapa de distribuição de teor em K_2O , em 3D.

Nas Figuras 49 e 50 estão representados os mapas de distribuição de teor em Fe_2O_3 em 2 e 3 dimensões, respectivamente. O mapa do elemento Fe_2O_3 apresenta uma maior distribuição de teores, sendo possível identificar quatro zonas de valores mais elevados. O teor de Fe_2O_3 mais expressivo ronda os 0,2 – 0,4 % enquanto o menor teor detectado é da ordem dos 4%.

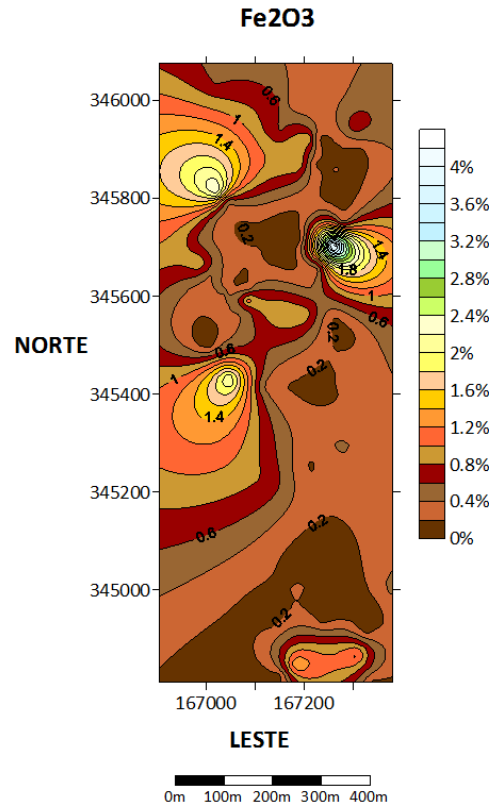


Figura 49 Mapa de distribuição de teor em Fe_2O_3 , em 2D.

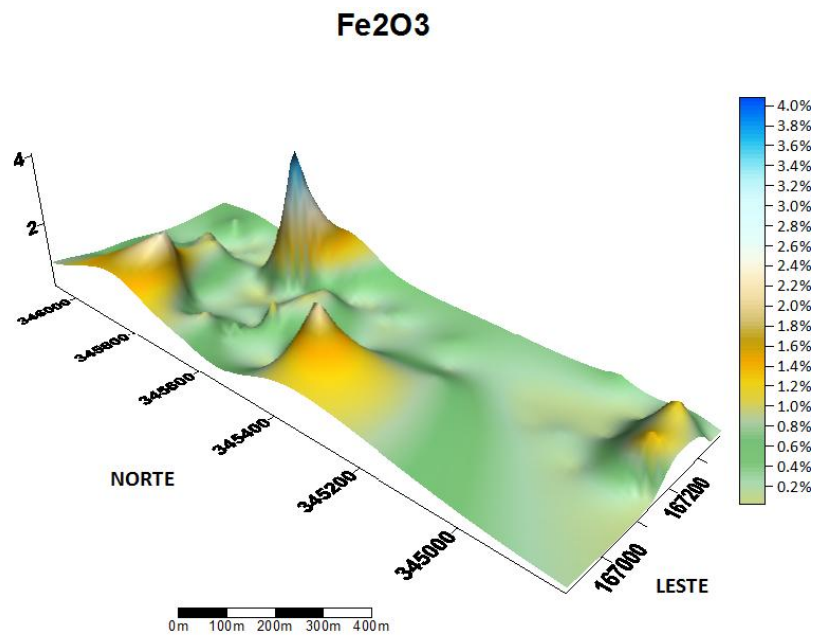


Figura 50 Mapa de distribuição de teor em Fe_2O_3 , em 3D.

Os mapas referentes ao elemento MnO (Figura 51 e 52) demonstram uma clara predominância de teores entre 0 e 0,08%, não sendo, portanto, um elemento com grande significado. A distribuição dos teores indica um predomínio de teores mais elevados nos extremos da área amostrada.

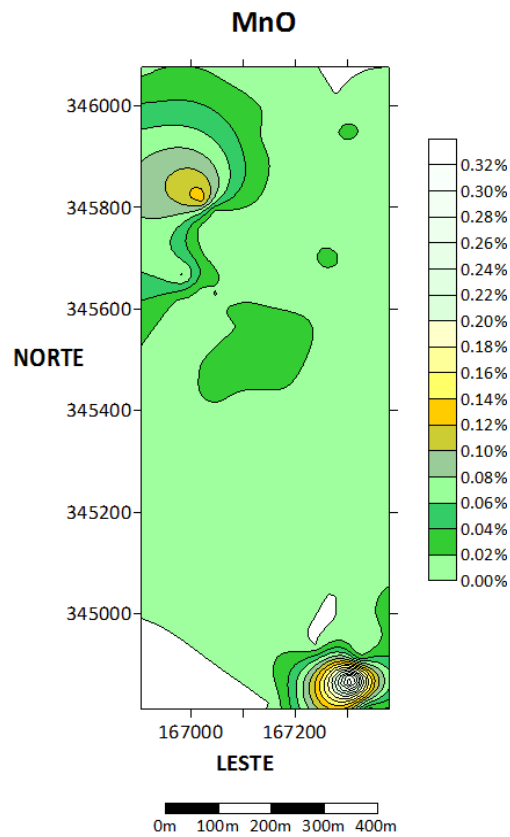


Figura 51 Mapa de distribuição de teor em MnO, em 2D.

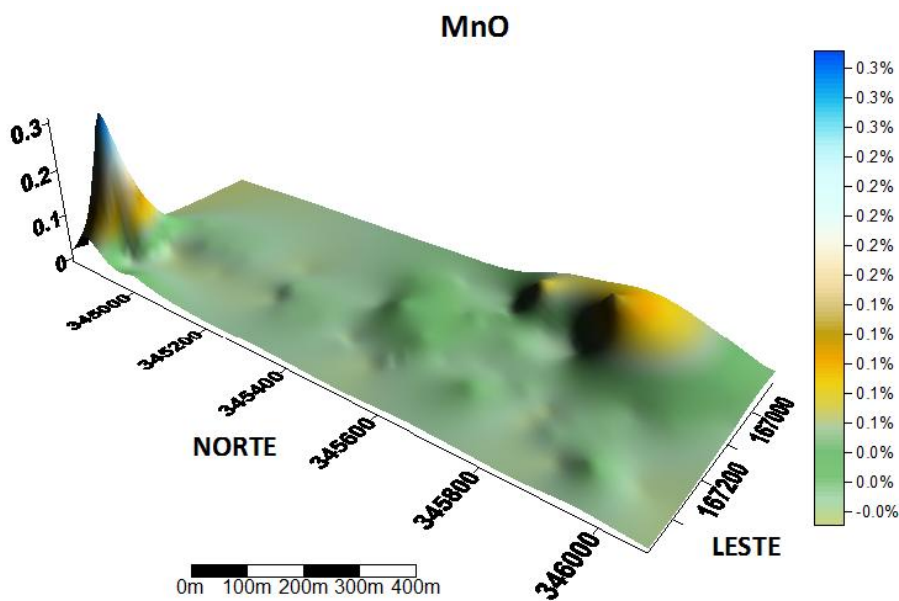


Figura 52 Mapa de distribuição de teor em MnO, em 3D.

A partir dos mapas de distribuição de teor de Al_2O_3 (Figura 53 e 54) é possível identificar maior predominância de teores na ordem dos 2 a 4 %, distribuídos quase uniformemente pela área do mapa. Identificam-se, também, quatro zonas mais demarcadas (a cinza), onde os teores de Al_2O_3 são quase inexistentes. Este mapa indica também, uma elevada distribuição de teores, numa gama de 0 a 12 %, onde se verifica a existência de teores mais elevados apenas em locais esporádicos, com pouca representatividade.

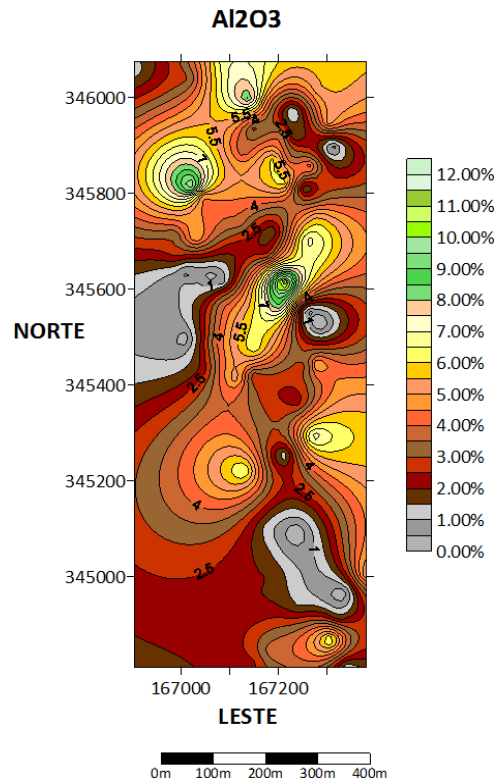


Figura 53 Mapa de distribuição de teor em Al_2O_3 , em 2D.

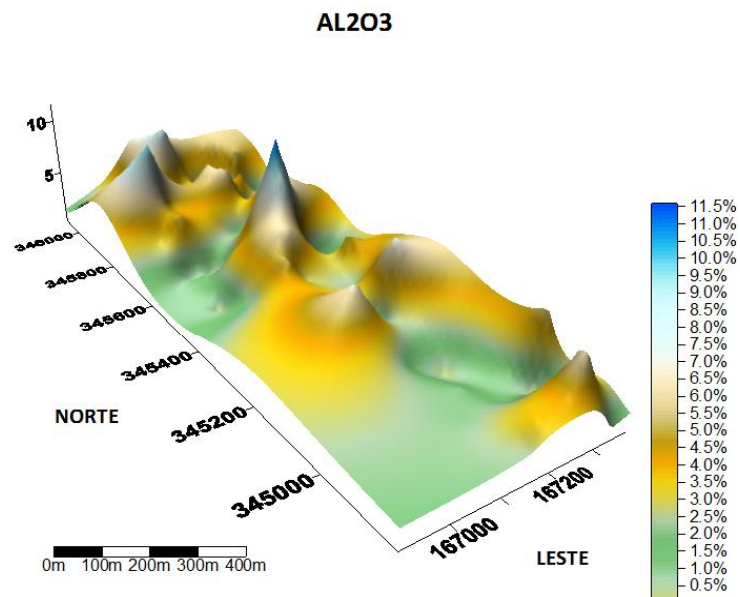


Figura 54 Mapa de distribuição de teor em Al_2O_3 , em 3D.

As Figuras 55 e 56 apresentam os mapas de distribuição de teor de SiO_2 , o elemento mais representativo depois do CaO . Ao contrário dos mapas já descritos, os referentes ao elemento SiO_2 apresentam uma diversa distribuição de teores, numa escala de teor de 0 a 30 %. Prontamente, são identificadas as distribuições de teores na ordem dos 4 aos 10% de SiO_2 , embora também se detectem pequenos nichos de teores superiores a 12%.

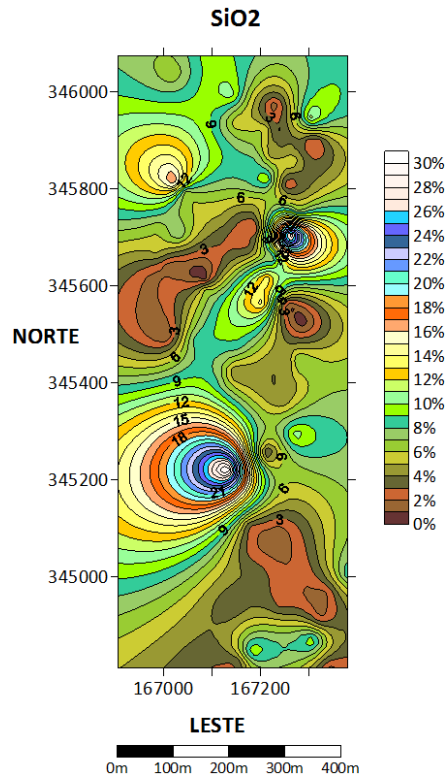


Figura 55 Mapa de distribuição de teor de SiO_2 , em 2D.

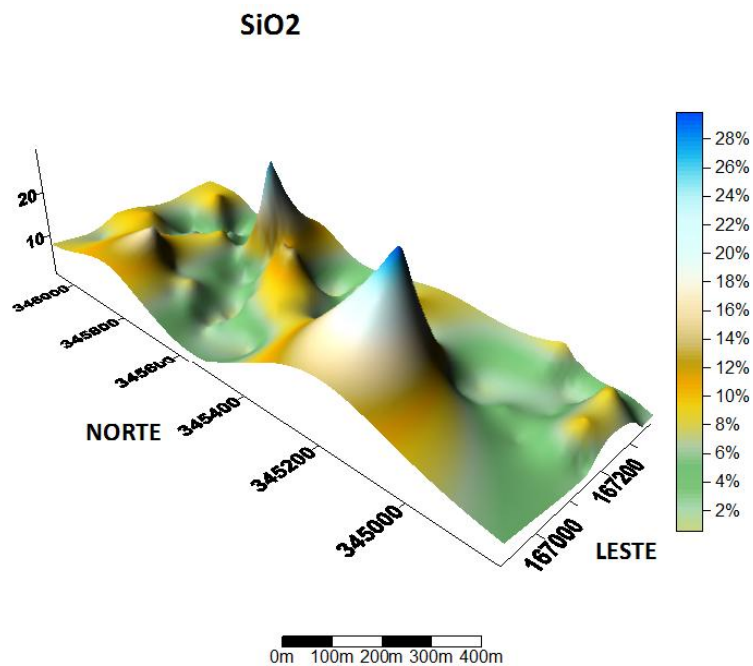


Figura 56 Mapa de distribuição de teor de SiO_2 , em 3D.

Foram detectados valores de teor de SrO quase sem expressão, inferiores a 0,02%, o que resultou na modelação, em 2 e 3 dimensões, dos mapas de distribuição de teores que estão apresentados nas figuras 57 e 58.

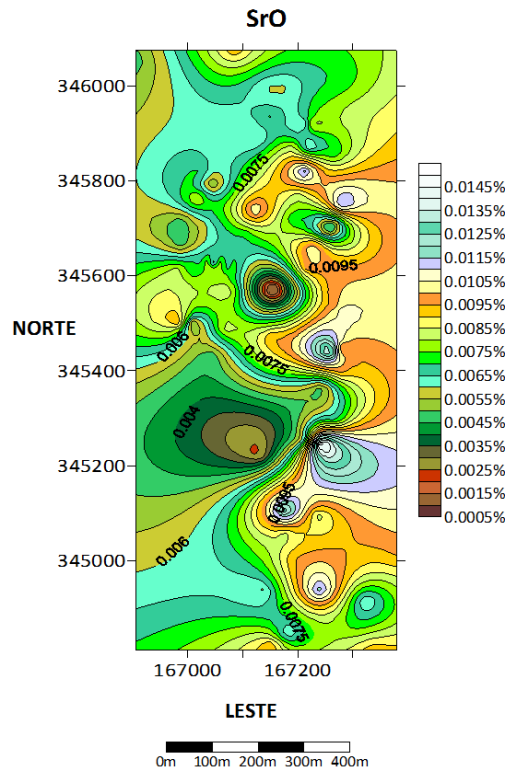


Figura 57 Mapa de distribuição de teor de SrO, em 2D.

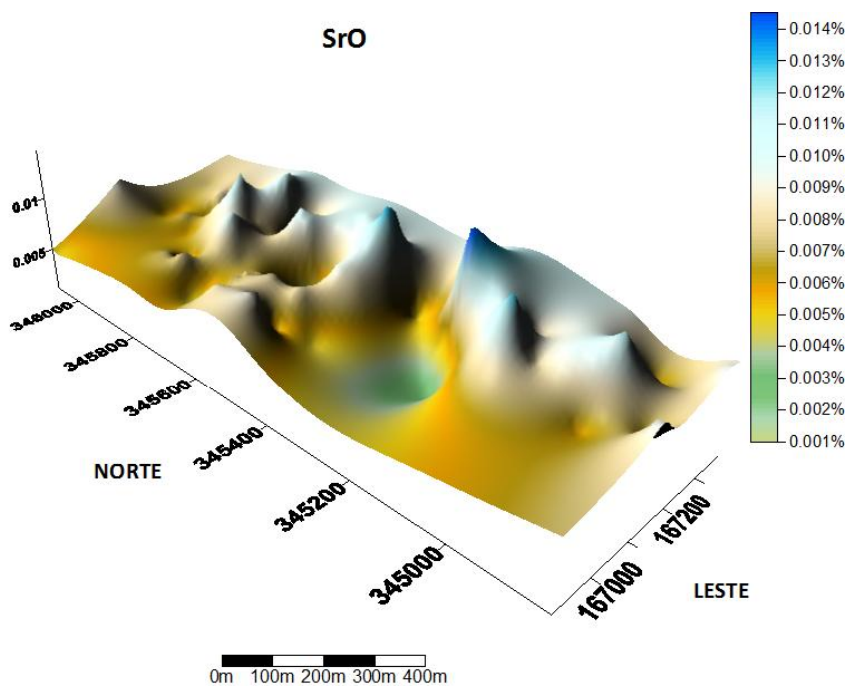


Figura 58 Mapa de distribuição de teor em SrO, em 3D.

6. Possíveis aplicações do georrecurso

6 Possíveis Aplicações do Georrecurso na Indústria

Este estudo tem como base a avaliação de um conjunto de amostras provenientes de uma mesma área (exploração de calcários), através das suas composições químicas e granulométricas, com vista à sua aplicabilidade industrial.

A avaliação das amostras recaiu sobre os materiais tal-qual e só as características químicas mais relevantes e limitadoras, assim como a dimensão das partículas, foram tidas em consideração na elaboração destes resultados.

A Tabela 35 apresenta a composição química de uma amostra de calcário (padrão) referente à área de estudo, elaborada pelos responsáveis do centro de exploração. A amostra exhibe um valor por perda de fogo de 43,18% e de CaCO_3 de 96,52%. Como não foi possível determinar os teores de CaCO_3 referentes a cada amostra ensaiada neste estudo, este servirá como valor padrão.

Tabela 35 Composição química da amostra de calcário padrão.

Amostra	P.F.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	TiO_2	MnO	CaCO_3
Padrão	43,18	1,48	0,59	0,37	54,05	0,24	0,02	0,04	0,01	96,52

Assim, foi elaborada uma média representativa de cada um dos teores detectados, com base nas 93 amostras colhidas, das quais foram preteridas as seguintes, derivado à sua relevância ao nível do estudo realizado.

Tabela 36 Composição química média das 93 amostras analisadas por FRXP.

Composição química média das amostras									
P.F.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	TiO_2	MnO	CaCO_3
n.a.	5,083	2,837	0,461	54,4	0,00	0,056	0,067	0,02	n.a.
<i>n.a. – não analisada</i>									

Neste capítulo, pretende-se determinar a adequabilidade química das amostras analisadas e avaliá-las em função das especificações exigidas (composição química e granulometria) para aplicação nas diferentes indústrias consumidoras de calcário. Pode-se, então, observar as especificações médias dos calcários associados a cada uma dessas indústrias/ sectores, na Tabela 37.

Tabela 37 Especificações químicas para as diversas indústrias/sectores.

Indústrias/ Sectores	Composição Química (%)									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	CaCO ₃
Siderurgia	0,8-4	0,4-0,8	-	51-55	0,5-1,8	-	-	-	-	-
Metalurgia	2-5	-	-	>49	2-4	-	-	-	-	-
Química	< 3	-	< 0,5	> 90	-	-	-	-	-	> 90
Vidro Plano	-	< 0,25	< 0,35	> 55	> 0,8	-	-	< 0,1	0,1	> 97,5
Vidro Embalagem	-	≈0,5	< 0,1	≈0,3	≈0,3	-	-	-	-	
Tintas	-	0,23	< 0,06	30	22	-	-	-	0	> 98
Cimento	9,4	1,37	1,37	> 47	1,19	0,1 0	0,2 6	< 0,5	-	-
Papel	< 0,5	< 0,2	-	55	-	-	-	-	-	> 98
Agricultura	< 5			45-55						

Esta exploração tem, actualmente, como finalidade a produção de agregados e extracção de calcário para a indústria cimenteira, o que leva a supor que este centro de exploração está subdimensionado relativamente à relação qualidade/sector de aplicação do calcário explorado.

Foram identificadas 64 amostras, das 93 analisadas, com valores de CaO superiores a 55%, o que apenas limita a sua aplicação à indústria das tintas, por excesso, e à indústria química, por não alcançar o valor pretendido. Esta rápida análise indica que as possíveis aplicações desta matéria-prima nas demais indústrias dependem, com alguma significância, dos restantes teores detectados.

Indústria Metalúrgica e Siderurgia

Esta indústria pode representar um potencial consumidor da matéria-prima existente na área em estudo, uma vez que estão identificados locais com composições químicas que se enquadram nos critérios exigidos por este sector, especialmente na zona a sudeste da separação entre a pedreira do Vale da Pia e do Sangardão. Identificam-se na tabela seguinte composições químicas de teores em SiO₂, CaO e Al₂O₃ dentro dos limites especificados com algumas variações. Como factor limitativo da aplicação do calcário nesta indústria é o baixo teor em MgO.

Indústria Química

As amostras analisadas não se enquadram nos critérios deste sector, particularmente pelo baixo teor em CaO, que apresenta valor máximo de teor de 67%.

Indústria do Vidro

A aplicação do calcário analisado na fabricação de vidro plano pode revelar-se, tal como a aplicação do calcário na Siderurgia, como um potencial consumidor, tendo em conta que existem locais na área em estudo em que o calcário analisado se adequa às especificações tecnológicas para esta indústria.

Relativamente ao sector do vidro para embalagem, as amostras analisadas não possuem adequação às especificações deste sector, devido ao elevado teor em CaO.

Indústria das Tintas

As amostras analisadas não se enquadram nos critérios deste sector, particularmente pelo alto teor em CaO e o baixo teor em MgO.

Indústria do Papel

Apesar de ser uma indústria que impõe elevado grau de exigência de investimento, de modo geral, o calcário estudado, tal qual, pode adequar-se à aplicação na indústria do papel. Os teores médios apresentados de CaO rondam os 54%, apesar dos teores em SiO₂ e Al₂O₃ se apresentarem acima da especificação exigida.

Indústria do Cimento

Uma vez que este trabalho teve como local de estudo uma exploração para produção de cimento, assume-se que exista um vasto conhecimento da adequabilidade do calcário por parte da empresa responsável pela exploração. A partir da análise química realizada às amostras por FRXP, comprovou-se a adequabilidade desta matéria-prima para a indústria cimenteira.

Agricultura

Grande parte das amostras estudadas adequam-se aos critérios deste sector, sendo que, a grande utilização da matéria-prima neste sector é referente à correcção de solos e alimentação animal.

Esta análise recaiu sobre o produto tal qual, o que limita a sua adequabilidade na aplicação a determinadas indústrias. No entanto, é possível que com a introdução de novos estágios de tratamento e/ou beneficiamento, a matéria-prima possa ver algumas propriedades químicas

aprimoradas, levando assim, à incorporação deste calcário em indústrias cujas especificações os excluía. A título de exemplo de uma operação de tratamento de minerais que poderá tornar a matéria-prima apta para mercados mais nobres é a operação por separação magnética, que tem como propósito a diminuição da incidência de minerais metálicos, tidos como limitadores.

7. Conclusões

7 Conclusões

A significativa e progressiva degradação da conjuntura económica e financeira de Portugal e, por consequência, a necessidade de reinventar e descobrir novos caminhos para a combater, levou à realização deste estudo experimental, no âmbito da optimização da aplicabilidade deste georrecurso a diferentes indústrias consumidoras de calcário. Para responder às necessidades e exigências impostas pela indústria extractiva à elaboração de novas perspectivas de desenvolvimento de mercados, com acentuada rapidez e fiabilidade de resultados, foram introduzidas neste estudo, ferramentas tecnológicas indispensáveis à prospecção e exploração do recurso mineral, designadamente na interpretação e integração de dados de natureza geológica e na modelação de métodos de exploração e processamento /tratamento de depósitos minerais, assim como do respectivo controlo. Foi, então, proposta a realização do zonamento químico do calcário existente no centro de exploração do Sangardão, no concelho de Condeixa-a-Nova, de modo a descortinar possíveis aplicações do georrecurso, para além da produção de agregados e fabricação de cimento, já extensivamente abordado e, actualmente, com acentuadas quebras de produção resultado da crise verificada na construção civil e obras públicas.

Como objectivo principal deste trabalho pretendeu-se verificar a adaptabilidade do método de espectrometria de fluorescência de Raios-X, portátil, na elaboração do zonamento químico do georrecurso presente na área em estudo. Após análise a um grupo de amostras *in situ* e, posterior análise em laboratório, constatou-se que os valores detectados *in situ*, sem qualquer preparação da amostra analisada, apenas comportavam uma pequena variação percentual na ordem dos (-) 1 a 2 %.

Foram obtidos valores de teores em CaO de 59 %, em SiO₂ de 1,7 %, em Al₂O₃ de 0,7%, em Fe₂O₃ de 0,3% e em SrO e TiO₂ de 0,01%, ao que corresponde a teores considerados como típicos do calcário. Foram, também, recolhidas amostras do material proveniente das bacias de sedimentação e material passado no filtro prensa, e analisados pelo método da FRXP, tendo sido detectados elevados valores em SiO₂ na ordem dos 22,7 %, para o material do filtro prensa, e valores na ordem dos 23 a 25 %, para o material oriundo das bacias de sedimentação.

Os teores em CaO não excederam os 35% para as lamas das bacias de sedimentação, e os 29% para o material passante no filtro prensa. Outro elemento relevante, pela sua expressiva diferença de valores de teores detectados comparativamente ao calcário natural, é o Al₂O₃ que apresentou teores na ordem dos 12%.

Apesar de este trabalho ter como cerne a composição química do georrecurso, foram, também, efectuadas análises granulométricas às amostras recolhidas na fase de averiguação do método. A dimensão granulométrica que determinada matéria-prima possuiu pode ser limitativa ao nível da

sua aplicação nas demais indústrias. Obtiveram-se dimensões de diâmetros máximos (D_{90}) de 3,57 mm para o calcário, 0,55 mm para o material passante no filtro prensa e aproximadamente 3 mm para as lamelas de sedimentação, diâmetros médios (D_{50}) de 0,867 mm para o calcário, 0,175 mm para o material do filtro prensa e $\approx 0,4$ mm para o material das bacias de sedimentação, e diâmetros mínimos (D_{10}) de 0,24 mm para o calcário, 0,075 mm para o material passado no filtro prensa e valores inferiores a 0,07 mm para as lamelas das bacias de sedimentação. Conclui-se então, que o aproveitamento destes produtos tal qual, ou com algum processamento, pode apresentar algum potencial relativamente à respectiva aplicação como carga em diversos sectores industriais.

Comprovada a adaptabilidade deste método na análise da composição química do georrecurso e garantida a fiabilidade e precisão de resultados do equipamento de FRXP, elaborou-se uma segunda campanha de recolha e análise da matéria-prima, com vista ao zonamento químico do georrecurso e às suas possíveis aplicações em indústrias ainda não exploradas por este centro de produção, como a indústria do papel, plásticos e borracha, metalúrgica e siderúrgica, entre outras. Na execução do zonamento foram utilizadas tecnologias aliadas a ferramentas digitais, as quais se mostraram um importante contributo para uma boa gestão do georrecurso em avaliação, nomeadamente o “XLSTAT” e o “Surfer” para a realização do tratamento estatístico dos dados e modelação, respectivamente.

Analisados por FRXP 93 locais na envolvente da área de exploração, obtiveram-se composições químicas médias de 54,4 % de CaO, 5,08 % de SiO₂, 2,84 % de Al₂O₃, 0,06% de K₂O, 0,46% de Fe₂O₃, 0,01 e 0,02 % de SrO e MnO, respectivamente, e 0,07% de TiO₂, pelo que se pode concluir a aplicabilidade deste produto em indústrias como a metalúrgica e siderurgia, fabrico de vidro plano, fabrico de cimento e agregados para construção civil e obras públicas, como correctivos agrícolas e alimentação de animais. A aplicação na indústria do papel pode ser atingível se tratamentos e processos de beneficiamento forem realizados à matéria-prima.

Verificou-se, também, a partir dos mapas de distribuição de teores, que a pedreira do Vale da Pia, localizada a norte da área de exploração, apresenta de um modo geral os teores mais baixos em CaO, comparativamente aos teores detectados na área da pedreira do Sangardão, localizada mais a sul, que apresentam valores mais elevados. Ao nível da composição química geral de todos os elementos detectados, pode-se também concluir que a área referente à pedreira do Sangardão, apresenta melhor adequabilidade do calcário para utilização em indústrias que exigem maior teor em CaO e menor teor em SiO₂ e Fe₂O₃, como por exemplo a indústria do papel e do vidro. A área referente à pedreira do vale da Pia apresenta maior adequabilidade da matéria-prima para utilização na indústria metalúrgica. É importante referir a limitação oferecida pelo elemento MgO,

na aplicação do georrecurso nas demais indústrias, uma vez que a sua expressão é quase nula ao longo da área estudada.

Perspectivas de estudo e desenvolvimento

Embora a informação recolhida e analisada permita obter conclusões com algum nível de confiança, entende-se que para o futuro desenvolvimento da exploração, seria interessante avaliar certas características do calcário, tais como, a reactividade, a brancura, o pH e absorção em óleo, entre outras, que eventualmente poderão ser limitadoras tendo em vista algumas das respectivas aplicações industriais.

8. Bibliografia

8. Bibliografia

- Araújo, A. B. (2003). *Ciclo do Calcário e da Cal*. Lisboa: IST.
- Bessler, K. E., & Rodrigues, L. C. (2008). Os Polimorfos de Carbonato de Cálcio - Uma síntese fácil de Aragonita. *Quimica Nova*, Vol. 3, No 1 , pp. 178-180.
- Bougue, R. (1955). *The chemistry of portland cement*. New York: Reinhold Publishing Copr.
- Carvalho, E. A., & Almeida, S. M. (1997). Caulim e Carbonato de Cálcio: Competição na Indústria do Papel. *CETEM*, nº 41, (pp. 10-17). Rio de Janeiro.
- Casal Moura, A., Manuppella, G., & Carvalho, J. (2007). *Mármore e Calcários Ornamentais em Portugal*.
- Cunha, L. (1988). *As serras Calcárias de Condeixa-Sicó-Alvaiázere - Estudo de Geomorfologia*. Coimbra: Instituto de Investigação Científica (INIC).
- Cunha, L. (2005). Estudos de Geomorfologia Cársica em Portugal: Um ponto de situação relativo aos maciços do sector setentrional da orla mesocenozóica ocidental portuguesa (Outil, Boa Viagem e Sicó). *Actas do IV Congresso de Espeleologia*, Leiria.
- Dias, J. A. (2004). *Análise Granulométrica. A análise sedimentar e o conhecimento dos sistemas marinhos* , p. 18.
- EPA, U. E. (2002). *Field Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry for the Determination of Elemental Concentrations in Soils and Sediments*. Washington D.C.
- Fernandes, M. (2006). *Mecânica dos Solos: Conceitos e Princípios Fundamentais (Vol. I)*. Porto: FEUP edições.
- Filho, V. N., & Simabuco, S. M. (1994). *Quantitative Analysis by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence by the Transmission Method Applied to Geological Samples*. Rio de Janeiro: Scientia Agricola.
- Freas, R. C. (1994). *Lime in: Industrial Minerals and Rocks*. Colorado: Society of Mining Engineers.
- Group, S.G. O. (2010). *Annex V to the Report of the Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials*.
- IGeoE, (2001), *Carta Topográfica de Portugal, escala 1/25000, folhas 240, 241, 250 e 251, 3ª Edição*.
- LNEG, (1976), *Carta Geológica 19-C (Figueira da Foz), Escala 1/50000*.
- IGM, (2005). *Elementos Estatísticos da Indústria Extractiva nacional. Boletim de Minas* , 40 (1), pp. 95 - 105.
- IGM, (2006). *Elementos Estatísticos da Indústria Extractiva nacional de 2006. Boletim de Minas* , 42 (2), pp. 213 - 220.
- IGM, (2008). *Elementos Estatísticos da Indústria Extractiva nacional de 2007. Boletim de Minas* , 43 (2), pp. 139 - 146.

- IGM, (2010). Elementos Estatísticos da Indústria Extractiva Nacional de 2008 a 2009. Boletim de Minas , 45 (1), pp. 41 - 43.
- IGM, (2009). Indústria Extractiva - Comércio Internacional. Boletim de Minas , 44 (2), pp. 201 - 206.
- IGM, (2007). Indústria Extractiva - Comércio Internacional. Boletim de Minas , 42 (1), pp. 107 - 112.
- IGM, (2008). Indústria Extractiva - Comércio Internacional. Boletim de Minas , 43 (1), pp. 67 -72.
- IGM, (2009). Indústria Extractiva - Comércio Internacional. Boletim de Minas , 44 (1), pp. 73 - 78.
- Kalaeia, M., Akhlaghia, S., Nourib, A., Mazinanic, S., Mortezaeia, M., Afsharid, M., et al. (2011). Effect of nano-sized calcium carbonate on cure kinetics and properties of polyester/epoxy blend powder coatings. *Progress in Organic Coatings* , 71, pp. 173 - 181.
- Klungness, J. H. (1999). *Precipitating Calcium Carbonate Within the Stock Preparation Process*. USDA Forest Service.
- Kuzvart, M., & Harben, P. W. (1997). *Industrial Minerals: A Global Geology*. London: Industrial Minerals Information, Ltd.
- Lam, T. D., Hoanga, T. V., Quangb, D. T., & Kimc, J. S. (2009). Effect of nanosized and surface-modified precipitated calcium carbonate on properties of CaCO₃/polypropylene nanocomposites. *Materials Science and Engineering A* , pp. 87 - 83.
- Mantuano, A., Crisostomo, J. V., Barros, M. J., & Oliveira, L. F. (2009). Desenvolvimento de um Sistema Portátil de Espectrometria por Fluorescência de Raios-X. Universidade do Estado do Rio de Janeiro UERJ - Instituto de Física, (p. 8). Rio de Janeiro.
- Manuppella, G., & Moreira, J. C. (1982). Calcários e Dolomitos da Área da Figueira da Foz, Cantanhede, Coimbra, Montemor-O-Velho, Soure. *Matérias-Primas Minerais não Metálicas* . Porto: Gráficos Reunidos.
- Martins, L. P. (2010). Mineral Resources of Portugal. *Direcção Geral de Energia e Geologia* , p. 70.
- Oliveira, F. V., & Martins, A. H. (2009). Precipitação de Carbonato de Cálcio para aplicação industrial. *Revista da Escola de Minas* 62 (2), Abr. Jun., (pp. 175-183). Ouro Preto.
- Prothero, D. R., & Schwab, F. (1997). *Sedimentary Geology - An introduction to Sedimentary Rocks and Stratigraphy*. New York: W.H. Freeman and Company.
- Salvador, V. L. (2005). Separação de efeitos de sobreposição de espectros obtidos por WDRF usando o método de Rietveld. São paulo: Universidade de São Paulo.
- Sampaio, J. A., & Almeida, S. L. (2008). Calcário e Dolomito. *Rochas e Minerais Industriais* (pp. 363-391). CETEM, 2ª Edição.
- Sedigraph. (1998). *Sedigraph Particle Size Analysis*. UCL Department of Geography .
- Skillen, A. (1995). *European Calcium Carbonate. Raw materials for pigments, fillers & extenders*. Industrial Minerals.

Sobreiro, M. J. (2007). A Indústria Extractiva em Portugal Continental no período de 2001 a 2005 - Elementos Estatísticos. Direcção Geral de Geologia e Energia.

Souto, E. C. (2010). Estudo de condições operacionais para obtenção de carbonato de cálcio precipitado.

Suguio, K. (1980). Rochas sedimentares: Propriedades - Gênese - Importância Económica. Edgard Blucher.

Tomás, M. R. (2007). Dossier Técnico: Cal e calcário. Instituto de tecnologia do Panamá .

Velho, J. L. (2005). Mineralogia Industrial - Principios e Aplicações. Lisboa: Lidel -Edições Técnicas, Lda.

Velho, J., Mendes, A., & Ferreira, P. (2010). Método de produção de calcite com hábito escalenoédrico em laboratório. Revista Electrónica de Ciências da Terra , 4.

Veloso, R. W. (2009). Filtros de solo, Laterita e Calcário para a remoção de arsênio em águas de drenagem ácida. Minas Gerais, Brasil: Dissertação.

Vermaak, S. S., Potgieter, J. H., Monama, P., & Grieken, R. V. (2006). Comparasion of limestone, dolomite, and fly ash as pre-treatment agents for acid mine drainge. Miner Eng., 19, pp. 454 - 462.

Vieira, A., & Cunha, L. (2006). Património geomorfológico – de conceito a projecto. O Maciço de Sicó. Publicações da Associação Portuguesa de Geomorfólogos, Vol. 3, (pp. 147-153).

Sites consultados

<http://rop.ineti.pt/rop/images/intro/it2.html> (consultado em 17 de Abril)

<http://www.ordemengenheiros.pt/Default.aspx?tabid=1870> (consultado em 22 Fevereiro 2011)

http://www.netresiduos.com/cont/file/VII_15.pdf (consultado em 25 de Fevereiro de 2011)

<http://www.ineti.pt> (consultado em 29 de Abril de 2011)

<http://www.aishdas.org> (consultado em 4 de Maio de 2011)

<http://www.cetem.gov.br/agrominerais/livros/16-agrominerais-calcario-dolomito.pdf> (consultado em 25 Março de 2011)

<http://issuu.com/pereiracafes/docs/calcompac2009> (consultado em 4 de Abril)

http://repositorio.ineg.pt/bitstream/10400.9/616/1/BM18_4_p277.pdf (consultado em 3 Março de 2011)

<http://www.abq.org.br/cbq/2007/trabalhos/5/5-537-416.htm> (consultado em 4 de Abril 2011);

<http://www.specialtyminerals.com/our-minerals/what-is-pcc/> (Consultado a 5 de Agosto de 2011)

http://www.assimagra.pt/index.php?amg=outro_1. (Consultado a 4 de Julho de 2011).

<http://www.cm-condeixa.pt> (Consultado a 15 de Abril de 2011)

http://www.ecivilnet.com/artigos/cimento_portland_composicao.htm (Consultado a 3 de Agosto de 2011)

http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/41/128/41128022.pdf.
(Consultado a 29 de Março de 2011)

<http://www.ical.com.br/producao.html>. (Consultado a 9 de Agosto de 2011)

<http://www.igm.pt>. (Consultado a 9 de Março de 2011).

<http://geomuseu.ist.utl.pt/MINGEO2011> (Consultado a 1 de Setembro de 2011)

<http://www.micrimeritics.com> (Consultado a 21 de Julho de 2011)

<http://www.rc.unesp.br/museudpm/rochas/sedimentares/calcarios.html>. (Consultado a 13 de Julho de 2011)

<http://rop.ineti.pt/rop/images/intro/it2.html>. (Consultado a 20 de Abril de 2011)

<http://www.nitom.com> (Consultado a 6 de Junho de 2011)

<https://woc.uc.pt/dct/getFile.do?tipo=2&id=937> (Consultado a Maio de 2011)

<https://woc.uc.pt/dct/getFile.do?tipo=2&id=937>. (Consultado a julho de 2011).

Anexos

Anexo I

Anexo I Tabelas referentes aos elementos detectados pela análise por FRXP, *in situ*, às amostras de calcário – CNN (pó de furação).

Tabela 38 – Elementos químicos detectados através da análise por FRXP às 9 amostras de calcário - CNN (pó de furação), *in situ*.

Amostras	2_FRXP	3_FRXP	5_FRXP	7_FRXP	9_FRXP	11_FRXP	13_FRXP	15_FRXP	17_FRXP
Sr (%)	0,006	0,007	0,007	0,006	0,007	0,005	0,006	0,007	0,007
Fe (%)	0,237	0,177	0,106	0,354	0,095	0,172	0,374	0,111	0,118
Mn (%)	0,011	0,012	0,010	0,013	0,009	0,016	0,011	0,010	0,014
Ca (%)	41,348	43,095	45,731	43,947	40,813	39,627	36,494	37,235	39,870
Si (%)	0,383	0,394	0,310	0,749	0,173	0,408	1,577	1,557	1,473
S (%)	0,053	0,069	0,113	0,109	0,093	0,073	0,000	0,000	0,027
Al (%)	0,387	0,457	0,630	0,894	0,279	0,333	0,000	0,000	0,319
Cr (%)	0,000	0,000	0,019	0,020	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
V (%)	0,000	0,000	0,015	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ni (%)	0,009	0,008	0,008	0,007	0,010	0,008	0,004	0,003	0,004
Ti (%)	0,000	0,000	0,000	0,035	0,000	0,000	0,026	0,000	0,000
Mg (%)	0,000	0,000	4,232	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Sb (%)	0,006	0,005	0,005	0,005	0,008	0,005	0,000	0,000	0,000
Sn (%)	0,005	0,005	0,004	0,006	0,000	0,005	0,000	0,000	0,000
Cl (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,012	0,000	0,000

Tabela 39 Compostos químicos determinados a partir dos elementos químicos detectados por análise por FRXP às 9 amostras de calcário - CNN (pó de furação), *in situ*.

Amostras	2_FRXP	3_FRXP	5_FRXP	7_FRXP	9_FRXP	11_FRXP	13_FRXP	15_FRXP	17_FRXP
SrO (%)	0,007	0,008	0,008	0,007	0,008	0,006	0,007	0,008	0,008
FeO (%)	0,305	0,228	0,136	0,455	0,122	0,221	0,481	0,143	0,152
Fe ₂ O ₃ (%)	0,339	0,253	0,152	0,506	0,136	0,246	0,535	0,159	0,169
MnO (%)	0,014	0,015	0,013	0,017	0,012	0,021	0,014	0,013	0,018
CaO (%)	57,854	60,299	63,987	61,491	57,106	55,446	51,062	52,099	55,786
SiO ₂ (%)	0,819	0,843	0,663	1,602	0,370	0,873	3,374	3,331	3,151
SO ₃ (%)	0,132	0,172	0,282	0,272	0,232	0,182	0,000	0,000	0,067
Al ₂ O ₃ (%)	0,731	0,864	1,190	1,689	0,527	0,629	0,000	0,000	0,603
Cr ₂ O ₃ (%)	0,000	0,000	0,028	0,029	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
V ₂ O ₅ (%)	0,000	0,000	0,027	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
NiO (%)	0,011	0,010	0,010	0,009	0,013	0,010	0,005	0,004	0,005
TiO ₂ (%)	0,000	0,000	0,000	0,058	0,000	0,000	0,043	0,000	0,000
MgO (%)	0,000	0,000	7,018	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Sb ₂ O ₃ (%)	0,007	0,006	0,006	0,006	0,010	0,006	0,000	0,000	0,000
Sb ₂ O ₅ (%)	0,008	0,007	0,007	0,007	0,011	0,007	0,000	0,000	0,000
SnO ₂ (%)	0,006	0,006	0,005	0,008	0,000	0,006	0,000	0,000	0,000
SnO (%)	0,006	0,006	0,005	0,007	0,000	0,006	0,000	0,000	0,000
Cl (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,012	0,000	0,000

Anexo II

Anexo II – Tabelas referentes aos elementos detectados pela análise por FRXP, em laboratório, às amostras de calcário – CCN (pó de furação).

Tabela 40 Elementos químicos detectados pela análise por FRXP, em laboratório, à amostra 2_cFRXP, após preparação de 3 copos de amostra (provetes).

Amostra 2_cFRXP	Provete 1 - Ensaios					Provete 2 - Ensaios					Provete 3 - Ensaios					Estatística	
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	Média	Desvio Padrão
Sr (%)	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,000
Fe(%)	0,169	0,174	0,163	0,171	0,170	0,150	0,157	0,156	0,149	0,154	0,154	0,154	0,154	0,152	0,156	0,159	0,008
Mn(%)	0,011	0,010	0,008	0,013	0,011	0,011	0,010	0,013	0,013	0,011	0,013	0,014	0,014	0,014	0,015	0,012	0,002
Ca(%)	43,002	42,893	43,098	42,946	43,554	43,146	43,603	43,476	43,592	43,385	43,445	43,245	43,156	43,738	43,809	43,339	0,292
Si(%)	0,197	0,190	0,251	0,233	0,248	0,227	0,211	0,210	0,235	0,228	0,282	0,298	0,239	0,273	0,301	0,242	0,034
S(%)	0,032	0,041	0,032	0,037	0,036	0,028	0,041	0,044	0,037	0,036	0,058	0,047	0,049	0,052	0,051	0,041	0,009
Al(%)	0,000	0,000	0,304	0,265	0,000	0,258	0,000	0,000	0,000	0,277	0,286	0,352	0,000	0,382	0,269	0,160	0,158
Cr(%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,028	0,000	0,000	0,000	0,026	0,000	0,000	0,000	0,004	0,010
V(%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,014	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,004
Ni(%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001
Ti(%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,016	0,000	0,000	0,000	0,001	0,004

Tabela 41 Elementos químicos detectados pela análise por FRXP, em laboratório, à amostra 3_cFRXP, após preparação de 3 copos de amostra (provetes).

Amostra 3_cFRXP	Provete 1 - Ensaios					Provete 2 - Ensaios					Provete 3 - Ensaios					Estatística	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Média	Desvio Padrão
Sr (%)	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,000
Fe (%)	0,162	0,163	0,165	0,162	0,169	0,163	0,160	0,162	0,161	0,165	0,163	0,158	0,160	0,157	0,163	0,162	0,003
Mn (%)	0,012	0,010	0,010	0,012	0,010	0,012	0,010	0,012	0,014	0,009	0,013	0,012	0,011	0,012	0,013	0,011	0,001
Ca (%)	43,320	43,682	43,337	42,929	43,257	43,494	43,086	42,784	43,078	43,268	43,284	43,626	43,245	43,016	43,319	43,248	0,245
Si (%)	0,087	0,330	0,309	0,294	0,319	0,288	0,269	0,265	0,242	0,277	0,323	0,337	0,329	0,326	0,322	0,288	0,062
S (%)	0,040	0,033	0,032	0,036	0,038	0,025	0,000	0,028	0,031	0,022	0,030	0,042	0,028	0,042	0,033	0,031	0,010
Al (%)	0,000	0,342	0,368	0,350	0,274	0,319	0,000	0,000	0,000	0,351	0,000	0,000	0,334	0,330	0,444	0,207	0,179
Cr (%)	0,000	0,000	0,000	0,020	0,000	0,019	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,023	0,021	0,000	0,006	0,010
V (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ni (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ti (%)	0,000	0,016	0,000	0,000	0,016	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,006
Mg (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	3,266	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	3,863	0,475	1,259

Tabela 42 Elementos químicos detectados pela análise por FRXP, em laboratório, à amostra 4_cFRXP, após preparação de 3 copos de amostra (provetes).

Amostra	Provete 1 - Ensaios					Provete 2 - Ensaios					Provete 3 - Ensaios					Estatística	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Média	Desvio Padrão
Sr (%)	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,000
Fe (%)	0,229	0,227	0,228	0,223	0,232	0,226	0,226	0,225	0,225	0,227	0,247	0,250	0,250	0,252	0,252	0,235	0,012
Mn (%)	0,010	0,009	0,011	0,011	0,010	0,009	0,010	0,010	0,010	0,010	0,011	0,010	0,011	0,011	0,011	0,010	0,001
Ca (%)	43,064	42,798	43,163	43,108	43,395	42,712	43,268	43,213	43,479	43,136	43,189	42,859	42,789	43,302	42,816	43,086	0,239
Si (%)	0,294	0,275	0,275	0,300	0,272	0,314	0,275	0,272	0,298	0,294	0,305	0,301	0,300	0,295	0,310	0,292	0,014
S (%)	0,032	0,036	0,039	0,035	0,036	0,027	0,033	0,039	0,039	0,033	0,030	0,031	0,037	0,028	0,036	0,034	0,004
Al (%)	0,314	0,000	0,407	0,312	0,279	0,306	0,328	0,297	0,310	0,000	0,335	0,000	0,000	0,294	0,259	0,229	0,147
Cr (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,030	0,030	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,011
V (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,013	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,003
Ni (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ti (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,016	0,016	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,019	0,000	0,000	0,003	0,007
Mg (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Tabela 43 Elementos químicos detectados pela análise por FRXP, em laboratório, à amostra 5_cFRXP, após preparação de 3 copos de amostra (provetes).

Amostra	Provete 1 - Ensaios					Provete 2 - Ensaios					Provete 3 - Ensaios					Estatística	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Média	Desvio Padrão
Sr (%)	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,000
Fe (%)	0,097	0,097	0,099	0,101	0,097	0,094	0,099	0,098	0,095	0,093	0,120	0,121	0,117	0,122	0,121	0,105	0,012
Mn (%)	0,009	0,009	0,009	0,010	0,012	0,008	0,008	0,009	0,008	0,008	0,011	0,010	0,010	0,010	0,008	0,009	0,001
Ca (%)	43,680	43,785	43,696	43,727	43,836	43,553	43,379	43,326	44,048	43,480	43,629	43,874	43,383	43,544	43,401	43,623	0,211
Si (%)	0,146	0,179	0,166	0,175	0,186	0,138	0,134	0,149	0,149	0,140	0,194	0,183	0,180	0,169	0,177	0,164	0,020
S (%)	0,033	0,038	0,042	0,031	0,037	0,027	0,033	0,033	0,027	0,038	0,044	0,050	0,044	0,043	0,042	0,037	0,007
Al (%)	0,270	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,332	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,040	0,107
Cr (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,028	0,024	0,000	0,000	0,000	0,000	0,023	0,000	0,005	0,010
V (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ni (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ti (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,015	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,004
Mg (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	3,230	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,215	0,834

Tabela 44 Elementos químicos detectados pela análise por FRXP, em laboratório, à amostra 6_cFRXP, após preparação de 3 copos de amostra (provetes).

Amostra	Provete 1 - Ensaios					Provete 2 - Ensaios					Provete 3 - Ensaios					Estatística	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Média	Desvio Padrão
Sr (%)	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,006	0,007	0,007	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,007	0,001
Fe (%)	0,348	0,350	0,351	0,351	0,349	0,330	0,329	0,329	0,329	0,328	0,376	0,376	0,374	0,373	0,383	0,352	0,020
Mn (%)	0,010	0,009	0,010	0,011	0,009	0,011	0,009	0,008	0,009	0,012	0,015	0,015	0,014	0,013	0,014	0,011	0,002
Ca (%)	42,455	42,790	42,800	42,436	42,762	42,776	42,822	42,629	42,724	42,830	42,454	41,703	41,805	42,514	42,782	42,552	0,355
Si (%)	0,413	0,459	0,426	0,449	0,447	0,479	0,506	0,465	0,459	0,483	0,465	0,448	0,464	0,461	0,453	0,458	0,022
S (%)	0,043	0,047	0,033	0,041	0,044	0,038	0,032	0,050	0,041	0,035	0,029	0,024	0,027	0,038	0,028	0,037	0,008
Al (%)	0,284	0,361	0,356	0,470	0,409	0,505	0,464	0,390	0,380	0,411	0,377	0,472	0,347	0,331	0,392	0,397	0,060
Cr (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,019	0,000	0,000	0,028	0,003	0,008
V (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ni (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001
Ti (%)	0,000	0,000	0,040	0,022	0,024	0,020	0,020	0,019	0,000	0,021	0,025	0,026	0,000	0,023	0,047	0,019	0,014
Mg (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Tabela 45 Elementos químicos detectados pela análise por FRXP, em laboratório, à amostra 7_cFRXP, após preparação de 3 copos de amostra (provetes).

Amostra 7_cFRXP	Provete 1 - Ensaios					Provete 2 - Ensaios					Provete 3 - Ensaios					Estatística	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Média	Desvio Padrão
Sr (%)	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,000
Fe (%)	0,206	0,202	0,209	0,207	0,197	0,193	0,196	0,199	0,195	0,196	0,191	0,186	0,189	0,190	0,186	0,196	0,007
Mn (%)	0,007	0,011	0,007	0,010	0,011	0,010	0,009	0,010	0,009	0,011	0,007	0,011	0,007	0,009	0,008	0,009	0,002
Ca (%)	42,811	43,122	42,824	43,244	43,206	43,473	43,195	43,390	42,611	42,862	43,340	43,445	43,095	43,435	43,234	43,152	0,265
Si (%)	0,330	0,321	0,333	0,322	0,298	0,296	0,305	0,300	0,306	0,292	0,308	0,300	0,306	0,277	0,282	0,305	0,016
S (%)	0,038	0,039	0,037	0,032	0,037	0,037	0,036	0,034	0,039	0,035	0,026	0,036	0,044	0,026	0,033	0,035	0,005
Al (%)	0,288	0,412	0,326	0,304	0,298	0,000	0,279	0,377	0,000	0,305	0,342	0,333	0,000	0,301	0,000	0,238	0,152
Cr (%)	0,000	0,000	0,016	0,000	0,025	0,000	0,028	0,000	0,000	0,000	0,000	0,030	0,000	0,000	0,022	0,008	0,012
V (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,013	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,003
Ni (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ti (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,023	0,002	0,006
Mg (%)	3,145	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	3,413	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,437	1,155

Tabela 46 Elementos químicos detectados pela análise por FRXP, em laboratório, à amostra 8_cFRXP, após preparação de 3 copos de amostra (provetes).

Amostra 8_cFRXP	Provete 1 - Ensaios					Provete 2 - Ensaios					Provete 3 - Ensaios					Estatística	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Média	Desvio Padrão
Sr (%)	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,000
Fe (%)	0,249	0,247	0,251	0,252	0,250	0,221	0,222	0,225	0,219	0,222	0,228	0,227	0,237	0,229	0,230	0,234	0,012
Mn (%)	0,010	0,011	0,008	0,007	0,008	0,008	0,008	0,007	0,008	0,011	0,010	0,010	0,008	0,008	0,008	0,009	0,001
Ca (%)	42,402	42,298	42,256	42,455	43,197	42,911	42,598	42,868	42,563	42,613	42,614	43,082	43,176	42,593	43,215	42,723	0,329
Si (%)	0,371	0,392	0,391	0,405	0,384	0,393	0,379	0,375	0,379	0,377	0,398	0,353	0,397	0,379	0,376	0,383	0,013
S (%)	0,031	0,029	0,036	0,029	0,039	0,035	0,034	0,036	0,022	0,044	0,038	0,034	0,035	0,034	0,025	0,033	0,006
Al (%)	0,243	0,371	0,384	0,000	0,395	0,346	0,279	0,433	0,281	0,330	0,000	0,405	0,401	0,000	0,349	0,281	0,154
Cr (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
V (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,015	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,004
Ni (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ti (%)	0,016	0,024	0,000	0,000	0,016	0,020	0,019	0,000	0,022	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,017	0,009	0,010
Mg (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	3,032	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,202	0,783

Tabela 47 Elementos químicos detectados pela análise por FRXP, em laboratório, à amostra 9_cFRXP, após preparação de 3 copos de amostra (provetes).

Amostra	Provete 1 - Ensaios					Provete 2 - Ensaios					Provete 3 - Ensaios					Estatística	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Média	Desvio Padrão
Sr (%)	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,000
Fe (%)	0,123	0,120	0,125	0,123	0,124	0,108	0,105	0,106	0,106	0,106	0,104	0,107	0,105	0,106	0,105	0,112	0,009
Mn (%)	0,007	0,009	0,009	0,008	0,007	0,009	0,008	0,008	0,007	0,008	0,007	0,009	0,008	0,009	0,009	0,008	0,001
Ca (%)	43,474	43,423	43,867	43,741	44,252	43,850	43,652	43,665	44,019	43,872	43,460	43,654	43,711	43,593	43,778	43,734	0,220
Si (%)	0,154	0,152	0,146	0,119	0,155	0,155	0,138	0,137	0,148	0,150	0,082	0,132	0,113	0,107	0,148	0,136	0,022
S (%)	0,050	0,037	0,044	0,040	0,032	0,028	0,038	0,035	0,025	0,038	0,027	0,036	0,032	0,036	0,033	0,035	0,006
Al (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,243	0,254	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,269	0,000	0,000	0,000	0,051	0,106
Cr (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,025	0,000	0,031	0,000	0,000	0,000	0,025	0,000	0,000	0,005	0,011
V (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,016	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,004
Ni (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ti (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg (%)	0,000	0,000	3,071	0,000	0,000	0,000	3,215	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	3,612	0,000	0,660	1,370

Tabela 48 Elementos químicos detectados pela análise por FRXP, em laboratório, à amostra 10_cFRXP, após preparação de 3 copos de amostra (provetes).

Amostra 10_cFRXP	Provete 1 - Ensaios					Provete 2 - Ensaios					Provete 3 - Ensaios					Estatística	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Média	Desvio Padrão
Sr (%)	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,000
Fe (%)	0,207	0,207	0,211	0,212	0,208	0,200	0,194	0,198	0,198	0,199	0,219	0,219	0,217	0,220	0,215	0,208	0,009
Mn (%)	0,006	0,008	0,011	0,008	0,009	0,008	0,009	0,008	0,010	0,009	0,010	0,009	0,011	0,009	0,011	0,009	0,001
Ca (%)	42,375	43,051	42,461	42,131	42,223	42,805	42,333	42,865	42,407	42,949	42,344	42,403	42,249	42,670	42,330	42,506	0,287
Si (%)	0,479	0,503	0,531	0,487	0,555	0,461	0,507	0,506	0,486	0,480	0,493	0,500	0,471	0,519	0,531	0,501	0,025
S (%)	0,033	0,031	0,027	0,027	0,032	0,037	0,028	0,031	0,038	0,028	0,036	0,029	0,039	0,031	0,035	0,032	0,004
Al (%)	0,388	0,327	0,509	0,466	0,471	0,406	0,000	0,415	0,458	0,320	0,502	0,482	0,452	0,520	0,353	0,405	0,129
Cr (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,021	0,000	0,000	0,001	0,005
V (%)	0,016	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,018	0,000	0,000	0,002	0,006
Ni (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001
Ti (%)	0,024	0,018	0,020	0,000	0,020	0,030	0,019	0,000	0,031	0,022	0,000	0,017	0,025	0,027	0,000	0,017	0,011
Mg (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	3,418	0,000	0,000	0,000	0,228	0,883

Tabela 49 Elementos químicos detectados pela análise por FRXP, em laboratório, à amostra 11_cFRXP, após preparação de 3 copos de amostra (provetes).

Amostra	Provete 1 - Ensaios					Provete 2 - Ensaios					Provete 3 - Ensaios					Estatística	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Média	Desvio Padrão
Sr (%)	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,000
Fe (%)	0,194	0,191	0,196	0,195	0,196	0,223	0,220	0,221	0,220	0,221	0,200	0,199	0,201	0,200	0,202	0,205	0,012
Mn (%)	0,011	0,009	0,011	0,011	0,010	0,010	0,011	0,011	0,012	0,015	0,013	0,015	0,014	0,015	0,013	0,012	0,002
Ca (%)	42,736	42,078	42,422	42,402	42,473	42,257	42,471	42,370	42,075	42,795	42,955	42,465	42,306	42,516	42,542	42,458	0,241
Si (%)	0,426	0,438	0,432	0,443	0,468	0,480	0,483	0,530	0,524	0,521	0,434	0,441	0,481	0,467	0,479	0,470	0,035
S (%)	0,033	0,021	0,026	0,000	0,026	0,024	0,028	0,037	0,031	0,034	0,034	0,031	0,034	0,040	0,033	0,029	0,009
Al (%)	0,398	0,347	0,259	0,490	0,538	0,452	0,339	0,526	0,424	0,369	0,290	0,375	0,460	0,451	0,394	0,407	0,081
Cr (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
V (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ni (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ti (%)	0,022	0,018	0,000	0,000	0,000	0,021	0,000	0,019	0,022	0,023	0,000	0,024	0,017	0,018	0,000	0,012	0,011
Mg (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	3,199	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,213	0,826

Tabela 50 Elementos químicos detectados pela análise por FRXP, em laboratório, à amostra 12_cFRXP, após preparação de 3 copos de amostra (provetes).

Amostra 12_cFRXP	Provete 1 - Ensaios					Provete 2 - Ensaios					Provete 3 - Ensaios					Estatística	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Média	Desvio Padrão
Sr (%)	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,000
Fe (%)	0,120	0,124	0,124	0,125	0,123	0,121	0,121	0,125	0,120	0,122	0,118	0,123	0,121	0,122	0,122	0,122	0,002
Mn (%)	0,011	0,011	0,010	0,008	0,009	0,009	0,008	0,010	0,010	0,009	0,010	0,010	0,009	0,009	0,010	0,010	0,001
Ca (%)	43,191	42,899	43,257	43,486	43,164	43,058	43,031	42,698	42,544	43,031	43,091	42,968	43,204	42,948	43,270	43,056	0,233
Si (%)	0,235	0,251	0,278	0,268	0,271	0,247	0,260	0,272	0,248	0,247	0,311	0,288	0,304	0,294	0,295	0,271	0,023
S (%)	0,023	0,026	0,028	0,030	0,027	0,018	0,023	0,027	0,021	0,021	0,021	0,019	0,029	0,030	0,034	0,025	0,005
Al (%)	0,276	0,000	0,296	0,322	0,338	0,000	0,291	0,404	0,262	0,282	0,262	0,313	0,000	0,000	0,000	0,203	0,153
Cr (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,018	0,001	0,005
V (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ni (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ti (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Tabela 51 Elementos químicos detectados pela análise por FRXP, em laboratório, à amostra 13_cFRXP, após preparação de 3 copos de amostra (provetes).

Amostra	Provete 1 - Ensaios					Provete 2 - Ensaios					Provete 3 - Ensaios					Estatística	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Média	Desvio Padrão
Sr (%)	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,000
Fe (%)	0,262	0,262	0,260	0,260	0,265	0,289	0,292	0,289	0,292	0,289	0,291	0,292	0,294	0,296	0,298	0,282	0,015
Mn (%)	0,009	0,010	0,009	0,007	0,008	0,008	0,007	0,009	0,010	0,009	0,009	0,011	0,010	0,009	0,009	0,009	0,001
Ca (%)	42,209	42,485	42,778	42,711	42,721	42,027	42,189	42,443	42,386	42,629	42,291	42,145	42,191	42,300	42,190	42,380	0,238
Si (%)	0,466	0,484	0,477	0,468	0,489	0,475	0,483	0,482	0,475	0,473	0,493	0,482	0,516	0,486	0,492	0,483	0,012
S (%)	0,029	0,027	0,039	0,031	0,030	0,029	0,018	0,033	0,034	0,028	0,028	0,031	0,031	0,037	0,036	0,031	0,005
Al (%)	0,352	0,373	0,405	0,504	0,513	0,472	0,443	0,451	0,334	0,430	0,291	0,415	0,514	0,405	0,393	0,420	0,066
Cr (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,030	0,000	0,000	0,019	0,000	0,003	0,009
V (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ni (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,001
Ti (%)	0,021	0,021	0,000	0,000	0,023	0,023	0,020	0,021	0,025	0,025	0,029	0,029	0,032	0,026	0,017	0,021	0,009
Mg (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	3,202	0,000	0,213	0,827

Tabela 52 Elementos químicos detectados pela análise por FRXP, em laboratório, à amostra 14_cFRXP, após preparação de 3 copos de amostra (provetes).

Amostra	Provete 1 - Ensaios					Provete 2 - Ensaios					Provete 3 - Ensaios					Estatística	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Média	Desvio Padrão
Sr (%)	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,000
Fe (%)	0,169	0,169	0,166	0,167	0,172	0,173	0,177	0,173	0,172	0,176	0,217	0,217	0,215	0,213	0,213	0,186	0,021
Mn (%)	0,012	0,011	0,013	0,013	0,012	0,014	0,012	0,011	0,012	0,013	0,011	0,013	0,015	0,016	0,015	0,013	0,002
Ca (%)	42,897	43,328	43,174	42,771	42,829	42,898	43,028	43,409	43,214	43,573	42,990	43,111	43,156	42,302	43,070	43,050	0,302
Si (%)	0,286	0,310	0,307	0,296	0,292	0,326	0,333	0,323	0,302	0,367	0,323	0,309	0,298	0,292	0,276	0,309	0,023
S (%)	0,034	0,033	0,031	0,027	0,033	0,032	0,034	0,041	0,036	0,043	0,023	0,026	0,026	0,026	0,026	0,031	0,006
Al (%)	0,338	0,396	0,293	0,285	0,343	0,333	0,000	0,000	0,348	0,323	0,385	0,291	0,266	0,360	0,316	0,285	0,121
Cr (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,024	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,006
V (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ni (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ti (%)	0,000	0,000	0,017	0,000	0,000	0,019	0,019	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,022	0,005	0,009
Mg (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	3,195	0,213	0,825

Tabela 53 Elementos químicos detectados pela análise por FRXP, em laboratório, à amostra 15_cFRXP, após preparação de 3 copos de amostra (provetes).

Amostra	Provete 1 - Ensaios					Provete 2 - Ensaios					Provete 3 - Ensaios					Estatística	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Média	Desvio Padrão
Sr (%)	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,000
Fe (%)	0,137	0,134	0,134	0,138	0,134	0,129	0,128	0,129	0,130	0,129	0,131	0,130	0,132	0,133	0,127	0,132	0,003
Mn (%)	0,012	0,012	0,012	0,013	0,013	0,013	0,015	0,013	0,012	0,012	0,010	0,011	0,013	0,012	0,013	0,012	0,001
Ca (%)	43,027	43,140	42,797	42,895	43,497	43,047	43,185	43,258	43,235	43,348	42,583	42,631	42,770	42,774	42,676	42,991	0,282
Si (%)	0,347	0,371	0,353	0,382	0,400	0,366	0,370	0,385	0,381	0,372	0,344	0,378	0,368	0,371	0,394	0,372	0,016
S (%)	0,038	0,031	0,033	0,040	0,030	0,034	0,050	0,035	0,036	0,039	0,027	0,022	0,029	0,030	0,035	0,034	0,007
Al (%)	0,349	0,280	0,268	0,309	0,426	0,253	0,254	0,446	0,314	0,281	0,312	0,373	0,430	0,415	0,411	0,341	0,070
Cr (%)	0,000	0,000	0,000	0,027	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,027	0,004	0,010
V (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ni (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ti (%)	0,000	0,000	0,000	0,018	0,018	0,000	0,000	0,000	0,000	0,019	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,008
Mg (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Tabela 54 Elementos químicos detectados pela análise por FRXP, em laboratório, à amostra 16_cFRXP, após preparação de 3 copos de amostra (provetes).

Amostra	Provete 1 - Ensaios					Provete 2 - Ensaios					Provete 3 - Ensaios					Estatística	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Média	Desvio Padrão
Sr (%)	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,000
Fe (%)	0,291	0,289	0,287	0,291	0,289	0,274	0,273	0,270	0,270	0,267	0,253	0,257	0,257	0,252	0,265	0,272	0,014
Mn (%)	0,013	0,013	0,012	0,013	0,013	0,014	0,010	0,014	0,013	0,014	0,014	0,015	0,015	0,015	0,013	0,013	0,001
Ca (%)	41,628	41,706	41,713	41,891	41,428	41,194	41,530	41,690	41,677	41,738	41,397	42,081	41,628	41,350	41,364	41,601	0,229
Si (%)	1,039	1,088	1,087	1,108	1,133	1,044	1,043	1,056	1,030	1,018	1,063	1,104	1,094	1,061	1,094	1,071	0,033
S (%)	0,023	0,020	0,023	0,032	0,027	0,000	0,031	0,031	0,027	0,025	0,027	0,027	0,022	0,029	0,024	0,025	0,008
Al (%)	0,843	0,882	0,840	0,855	0,879	0,804	0,020	0,819	0,932	0,872	0,882	0,904	0,805	0,714	0,867	0,795	0,220
Cr (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,022	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,006
V (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ni (%)	0,000	0,000	0,000	0,003	0,003	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,001	0,002
Ti (%)	0,032	0,029	0,027	0,032	0,038	0,038	0,805	0,023	0,033	0,024	0,029	0,034	0,030	0,025	0,029	0,082	0,200
Mg (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Tabela 55 Elementos químicos detectados pela análise por FRXP, em laboratório, à amostra 17_cFRXP, após preparação de 3 copos de amostra (provetes).

Amostra	Provete 1 - Ensaios					Provete 2 - Ensaios					Provete 3 - Ensaios					Estatística	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Média	Desvio Padrão
Sr (%)	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,000
Fe (%)	0,144	0,141	0,142	0,144	0,141	0,138	0,135	0,137	0,137	0,139	0,129	0,129	0,131	0,131	0,128	0,136	0,006
Mn (%)	0,010	0,009	0,011	0,011	0,011	0,009	0,014	0,011	0,010	0,010	0,013	0,008	0,009	0,011	0,010	0,010	0,002
Ca (%)	43,069	42,811	43,004	42,391	42,824	42,559	42,643	43,108	42,748	42,963	42,822	42,835	42,721	43,507	43,008	42,868	0,263
Si (%)	0,418	0,442	0,424	0,417	0,477	0,450	0,432	0,425	0,440	0,423	0,421	0,440	0,405	0,426	0,438	0,432	0,017
S (%)	0,021	0,027	0,037	0,039	0,039	0,046	0,045	0,043	0,034	0,032	0,036	0,035	0,034	0,039	0,041	0,037	0,007
Al (%)	0,415	0,336	0,330	0,417	0,463	0,372	0,426	0,356	0,475	0,374	0,266	0,447	0,335	0,397	0,346	0,384	0,058
Cr (%)	0,000	0,017	0,000	0,022	0,000	0,000	0,016	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,008
V (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ni (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ti (%)	0,019	0,013	0,000	0,023	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,022	0,022	0,000	0,000	0,000	0,007	0,010
Mg (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Tabela 56 Elementos químicos detectados pela análise por FRXP, em laboratório, à amostra 18_cFRXP, após preparação de 3 copos de amostra (provetes).

Amostra	Provete 1 - Ensaios					Provete 2 - Ensaios					Provete 3 - Ensaios					Estatística	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Média	Desvio Padrão
Sr (%)	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,000
Fe (%)	0,293	0,293	0,288	0,294	0,294	0,302	0,304	0,303	0,303	0,299	0,294	0,291	0,291	0,294	0,293	0,296	0,005
Mn (%)	0,014	0,017	0,015	0,019	0,015	0,019	0,020	0,016	0,018	0,019	0,013	0,014	0,011	0,012	0,012	0,016	0,003
Ca (%)	41,009	41,335	41,636	40,827	40,629	39,961	40,358	40,211	40,276	40,490	41,233	41,290	41,005	40,721	40,925	40,794	0,476
Si (%)	0,797	0,803	0,830	0,813	0,834	0,807	0,847	0,795	0,846	0,814	0,831	0,851	0,847	0,869	0,871	0,830	0,025
S (%)	0,031	0,022	0,027	0,028	0,029	0,000	0,028	0,025	0,000	0,023	0,034	0,031	0,031	0,041	0,038	0,026	0,012
Al (%)	0,639	0,758	0,810	0,626	0,597	0,528	0,715	0,655	0,719	0,613	0,672	0,775	0,636	0,750	0,680	0,678	0,076
Cr (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,025	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,006
V (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,015	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,004
Ni (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001
Ti (%)	0,042	0,037	0,038	0,033	0,033	0,035	0,033	0,041	0,037	0,613	0,047	0,033	0,039	0,040	0,038	0,076	0,149
Mg (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
K (%)	0,000	0,122	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,008	0,032

Tabela 57 Elementos químicos detectados pela análise por FRXP, em laboratório, à amostra 18.1_cFRXP, após preparação de 3 copos de amostra (provetes).

Amostra	Provete 1 - Ensaios					Provete 2 - Ensaios					Provete 3 - Ensaios					Estatística	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Média	Desvio Padrão
Sr (%)	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,000
Fe (%)	0,261	0,259	0,254	0,261	0,260	0,394	0,394	0,391	0,392	0,396	0,261	0,263	0,263	0,258	0,258	0,304	0,065
Mn (%)	0,015	0,012	0,015	0,015	0,012	0,009	0,011	0,011	0,011	0,011	0,010	0,009	0,010	0,012	0,010	0,012	0,002
Ca (%)	41,400	41,713	41,757	41,557	41,608	40,620	40,750	40,473	40,591	40,677	41,427	41,665	41,539	41,685	41,359	41,255	0,479
Si (%)	0,677	0,695	0,709	0,708	0,688	0,943	0,899	0,932	0,949	0,952	0,730	0,767	0,755	0,754	0,764	0,795	0,107
S (%)	0,044	0,051	0,041	0,038	0,036	0,035	0,040	0,040	0,029	0,033	0,044	0,046	0,037	0,034	0,041	0,039	0,006
Al (%)	0,596	0,518	0,563	0,535	0,462	0,684	0,651	0,640	0,532	0,631	0,622	0,566	0,501	0,553	0,627	0,579	0,063
Cr (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,033	0,000	0,027	0,000	0,000	0,004	0,011
V (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,017	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,013	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,005
Ni (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001
Ti (%)	0,020	0,026	0,029	0,027	0,019	0,027	0,029	0,046	0,032	0,026	0,024	0,021	0,026	0,027	0,027	0,027	0,006
Mg (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Tabela 58 Elementos químicos detectados pela análise por FRXP, em laboratório, à amostra 15.1_cFRXP, após preparação de 3 copos de amostra (provetes).

Amostra	Provete 1 - Ensaios					Provete 2 - Ensaios					Provete 3 - Ensaios					Estatística	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Média	Desvio Padrão
Sr (%)	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,000
Fe (%)	0,229	0,233	0,238	0,232	0,231	0,247	0,245	0,248	0,243	0,249	0,235	0,237	0,241	0,235	0,235	0,239	0,007
Mn (%)	0,012	0,012	0,015	0,013	0,012	0,014	0,012	0,015	0,012	0,015	0,013	0,015	0,012	0,011	0,014	0,013	0,001
Ca (%)	41,376	41,538	41,943	41,807	41,622	41,006	40,981	41,330	41,034	41,201	41,728	41,300	41,691	41,095	41,399	41,403	0,309
Si (%)	0,896	0,912	0,871	0,892	0,930	0,974	0,918	0,942	0,932	0,957	0,781	0,767	0,806	0,789	0,790	0,877	0,071
S (%)	0,032	0,040	0,039	0,038	0,036	0,031	0,033	0,033	0,031	0,035	0,035	0,038	0,039	0,032	0,044	0,036	0,004
Al (%)	0,849	0,716	0,801	0,854	0,672	0,722	0,764	0,949	0,866	0,732	0,639	0,862	0,781	0,647	0,612	0,764	0,099
Cr (%)	0,026	0,000	0,000	0,000	0,672	0,000	0,000	0,000	0,000	0,026	0,020	0,000	0,000	0,000	0,000	0,050	0,172
V (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ni (%)	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,002
Ti (%)	0,033	0,031	0,033	0,032	0,672	0,030	0,037	0,044	0,042	0,040	0,035	0,030	0,046	0,033	0,048	0,079	0,164
Mg (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Tabela 59 Elementos químicos detectados pela análise por FRXP, em laboratório, à amostra 12.1_cFRXP, após preparação de 3 copos de amostra (provetes).

Amostra	Provete 1 - Ensaios					Provete 2 - Ensaios					Provete 3 - Ensaios					Estatística	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Média	Desvio Padrão
Sr (%)	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,000
Fe (%)	0,151	0,156	0,155	0,157	0,156	0,179	0,177	0,180	0,179	0,179	0,184	0,188	0,185	0,184	0,187	0,173	0,014
Mn (%)	0,008	0,010	0,010	0,010	0,009	0,009	0,011	0,011	0,009	0,009	0,010	0,008	0,013	0,009	0,010	0,010	0,001
Ca (%)	42,391	41,881	42,028	41,792	42,325	42,330	42,320	42,447	42,204	41,870	41,820	41,984	42,072	42,142	41,583	42,079	0,257
Si (%)	0,529	0,545	0,561	0,581	0,546	0,566	0,581	0,556	0,591	0,574	0,578	0,614	0,608	0,612	0,588	0,575	0,025
S (%)	0,030	0,027	0,027	0,023	0,035	0,041	0,030	0,031	0,028	0,031	0,000	0,018	0,021	0,000	0,021	0,024	0,011
Al (%)	0,326	0,469	0,515	0,453	0,449	0,431	0,391	0,473	0,315	0,481	0,319	0,470	0,482	0,535	0,461	0,438	0,069
Cr (%)	0,028	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,026	0,000	0,004	0,010
V (%)	0,014	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,004
Ni (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ti (%)	0,000	0,000	0,022	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,016	0,020	0,000	0,018	0,021	0,000	0,006	0,010
Mg (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Tabela 60 Elementos químicos detectados pela análise por FRXP, em laboratório, à amostra 9.1_cFRXP, após preparação de 3 copos de amostra (provetes).

Amostra	Provete 1 - Ensaios					Provete 2 - Ensaios					Provete 3 - Ensaios					Estatística	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Média	Desvio Padrão
Sr (%)	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,000
Fe (%)	0,126	0,124	0,124	0,123	0,122	0,120	0,122	0,121	0,122	0,122	0,133	0,135	0,134	0,133	0,131	0,126	0,005
Mn (%)	0,009	0,010	0,009	0,010	0,009	0,012	0,012	0,011	0,009	0,010	0,010	0,012	0,011	0,011	0,012	0,010	0,001
Ca (%)	43,211	43,561	42,935	43,221	43,394	43,110	43,094	43,129	43,354	43,105	43,318	43,648	43,507	43,524	43,074	43,279	0,212
Si (%)	0,307	0,298	0,283	0,292	0,313	0,295	0,261	0,235	0,294	0,274	0,242	0,309	0,304	0,306	0,279	0,286	0,024
S (%)	0,038	0,039	0,036	0,045	0,044	0,027	0,039	0,037	0,034	0,038	0,021	0,036	0,028	0,029	0,040	0,035	0,007
Al (%)	0,000	0,299	0,314	0,000	0,000	0,000	0,302	0,000	0,305	0,245	0,346	0,293	0,245	0,000	0,293	0,176	0,151
Cr (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
V (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ni (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ti (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,021	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,005
Mg (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Tabela 61 Elementos químicos detectados pela análise por FRXP, em laboratório, à amostra 6.1_cFRXP, após preparação de 3 copos de amostra (provetes).

Amostra	Provete 1 - Ensaios					Provete 2 - Ensaios					Provete 3 - Ensaios					Estatística	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Média	Desvio Padrão
Sr (%)	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,000
Fe (%)	0,902	0,891	0,896	0,896	0,888	1,156	1,157	1,179	1,168	1,156	1,041	1,049	1,053	1,047	1,049	1,035	0,114
Mn (%)	0,017	0,016	0,015	0,013	0,015	0,016	0,015	0,014	0,016	0,013	0,016	0,016	0,015	0,015	0,016	0,015	0,001
Ca (%)	39,946	39,465	39,982	40,123	39,934	38,999	39,133	38,733	38,813	39,284	39,368	39,984	39,535	39,744	38,846	39,459	0,479
Si (%)	0,966	1,010	0,982	1,024	0,984	1,136	1,165	1,128	1,144	1,112	1,085	1,078	1,094	1,138	1,121	1,078	0,067
S (%)	0,021	0,028	0,036	0,042	0,034	0,031	0,030	0,031	0,036	0,038	0,033	0,034	0,032	0,040	0,036	0,033	0,005
Al (%)	0,700	0,802	0,716	0,705	0,687	0,676	0,734	0,652	0,752	0,830	0,759	0,724	0,782	0,795	0,749	0,738	0,050
Cr (%)	0,000	0,000	0,000	0,032	0,027	0,031	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,026	0,000	0,000	0,024	0,009	0,014
V (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ni (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,001	0,002
Ti (%)	0,062	0,060	0,054	0,053	0,060	0,095	0,075	0,075	0,065	0,079	0,061	0,066	0,066	0,065	0,071	0,067	0,011
Mg (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Zr (%)	0,003	0,004	0,004	0,003	0,004	0,004	0,003	0,003	0,003	0,003	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,001
K (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,148	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,010	0,038
Cl (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,019	0,023	0,023	0,022	0,026	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,008	0,011
Zn (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001

Tabela 62 Elementos químicos detectados pela análise por FRXP, em laboratório, à amostra 3.1_cFRXP, após preparação de 3 copos de amostra (provetes).

Amostra	Provete 1 - Ensaios					Provete 2 - Ensaios					Provete 3 - Ensaios					Estatística	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Média	Desvio Padrão
Sr (%)	0,006	0,005	0,005	0,005	0,006	0,006	0,006	0,005	0,005	0,005	0,005	0,006	0,006	0,005	0,006	0,005	0,001
Fe (%)	0,188	0,192	0,188	0,196	0,191	0,177	0,170	0,171	0,169	0,171	0,182	0,180	0,183	0,184	0,182	0,182	0,009
Mn (%)	0,012	0,011	0,012	0,014	0,013	0,012	0,012	0,009	0,012	0,012	0,013	0,011	0,013	0,011	0,011	0,012	0,001
Ca (%)	43,213	43,032	42,874	42,812	43,226	42,978	43,228	42,851	42,781	42,947	42,891	43,174	43,126	43,137	43,056	43,022	0,157
Si (%)	0,348	0,391	0,372	0,365	0,376	0,335	0,354	0,342	0,351	0,370	0,363	0,406	0,358	0,368	0,383	0,365	0,019
S (%)	0,030	0,035	0,033	0,043	0,034	0,028	0,034	0,023	0,043	0,032	0,034	0,033	0,033	0,036	0,042	0,034	0,005
Al (%)	0,385	0,367	0,436	0,287	0,298	0,342	0,253	0,372	0,265	0,349	0,386	0,356	0,330	0,378	0,276	0,339	0,053
Cr (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,018	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,019	0,000	0,000	0,000	0,002	0,007
V (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ni (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001
Ti (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,018	0,000	0,018	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,006
Mg (%)	0,000	0,000	0,000	3,433	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	3,399	0,455	1,202

Tabela 63 Valores médios dos compostos químicos determinados a partir dos valores dos elementos detectados pela análise por FRXP, em laboratório, após preparação de 3 copos de amostra (provetes).

Amostras	2_cFRXP	3_cFRXP	4_cFRXP	5_cFRXP	6_cFRXP	7_cFRXP	8_cFRXP	9_cFRXP	10_cFRXP	11_cFRXP	12_cFRXP	13_cFRXP	14_cFRXP	15_cFRXP	16_cFRXP	17_cFRXP	18_cFRXP
SrO (%)	0,007	0,007	0,007	0,007	0,008	0,007	0,007	0,007	0,007	0,006	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,008	0,008
FeO (%)	0,204	0,209	0,302	0,135	0,453	0,252	0,301	0,143	0,268	0,264	0,157	0,363	0,239	0,169	0,350	0,175	0,380
Fe ₂ O ₃ (%)	0,227	0,232	0,335	0,150	0,503	0,280	0,334	0,159	0,298	0,293	0,175	0,403	0,266	0,188	0,389	0,195	0,423
MnO (%)	0,016	0,015	0,013	0,012	0,015	0,012	0,011	0,011	0,012	0,016	0,012	0,012	0,017	0,016	0,017	0,014	0,020
CaO (%)	60,640	60,513	60,286	61,037	59,539	60,379	59,778	61,193	59,475	59,407	60,244	59,298	60,236	60,153	58,208	59,980	57,079
SiO ₂ (%)	0,517	0,616	0,625	0,352	0,981	0,653	0,820	0,290	1,071	1,005	0,580	1,033	0,662	0,796	2,291	0,924	1,776
SO ₃ (%)	0,103	0,077	0,085	0,094	0,092	0,088	0,083	0,088	0,080	0,072	0,063	0,077	0,078	0,085	0,061	0,091	0,065
Al ₂ O ₃ (%)	0,301	0,392	0,433	0,076	0,749	0,449	0,531	0,096	0,764	0,770	0,384	0,793	0,539	0,645	1,501	0,725	1,281
Cr ₂ O ₃ (%)	0,005	0,008	0,006	0,007	0,005	0,012	0,000	0,008	0,002	0,000	0,002	0,005	0,002	0,005	0,002	0,005	0,002
V ₂ O ₅ (%)	0,002	0,000	0,002	0,000	0,000	0,002	0,002	0,002	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002
NiO (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001
TiO ₂ (%)	0,002	0,004	0,006	0,002	0,032	0,003	0,015	0,000	0,028	0,020	0,000	0,035	0,009	0,006	0,137	0,011	0,127
MgO (%)	0,000	0,788	0,000	0,357	0,000	0,725	0,335	1,094	0,378	0,354	0,000	0,354	0,353	0,000	0,000	0,000	0,000
ZrO ₂ (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,011
K ₂ O (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Cl (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ZnO (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Continuação da **Tabela 63** Valores médios dos compostos químicos determinados a partir dos valores dos elementos detectados pela análise por FRXP, em laboratório, após preparação de 3 copos de amostra (provetes).

Amostras	18.1_cFRXP	15.1_cFRXP	12.1_cFRXP	9.1_cFRXP	6.1_cFRXP	3.1_cFRXP
SrO (%)	0,008	0,007	0,007	0,007	0,007	0,006
FeO (%)	0,392	0,307	0,223	0,162	1,332	0,234
Fe ₂ O ₃ (%)	0,435	0,341	0,248	0,180	1,480	0,260
MnO (%)	0,015	0,017	0,013	0,014	0,020	0,015
CaO (%)	57,724	57,932	58,877	60,556	55,211	60,196
SiO ₂ (%)	1,700	1,876	1,231	0,612	2,306	0,782
SO ₃ (%)	0,098	0,089	0,060	0,088	0,084	0,085
Al ₂ O ₃ (%)	1,094	1,444	0,828	0,333	1,394	0,640
Cr ₂ O ₃ (%)	0,006	0,072	0,005	0,000	0,014	0,004
V ₂ O ₅ (%)	0,004	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000
NiO (%)	0,000	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000
TiO ₂ (%)	0,045	0,132	0,011	0,002	0,112	0,004
MgO (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,755
ZrO ₂ (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,005	0,000
K ₂ O (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,012	0,000
Cl (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,008	0,000
ZnO (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000