MARIA DA GRAÇA AZEVEDO DE BRITO

METODOLOGIA PARA A AVALIAÇÃO E REMEDIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR METAIS PESADOS EM ÁREAS INDUSTRIAIS DEGRADADAS

Dissertação apresentada para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Geológica – Especialidade de Engenharia Geológica Ambiental, pela Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia

LISBOA

2005

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de expressar o meu agradecimento ao Professor Doutor Carlos Nunes da Costa pela oportunidade e encorajamento ao desenvolvimento deste tema, pela sua excelente capacidade de orientação científica, caracterizada pelo rigor e objectividade que lhe é reconhecida, pelo incentivo e constante acompanhamento, valiosas criticas e sugestões e, também de referir, a compreensão e amizade demonstrada ao longo dos vários anos que mediaram entre a escolha do tema e a apresentação da dissertação.

Ao Professor Doutor Rogério Bordalo da Rocha, director do Centro de Investigação em Geociências Aplicadas, onde o essencial do trabalho foi desenvolvido, um agradecimento especial pela compreensão e encorajamento manifestado para a elaboração do trabalho, que muito serviram de incentivo à sua realização.

Ao meu co-orientador, o Professor Doutor António Jorge de Sousa, pelo constante apoio, imprescindíveis sugestões e críticas, em especial na parte da modelação geoestatística, que tanto contribuiu para a boa prossecução do trabalho.

Ao Professor Doutor Henrique Garcia Pereira, pelo constante incentivo e amizade demonstrada, ao longo de todo o período da sua realização e que tão boa influência exerceram para o andamento dos trabalhos.

Um agradecimento especial ao meu colega Daniel Vendas pela sua incansável e preciosa colaboração durante todas as fases de desenvolvimento do estudo, em especial na parte de modelação SIG e na fase da análise de risco. Gostaria também de deixar registadas as suas excelentes capacidades de trabalho, organização e, ... a sua paciência - características imprescindíveis na fase final e penosa de formatação dos textos, inúmeras figuras e tabelas que dele fazem parte – um especial agradecimento pelos excelentes acabamentos que imprimiu no trabalho, à custa de várias noitadas passadas no CIGA, a melhorar figuras, arranjar tabelas, ... e ouvir música - sempre com a sua calma habitual e boa disposição – obrigada pelo tempo despendido, pela enorme ajuda e amizade demonstradas.

Aos meus colegas do Departamento de Ciências da Terra e do CIGA, o Professor Doutor José António Almeida, pelas suas constantes sugestões, interesse e apoio ao longo do desenvolvimento de todo o estudo, ao Professor Doutor José Carlos Kullberg e ao meu colega

Eng. Paulo Caetano, toda a amizade, apoio e disponibilidade demonstradas durante a realização do trabalho.

À colega Mara Lopes pela contribuição e esclarecimentos na parte das tecnologias de remediação e revisão de textos.

Ao Gonçalo Avillez pelo imenso apoio prestado nos trabalhos de campo e, em particular pela ajuda prestada na parte de modelação dinâmica das águas, pelo incentivo, disponibilidade, boa disposição e amizade durantre o decorrer dos trabalhos.

Ao colega Hugo Vargas pela ajuda prestada na parte de preparação de ficheiros para o tratamento geoestatístico, incentivo e amizade.

Ao colega César Águas pelo grande apoio e disponibilidade durante a execução dos trabalhos de campo, interpretação de resultados e pela amizade demonstrada.

Também ao Paulo Hasse pela ajuda na revisão do *curriculum vitae* e das referências, à Cristina Arneiro, Marco Rocha e João Tiago, pela companhia nas noitadas de trabalho realizadas no CIGA, boa disposição e amizade.

À minha amiga Sofia Veiga pela amizade e companhia durante a impressão dos textos.

À Engª Madalena Presumido e à Engª Joana Correia, pelo apoio, entusiasmo e amizade demonstrada durante todo o decorrer do caso de estudo.

Por fim gostaria de expressar um agradecimento à Administração da Quimiparque e, em particular ao Eng. Condinho de Araújo pela oportunidade e gentileza demonstrada no acesso à informação relativa ao caso de estudo apresentado, incentivando desta forma o aprofundamento da metodologia desenvolvida e a procura de soluções aos condicionalismos e barreiras emergentes da sua aplicação. Devo também expressar o meu reconhecimento ao Eng. Victor Mota e à Engª Carla Gois pela valiosa contribuição prestada na revisão dos procedimentos e metodologias aplicadas.

RESUMO

Palavras-chave: avaliação da contaminação, fases de investigação, metais pesados, geoestatística, análise de risco, remediação

Este trabalho tem por objectivo a definição de uma metodologia integrada que visa a uniformização e sistematização dos procedimentos e técnicas de avaliação da contaminação de terrenos (*brownfields*), através da integração de modelos da geoestatística nas várias fases de investigação e, desta forma, contribuir para a harmonização do estado-da-arte nacional com as políticas europeias de protecção do solo.

Após uma abordagem genérica da problemática da contaminação dos solos, enquadramento legal e estratégias de protecção do solo, referem-se as tecnologias mais adequadas à investigação de terrenos contaminados, definem-se os passos metodológicos para a avaliação da contaminação, análise de risco e acções de mitigação da contaminação por elementos e compostos químicos inorgânicos.

Integram-se, de forma faseada, os procedimentos e acções necessárias ao planeamento da investigação e caracterização da contaminação de terrenos por metais pesados, de forma a identificar os riscos associados para a saúde humana e promover as medidas de mitigação mais adequadas à requalificação ambiental do local.

O trabalho desenvolve-se segundo duas vertentes distintas, mas que se complementam:

1) A primeira, que consiste na concepção de uma metodologia faseada que integra a utilização de modelos matemáticos da geoestatística como ferramentas-chave para a redução dos custos de investigação associados à avaliação do estado de contaminação de terrenos e avaliação do risco;
2) A segunda, respeitante à avaliação das tecnologias para a mitigação dos riscos associados aos impactes identificados, utiliza os modelos matemáticos da geoestatística para a estimação de cenários de remediação face a uma futura ocupação.

De forma a validar a sua implementação, faz-se a sua aplicação a uma área industrial em vias de desactivação e requalificação ambiental, localizada no concelho do Barreiro.

A utilização dos modelos matemáticos da geoestatística permitiu: (i) a racionalização dos trabalhos de prospecção, nas várias fases de investigação; (ii) a identificação da tipologia dos

poluentes no meio, em particular, o arsénio; (iii) a estimação das plumas de contaminação e volume de materiais a tratar, (iv) o zonamento das áreas de risco para a saúde pública, com base em cenários de ocupação e; (v) a definição das linhas de acção para a requalificação ambiental do local, tendo em conta a relação benefício/ custo das tecnologias de tratamento adoptadas, para diferentes cenários temporais de ocupação.

SUMMARY

Key-words: contamination evaluation, stages of investigation, heavy metals, geostatistics, risk analysis, remediation

The main objective of this work is the definition of an integrated methodology that can lead to the standardization of the procedures and methodologies for the evaluation of land contamination through the integration of geostatistical models in the various stages of investigation. In this manner, it is intend to also contribute to the harmonization of the state-of-the-art in Portugal with European policies of soil protection.

Firstly, an approach to the problematics of soil contamination, especially by chemical inorganic pollutants, as well as legal aspects and soil protection strategy is made; secondly, best available technologies for site investigation of contaminated land are referred; thirdly, methodological steps for contamination evaluation, risk analysis and mitigation of contamination are described, highlighting the use of mathematical modelling in all the different stages of evaluation.

In a phased manner, procedures and actions for the planning of investigation and characterisation of heavy metals land contamination are integrated towards the identification of human health associated risks and the promotion of the most adequate actions for site rehabilitation.

The work is developed following to two different but complementary perspectives:

- On one side, it consists on the definition of a phased methodology that integrates the application of geostatistical mathematical models as key tools for the reduction of site investigation costs associated to land contamination evaluation and risk evaluation.
- On the other side, with respect to the selection of best available technologies for the mitigation of the risks associated with the identified impacts, geostatistical models are applied for the estimation of remediation scenarios facing future land use.

In the last chapter the case-study of the oldest and almost deactivated industrial area of Barreiro which has been designated for future urban redevelopment, is presented in order to validate the implementation of the proposed methodology.

In conclusion:

The application of geostatistical models allowed: (i) the rationalisation of site investigation works at different stages; (ii) the identification of pollutants in the environment, particularly the arsenic; (iii) the estimation of contamination plumes in soils and groundwater and the volumes for treatment; (iv) the zoning of risk areas for human health based on future land use (residential and industrial/commercial) scenarios and; (v) the definition of lines for action towards environmental site rehabilitation, taking into account best benefit/cost ratio for adopted treatment technologies at different temporal land use scenarios.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS I

RESUMO III

SUMMARY V

ÍNDICE DE FIGURAS XI

ÍNDICE DE TABELAS XIX

ÍNDICE DE QUADROS XX

PRÓLOGO XXIII

1. INTRODUÇÃO 1

1.1. Objectivos 1

1.2. Metodologia Geral 2

1.3. Estrutura do Trabalho 5

2. A PROBLEMÁTICA DA CONTAMINAÇÃO DE TERRENOS 11

2.1. Definição e caracterização de solos contaminados 11

2.1.1. Definição de solo 11

2.1.2. Contaminação do solo 12

2.2. Estratégia Europeia de protecção dos solos contaminados 13

2.3. Enquadramento Nacional 15

2.3.1. Definição do problema 15

2.3.2. Enquadramento legal e institucional 16

2.3.3. Inventariação dos sítios contaminados 17

2.3.4. Requalificação do uso do solo - trabalhos realizados 19

2.3.5. Requalificação do uso do solo - trabalhos futuros 22

2.4. Descontaminação de solos e águas subterrâneas 24

2.4.1. Introdução 24

2.4.2. Objectivos da descontaminação 25

2.4.3. Tecnologias aplicáveis 26

2.4.3.1. Classificação genérica das tecnologias de remediação 27

2.4.4. Sistema de suporte à decisão (SSD) 28

3. METODOLOGIA INTEGRADA DE AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO ANTRÓPICA 33

3.1. Enquadramento conceptual 33
3.1.1. Actividades potencialmente contaminantes 33
3.1.2. Modelo conceptual de contaminação 34
3.1.2.1. Caracterização da Fonte 35
3.1.2.2. Caracterização do Trajecto 36
3.1.2.3. Caracterização do Alvo 36
3.1.3. Avaliação da contaminação, análise de risco e plano de descontaminação 36
3.1.3.1. Avaliação da contaminação dos terrenos 37
3.1.3.2. Análise de Risco 43

3.2. Investigação e aquisição de dados 49
3.2.1. Metodologias de investigação in situ 49
3.2.1.1. Introdução 49
3.2.1.2. Métodos indirectos 50
3.2.1.3. Métodos directos 54
3.2.2. Plano de amostragem 55
3.2.2.1. Introdução 55
3.2.2.2. Malha de amostragem e número de pontos a amostrar 56
3.2.2.3. Ensaios de caracterização *in situ* e em laboratório 57
3.2.3. Plano de investigação in situ: uma síntese 59

3.3. Ferramentas de modelação na avaliação da contaminação 61
3.3.1. Introdução 61
3.3.2. Modelos geoestatísticos 62
3.3.2.1. Análise estrutural de uma variável 63
3.3.2.2. Estimação por krigagem 68
3.3.3. Análise multivariada de dados 73
3.3.3.1. Introdução 73
3.3.3.2. Análise em componentes principais 74

4. CASO DE ESTUDO 81

4.1. Introdução 81

4.2. Avaliação da contaminação dos terrenos 82
4.2.1. Fase de Investigação Preliminar 82

4.2.1.1. Histórico de actividades 82
4.2.1.2. Informação Geológica e Hidrogeológica 86
4.2.1.3. Identificação de *hot spots* e extensão da contaminação 86
4.2.1.4. Modelo Conceptual de Contaminação 1 103
4.2.1.5. Plano de prospecção e amostragem 105
4.2.2. Fase de Investigação Exploratória 107
4.2.2.1. Abertura de poços e recolha de amostras 108
4.2.2.2. Sondagens a trado, monitorização e recolha de amostras 110
4.2.2.3. Realização e interpretação de perfis litológicos 113
4.2.2.4. Caracterização geotécnica dos solos 116
4.2.2.5. Determinações analíticas de poluentes 117
4.2.2.6. Análise exploratória de dados 118
4.2.2.7. Caracterização da contaminação dos solos 119
4.2.2.8. Caracterização do aquífero e pluma de contaminação das águas 143
4.2.2.9. Refinamento do modelo conceptual de contaminação 153
4.2.2.10. Plano de amostragem para a fase de investigação detalhada 155
4.2.3. Fase de Investigação Detalhada 157
4.2.3.1. Campanha de poços 158
4.2.3.2. Campanha de sondagens 158
4.2.3.3. Determinações analíticas de poluentes no solo e águas subterrâneas 159
4.2.3.4. Caracterização das manchas de contaminação de solos 160
4.2.3.5. Estimação do volume de resíduos e solos a tratar 195
4.2.3.6. Modelação do aquífero e contaminação das águas 202
4.2.4. Refinamento do modelo de contaminação 237
4.3. Análise de Risco 239
4.3.1. Toxicidade dos poluentes presentes 239
4.3.1.1. Introdução 239
4.3.1.2. Síntese das propriedades físicas e químicas do arsénio 239
4.3.1.3. Síntese das propriedades físicas e químicas do chumbo 242
4.3.2. Avaliação do risco 244
4.3.2.1. Etapa 1 – Cálculo do Risco e Perigosidade dos poluentes no solo 245
4.3.2.2. Etapa 2 – Zonamento das áreas de risco 248
4.3.3. Modelo de análise de risco 262
4.4. Plano de descontaminação dos terrenos 263
4.4.1. Integração com o plano de ocupação do MASTERPLAN 263

4.4.2. Selecção das tecnologias 265
4.4.3. Linhas de acção para a descontaminação da Zona 1 266
4.4.3.1. Avaliação das medidas de remediação para solos 269
4.4.3.2. Operações de fitorremediação 278
4.4.3.3. Linhas de acção a implementar 279
5. CONCLUSÕES 283
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 287
ANEXO A – MÉTODOS ANALÍTICOS E VALORES DE REFERÊNCIA 303
ANEXO B – FASES DE INVESTIGAÇÃO *IN SITU* 313
ANEXO C – VARIOGRAMAS – FASE DETALHADA 327
ANEXO D – TECNOLOGIAS PARA O TRATAMENTOS DE SOLOS, RESÍDUOS E ÁGUAS CONTAMINADAS 337

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1– Metodologia Geral 4
Figura 3.1 – Esquema metodológico da *Fase de Investigação Preliminar* 39
Figura 3.2 – Principais etapas da *Fase de Investigação Exploratória* 41
Figura 3.3 – Esquema das principais etapas que constituem a *Fase de Investigação Detalhada* 42
Figura 3.4 – Metodologia genérica para a avaliação do risco para a saúde. 45
Figura 3.5 – Etapas da metodologia específica para a avaliação do risco para a saúde 46
Figura 3.6 – Função variograma e covariância (*in* SOARES, 2000, fig. 3.5 (pp.3.7)) 65
Figura 3.7 – Sistema bifásico: A= XUXC 67
Figura 4.1 – Localização da Zona 1 do Parque Empresarial do Barreiro 81
Figura 4.2 – Zona 1 - Situação de referência em 2003 84
Figura 4.3 – Aspecto do tipo de vegetação 88
Figura 4.4 – Aspecto do tipo de pavimentos 88
Figura 4.5 – Preparação do terreno para a campanha de resistividade eléctrica 88
Figura 4.6 – Aspecto do equipamento RAMAC-GPR 90
Figura 4.7 – Localização dos perfis georadar 90
Figura 4.8 – Resultados do georadar - zonas A, A2, C, D e E 90
Figura 4.9 – Resultados do georadar - zonas B e D 90
Figura 4.10 – Localização espacial dos 12 perfis de resistividade eléctrica (RE) 92
Figura 4.11 – Perfis de condutividade eléctrica 92
Figura 4.12 – Ilustração do resistivímetro utilizado na campanha de prospecção eléctrica 92
Figura 4.13 – Cravação do eléctrodo no terreno 92
Figura 4.14 – Perfil RE4 – exemplo para ilustração dos resultados obtidos por RE 93
Figura 4.15 – Localização espacial dos 19 perfis de *EM31* 94
Figura 4.16 – Leitura de valores com equipamento *EM31* 94
Figura 4.17 – Projecção do EMDH (3m de profundidade) 95
Figura 4.18 – Localização das medições expeditas FRX 97
Figura 4.19 – Medição expedita de metais no solo (NITON XLi) 98
Figura 4.20 – Eixos factoriais F1 e F2 (ACP) 99
Figura 4.21 – Eixos factoriais F1 e F3 (ACP) 99
Figura 4.22 – Mapas estimados da concentração Mo e Pb 100
Figura 4.23 – Mapas estimados da concentração Zn e Cu 101
Figura 4.24 – Mapas estimados da concentração Ni e Co 101
Figura 4.25 – Mapas estimados da concentração Cr_{total} e Se 101
Figura 4.26 – Mapas estimados da concentração As e Hg. 101

Figura 4.27 – Leitura de COV's do solo medidos....103
Figura 4.28 – Bloco diagrama do modelo conceptual Preliminar de contaminação 1 105
Figura 4.29 – Plano de prospecção e amostragem de solos 106
Figura 4.30 – Plano para a amostragem de águas subterrâneas 107
Figura 4.31 – Abertura de poços de prospecção para solos 108
Figura 4.32 – Registo dos estratos de terreno atravessados 109
Figura 4.33 – Medição da base do aterro, profundidade do NF e base do poço 109
Figura 4.34 – Recolha de amostra de solo (nível A)....110
Figura 4.35 – Divisão e homogeneização das amostras de solo....110
Figura 4.36 – Resíduos de actividade industrial....110
Figura 4.37 – Aterro de inertes....110
Figura 4.38 –Procedimentos de prospecção e amostragem de águas....112
Figura 4.39 – Localização dos perfis litológicos realizados....113
Figura 4.40 – Interpretação dos perfis litológicos realizados (Perfil 1 e 2) 114
Figura 4.41 – Interpretação dos perfis litológicos realizados (Perfil 3 e 4) 115
Figura 4.42 – Eixos factoriais F1 e F2 (ACP)....118
Figura 4.43 – Eixos factoriais F1 e F3 (ACP)....118
Figura 4.44 – Profundidade das amostras para o nível superior do terreno 120
Figura 4.45 – Nível superior – Solo – As>=20mg/kg (uso residencial)....122
Figura 4.46 – Nível superior – Solo – As>=40mg/kg (uso comercial/industrial)....122
Figura 4.47 – Nível superior – Solo – Ba>=750mg/kg (uso residencial e comercial/industrial)....123
Figura 4.48 – Nível superior – Solo – Cu>=225mg/kg (uso residencial e comercial/industrial)....123
Figura 4.49 – Nível superior – Solo – Pb>=200mg/kg (uso residencial)....124
Figura 4.50 – Nível superior – Solo – Sb>=13mg/kg (uso residencial)....124
Figura 4.51 – Nível superior – Solo – Sb>=40mg/kg (uso comercial/industrial) 125
Figura 4.52 – Semi-variograma experimental para As>=20mg/kg (nível superior do terreno)....126
Figura 4.53 – Probabilidade de As>=20mg/kg - nível superior (uso residencial)....127
Figura 4.54 – Estatísticos do mapa de probabilidades As>=20mg/kg 127
Figura 4.55 – Mancha de solos com As>=20mg/kg – nível superior (uso residencial) 128
Figura 4.56 – Semi-variograma- solos nível superior (As>=40mg/kg) 129
Figura 4.57 – Probabilidade de As>=40mg/kg - nível superior (uso comercial/industrial)....130
Figura 4.58 – Estatísticos do mapa de probabilidades As>=40mg/kg 130
Figura 4.59 – Mancha de solos com As>=40mg/kg - nível superior (uso comercial/industrial) 131
Figura 4.60 – Nível inferior - Solo - As>=40mg/kg (uso residencial) 133
Figura 4.61 – Nível inferior - Solo - As>=40mg/kg (uso comercial/industrial) 133

Figura 4.62 – Nível inferior - Solo - Cu>=225mg/kg (uso residencial e comercial/industrial) 134
Figura 4.63 – Nível inferior - Solo - Sb>=40mg/kg (uso residencial) 134
Figura 4.64 – Semi-variograma experimental para As>=20mg/kg (nível inferior) 135
Figura 4.65 – Probabilidade de As>=20mg/kg – nível inferior (uso residencial) 136
Figura 4.66 – Mancha de solos com As>=20mg/kg – nível inferior (uso residencial) 136
Figura 4.67 – Variograma experimental para As>=40mg/kg (nível inferior) 138
Figura 4.68 – Variogramas omni-direccionais – nível superior %argila>=10% e % argila>=6% 139
Figura 4.69 – Variogramas omni-direccionais – nível inferior %argila >= 10% e % argila >= 6% 139
Figura 4.70 – Modelo 3D integração solos >= 6% argila e probabilidade As>=20mg/kg 140
Figura 4.71 – Modelo 3D integração solos >= 10% argila e probabilidade As>=20mg/kg 140
Figura 4.72 – Cota do nível freático em 17-08-2004 – Baixa-mar 145
Figura 4.73 – Cota do nível freático em 17-08-2004 – Preia-mar 145
Figura 4.74 – Teores de As nas águas (uso residencial e comercial/industrial) 147
Figura 4.75 – Teores de Cd nas águas (uso residencial e comercial/industrial) 147
Figura 4.76 – Teores de Co nas águas (uso residencial e comercial/industrial) 148
Figura 4.77 – Teores de Cu nas águas (uso residencial e comercial/industrial) 148
Figura 4.78 – Teores de Hg nas águas (uso residencial e comercial/industrial) 149
Figura 4.79 – Teores de Ni nas águas (uso residencial e comercial/industrial) 149
Figura 4.80 – Teores de Pb nas águas (uso residencial e comercial/industrial) 150
Figura 4.81 – Teores de Se nas águas (uso residencial e comercial/industrial) 150
Figura 4.82 – Teores de Zn nas águas (uso residencial e comercial/industrial) 151
Figura 4.83 – Parâmetros físicos da água medidos *in situ* a 30 de Junho 2004 152
Figura 4.84 – Parâmetros físicos da água medidos *in situ* a 17 de Agosto 2004 152
Figura 4.85 – Diagrama esquemático das camadas litológicas 154
Figura 4.86 – Localização de poços (fase detalhada) 156
Figura 4.87 – Localização de furos de sondagens (fase detalhada) 157
Figura 4.88 –Esquema dos níveis de terreno amostrado 161
Figura 4.89 – Pressupostos considerados na divisão do terreno amostrado em níveis ou horizontes ..162
Figura 4.90 – Eixos factoriais F1 e F2 (ACP) 163
Figura 4.91 – Eixos factoriais F1 e F3 (ACP) 163
Figura 4.92 – Distribuição e estatísticos dos teores de As no nível A (Fase Detalhada) 164
Figura 4.93 – Variograma experimental das amostras (nível A) 165
Figura 4.94 – Estatísticos básicos dos teores de As estimados (nível A) 166
Figura 4.95 – Mapa dos teores de As estimados (nível A) 166
Figura 4.96 – Teores de As estimados com corte acima do valor médio (nível A) 167

Figura 4.97 – Variograma omni-direccional - As>=20mg/kg (nível A) 168
Figura 4.98 – Mapa estimado de probabilidade As>=20mg/kg (nível A)....169
Figura 4.99 – Mapa estimado de As>=20mg/kg (nível A)....169
Figura 4.100 – Variograma omni-direccional As>=40mg/kg (nível A)....170
Figura 4.101 – Mapa estimado de probabilidade As>=40mg/kg (nível A)....171
Figura 4.102 – Mapa estimado de As>=40mg/kg (nível A)....171
Figura 4.103 – Distribuição e estatísticos dos teores de As no nível B (Fase Detalhada) 172
Figura 4.104 – Variograma omni-direccional de As (nível B)....173
Figura 4.105 –Teores de As estimados (nível B) 174
Figura 4.106 – Teores de As com corte acima do valor médio (nível B)....174
Figura 4.107 – Variograma omni-direccional - As>=20mg/kg (nível B) 175
Figura 4.108 – Probabilidade As>=20mg/kg (nível B)....176
Figura 4.109 – Contaminação de As>=20mg/kg (nível B) 176
Figura 4.110 – Variograma omni-direccional As>=40mg/kg (nível B)....177
Figura 4.111 – Probabilidade As>=40mg/kg (nível B)....178
Figura 4.112 – Contaminação de As>=40mg/kg (nível B) 179
Figura 4.113 –Distribuição e estatísticos dos teores de As no nível C (Fase Detalhada) 180
Figura 4.114 – Variograma omni-direccional das amostras (nível C) 181
Figura 4.115 – Teores de As estimados (nível C) 181
Figura 4.116 – Teores de As estimados com corte acima do valor médio (nível C)....182
Figura 4.117 – Variograma omni-direccional As>=20mg/kg (nível C)....183
Figura 4.118 – Probabilidade As>=20mg/kg (nível C)....184
Figura 4.119 – Contaminação de As>=20mg/kg (nível C) 184
Figura 4.120 – Variograma omni-direccional As>=40mg/kg (nível C)....185
Figura 4.121 – Probabilidade As>=40mg/kg (nível C)....186
Figura 4.122 – Contaminação de As>=40mg/kg (nível C) 186
Figura 4.123 – Contaminação em As no nível A do terreno e actividade industrial em 1990 189
Figura 4.124 – Contaminação em As no nível B do terreno e actividade industrial em 1990 190
Figura 4.125 – Contaminação em As no nível C do terreno e actividade industrial em 1990 191
Figura 4.126 – Contaminação em As no nível A do terreno e actividade industrial em 1957 192
Figura 4.127 – Contaminação em As no nível B do terreno e actividade industrial em 1957 193
Figura 4.128 – Contaminação em As no nível C do terreno e actividade industrial em 1957 194
Figura 4.129 – Localização espacial e distribuição da tipologia dos resíduos 196
Figura 4.130 – Variogramas da tipologia dos resíduos 197
Figura 4.131 – Morfologia espacial dos resíduos....198

Figura 4.132 – Variograma da *espessura de resíduos*.....199
Figura 4.133 – Mapa estimado da espessura dos resíduos.....199
Figura 4.134 – Diagrama esquemático dos horizontes de solo contaminado.....201
Figura 4.135 – Modelo conceptual do aquífero local.....204
Figura 4.136 – Geometria da malha, limites das unidades hidrogeológicas e localização dos piezómetros de monitorização.....207
Figura 4.137 – Interface para edição dos parâmetros das unidades hidrogeológicas.....208
Figura 4.138 – Condição de fronteira Norte e areias silto-arenosas (K = 10^{-6} cm/s).....209
Figura 4.139 – Condição de fronteira Norte e argilas-arenosas (K = 10-7 cm/s).....209
Figura 4.140 – Modelo matemático hidrogeológico simplificado.....209
Figura 4.141 – Direcção e velocidade de fluxo.....210
Figura 4.142 – Trajectória de partículas e direcção e velocidade de fluxo.....211
Figura 4.143 – Curvas de equipotencial estimadas.....211
Figura 4.144 – ACP Eixo F1 e F2.....213
Figura 4.145 – ACP Eixo F2 e F3.....213
Figura 4.146 – Ajustamento dos variogramas para o pH e o EC.....215
Figura 4.147 – Ajustamento dos variogramas para o As e o Zn.....215
Figura 4.148 – Ajustamento dos variogramas para o Cd e o Co.....215
Figura 4.149 – Ajustamento dos variogramas para o Cu e o Hg.....215
Figura 4.150 – Ajustamento dos variogramas para o Pb e o Ni.....216
Figura 4.151 – Mapa estimado de acidez do meio (pH).....217
Figura 4.152 – Mapa estimado de condutividade eléctrica.....218
Figura 4.153 – Mapa estimado da contaminação das águas por Arsénio.....218
Figura 4.154 – Mapa estimado da contaminação das águas por Mercúrio.....219
Figura 4.155 – Mapa estimado da contaminação das águas por Chumbo.....219
Figura 4.156 – Mapa estimado da contaminação das águas por Cádmio.....220
Figura 4.157 – Mapa estimado da contaminação das águas por Cobre.....220
Figura 4.158 – Mapa estimado da contaminação das águas por Zinco.....221
Figura 4.159 – Mapa estimado da contaminação das águas por Cobalto.....221
Figura 4.160 – Mapa estimado da contaminação das águas por Níquel.....222
Figura 4.161 – Variogramas para a Indicatriz do As e do Zn nas águas.....223
Figura 4.162 – Variogramas para a Indicatriz do Cd e do Co nas águas.....223
Figura 4.163 – Variogramas para a Indicatriz do Cu e do Hg nas águas.....224
Figura 4.164 – Variogramas para a Indicatriz do Pb e do Ni nas águas.....224
Figura 4.165 – Probabilidade de contaminação das águas por Arsénio.....225

Figura 4.166 – Contaminação das águas - As>=480µg/l 225
Figura 4.167 – Probabilidade de contaminação das águas por Mercúrio 226
Figura 4.168 – Contaminação das águas - Hg>=0.12µg/l 226
Figura 4.169 – Probabilidade de contaminação das águas por Chumbo 227
Figura 4.170 – Contaminação das águas - Pb>=32µg/l 227
Figura 4.171 – Probabilidade de contaminação das águas por Cádmio 228
Figura 4.172 – Contaminação das águas - Cd>=11µg/l 228
Figura 4.173 – Probabilidade de contaminação das águas por Cobre 229
Figura 4.174 – Contaminação das águas - Cu>=23µg/l 229
Figura 4.175 –Probabilidade de contaminação das águas por Zinco 230
Figura 4.176 – Contaminação das águas - Zn>=1100µg/l 230
Figura 4.177 –Probabilidade de contaminação das águas por Cobalto 231
Figura 4.178 – Contaminação das águas - Co>=100µg/l 231
Figura 4.179 – Probabilidade de contaminação das águas por Níquel 232
Figura 4.180 – Contaminação das águas - Ni>=1600µg/l 232
Figura 4.181 – Pluma total de contaminação das águas 234
Figura 4.182 – Ilustração do modelo de contaminação 3 238
Figura 4.183 – Diagrama Eh-Ph para o arsénio. 241
Figura 4.184 – Localização dos poços e sondagens 245
Figura 4.185 – Esquema da metodologia adoptada na fase 1 da análise de risco 246
Figura 4.186 – Cenário 1 - I_{RCIS} 249
Figura 4.187 – Cenário 1 - I_{RCIV} 249
Figura 4.188 – Cenário 1 - I_{RCCD} 249
Figura 4.189 – Cenário 1 - I_{RCT} 249
Figura.4.190 – Cenário 1 - Variograma I_{RCIS} 250
Figura.4.191 – Cenário 1 - Variograma I_{RCIV} 250
Figura 4.192 – Cenário 1 - Variograma I_{RCCD} 250
Figura 4.193 – Cenário 1 - Variograma I_{RCT} 250
Figura.4.194 – Cenário 1 – Risco Cancerígeno por Contacto Dérmico 251
Figura.4.195 – Cenário 1 – Risco Cancerígeno por Ingestão de Solo 251
Figura.4.196 – Cenário 1 – Risco Cancerígeno por Ingestão de Vegetais 251
Figura 4.197 – Cenário 1 – Risco Cancerígeno Total 251
Figura 4.198 – Cenário 2 –I_{RCIS} 252
Figura 4.199 – Cenário 2 – I_{RCIV} 252
Figura 4.200 – Cenário 2 – I_{RCCD} 252

Figura 4.201 – Cenário 2 – I_{RCT} 252
Figura 4.202 – Cenário 2 – Variograma - I_{RCIS} 252
Figura 4.203 – Cenário 2 – Variograma I_{RCIV} 252
Figura.4.204 – Cenário 2 – Variograma I_{RCCD} 253
Figura.4.205 – Cenário 2 – Variograma I_{RCT} 253
Figura.4.206 – Cenário 2 – Risco Cancerígeno por Contacto Dérmico 254
Figura.4.207 – Cenário 2 – Risco Cancerígeno por Ingestão de Solo 254
Figura 4.208 – Cenário 2 – Risco Cancerígeno por Ingestão de Vegetais 254
Figura.4.209 – Cenário 2 – Risco Cancerígeno Total 254
Figura 4.210 – Cenário 3 – I_{RCIS} 255
Figura 4.211 – Cenário 3 – Variograma I_{RCIS} 255
Figura 4.212 – Cenário 3 – I_{RCCD} 255
Figura 4.213 – Cenário 3 – Variograma I_{RCCD} 255
Figura 4.214 – Cenário 3 – I_{RCT} 255
Figura 4.215 – Cenário 3 – Variograma I_{RCT} 255
Figura 4.216 – Cenário 3 – Risco Cancerígeno por Contacto Dérmico 256
Figura 4.217 – Cenário 3 – Risco Cancerígeno por Ingestão de Solo 256
Figura 4.218 – Cenário 3 – Risco Cancerígeno Total 257
Figura 4.219 – Cenário 4 – I_{RCIS} 257
Figura 4.220 – Cenário 4 –Variograma I_{RCIS} 257
Figura 4.221 – Cenário 4 –I_{RCCD} 258
Figura 4.222 – Cenário 4 – Variograma I_{RCCD} 258
Figura 4.223 – Cenário 4 – I_{RCT} 258
Figura 4.224 – Cenário 4 – Variograma - I_{RCT} 258
Figura 4.225 – Cenário 4 – Risco Cancerígeno Contacto Dérmico 259
Figura 4.226 – Cenário 4 – Risco Cancerígeno por Ingestão de Solo 259
Figura 4.227 – Cenário 4 – Risco Cancerígeno Total 259
Figura 4.228 – Modelo esquemático de contaminação (Modelo de contaminação 3) 262
Figura 4.229 – Ocupação dos terrenos e risco cancerígeno por contacto dérmico (cenário 2) 264
Figura 4.230 – Ocupação dos terrenos e tipologia do aterro para escavação 268
Figura 4.231 – Aspecto da Pteris vittata 269
Figura 4.231 – Comparação temporal da eficácia do tratamento 271
Figura 4.233 – Variogramas – Nível A – 3 anos 272
Figura 4.234 – Nível A - ocupação dos terrenos e estimação 273
Figura 4.235 – Variogramas – Níveis B+C – 3 anos 274

Figura 4.236 – Níveis B+C - ocupação dos terrenos e estimação 275
Figura 4.237 – Ilustração esquemática das áreas totais de intervenção para solos 276
Figura 4.238 – Áreas estimadas de remoção de solo - sobreposição 277
Figura 4.239 – Áreas estimadas para fitorremediação 278

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1 – Actividades, produtos, matérias-primas e resíduos gerados (MOTA & GOIS, 2003) 83
Tabela 4.2 - Composição química média das Pirites.....85
Tabela 4.3 – Composição química média das Fosforites 85
Tabela 4.4 - Composição química média dos minérios de Cobre[1] 85
Tabela 4.5 – Parâmetros e elementos poluentes expectáveis 86
Tabela 4.6 - Critérios Ontário para os elementos detectados por FRX 98
Tabela 4.7– Classificação dos elementos cancerígenos para humanos 244
Tabela 4.8– Parâmetros utilizados na avaliação de risco (USEPA, 1989a) 247
Tabela 4.9 - Parâmetros dos contaminantes (USEPA, 2001).....247
Tabela 4.10 – Técnicas utilizadas para o tratamento do arsénio (*in* USEPA, 2002).....265

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 4.1 – Parâmetros utilizados na estimação do comprimento dos piezómetros 111
Quadro 4.2 – Características das sondagens de água 111
Quadro 4.3 – Classificação geotécnica dos solos 116
Quadro 4.4 – Coordenadas das variáveis nos eixos factoriais F1, F2 e F3 119
Quadro 4.5 – Parâmetros do variograma (As>=20mg/kg) – nível superior 126
Quadro 4.6 – Parâmetros do variograma (As>=40mg/kg) – nível superior 129
Quadro 4.7 – Parâmetros do variograma (As>=20mg/kg) – nível inferior 135
Quadro 4.8 – Parâmetros dos variogramas para krigagem morfológica dos teores em argila 139
Quadro 4.9 – Coluna hidrogeológica simplificada 144
Quadro 4.10 – Informação dos piezómetros e respectivos níveis freáticos medidos 144
Quadro 4.11 – Parâmetros físicos medidos *in situ* 151
Quadro 4.12 – Coordenadas das variáveis nos eixos factoriais F1, F2 e F3 163
Quadro 4.13 – Parâmetros para krigagem (teores de As - nível A) 165
Quadro 4.14 – Parâmetros para krigagem (As>=20mg/kg - nível A) 168
Quadro 4.15 – Parâmetros para krigagem (As>=40mg/kg - nível A) 170
Quadro 4.16 – Parâmetros para krigagem (As - nível B) 173
Quadro 4.17 – Parâmetros do variograma experimental As>=20mg/kg (nível B) 175
Quadro 4.18 – Parâmetros para krigagem (As>=40mg/kg - nível B) 178
Quadro 4.19 – Parâmetros para krigagem (teores de As - nível C) 181
Quadro 4.20 – Parâmetros do variograma omni-direccional As>=20mg/kg no nível C 183
Quadro 4.21 – Parâmetros para krigagem (As>=40mg/kg - nível C) 185
Quadro 4.22 – Parâmetros de ajustamento dos modelos para a krigagem multifásica 197
Quadro 4.23 – Parâmetros para krigagem (espessura de resíduos) 199
Quadro 4.24 – Volume estimado dos resíduos, em percentagem 200
Quadro 4.25 – Volumetria dos solos contaminados para os níveis A, B e C 202
Quadro 4.26 – Cotas do NF medido nos piezómetros 206
Quadro 4.27 – Parâmetros para Krigagem normal 216
Quadro 4.28 – Parâmetros para a modelação geoestatística da contaminação das águas (Krigagem da Indicatriz) 223
Quadro 4.29 – Estimativa do volume de água contaminada no aquífero superficial 235
Quadro 4.30 – Parâmetros dos variogramas – Cenário 1 250
Quadro 4.31 – Parâmetros dos variogramas – Cenário 2 253
Quadro 4.32 – Parâmetros dos variogramas – Cenário 3 256
Quadro 4.33 – Parâmetros dos variogramas – Cenário 4 258

Quadro 4.34 – Áreas estimadas de risco cancerígeno por As 260
Quadro 4.35 – Contribuição dos factores de exposição no risco total estimado 261
Quadro 4.36 – SSD para a remediação dos materiais da Zona 1 266
Quadro 4.37 – Parâmetros dos variogramas – Nível A – 3 anos.....272
Quadro 4.38 – Parâmetros dos variogramas – Níveis B+C – 3 anos 274

PRÓLOGO

A dissertação de doutoramento que agora se apresenta surge como o culminar de um trabalho de investigação que a autora desenvolve de forma coerente desde 1999 no Centro de Investigação em Geociências Aplicadas (CIGA), onde aplica ferramentas de Geoestatística, Detecção Remota, Sistemas de Informação Geográfica (SIG) e de Análise Multivariada de Dados nas áreas do ambiente e avaliação de georrecursos nos vários projectos de investigação em que colabora. Este trabalho surge ainda na sequência de outros trabalhos desenvolvidos noutras instituições, designadamente no Instituto Geológico e Mineiro (IGM), entre 1997 e 1999 e no Instituto Superior Técnico (IST - Centro de Valorização de Recursos Minerais) entre 1988 e 1997.

A aplicação de técnicas matemáticas de análise multivariada de dados, algoritmos matemáticos de identificação de sistemas não lineares e métodos matemáticos de Geoestatística para estimação e simulação espacial de fenómenos naturais, em conjunto com outras ferramentas como a detecção remota e os SIG, vulgarizou-se nas décadas de 80 e 90 do século passado, mas só recentemente elas vêm sendo aplicadas de forma mais sistematizada à avaliação da contaminação ambiental, nomeadamente em solos e águas subterrâneas. Exemplos dessa aplicação, nos quais a autora teve oportunidade de participar activamente, são os projectos de investigação desenvolvidos no CIGA, em colaboração com outras instituições, designadamente o projecto GEOMIN "Avaliação Geoestatística do Risco Ambiental de Minas Abandonadas Utilizando Detecção Remota e Biomonitores" desenvolvido no CIGA em colaboração com o IST e o IGM entre 2000 e 2004; o projecto MODBRAC "Modelação Matemática do Desempenho de Barreiras Reactivas em Aquíferos Contaminados", desenvolvido em colaboração com o DEC da FCT/UNL entre 2000 e 2003 e o projecto MINEO "Assessing and Monitoring the Environmental Impact of Mining Activities in Europe Using Advanced Earth Observation Techniques", desenvolvido entre 1999 e 2002, em colaboração com o BRGM (França), GTK (Finlândia), GBA (Áustria), BGS (UK), GEUS (DK), BGR (Alemanha), IGM (Portugal), JRC (UE).

A integração de uma equipa do CIGA no projecto de investigação aplicada "Investigação do Potencial de Contaminação num Parque Industrial – Zona 1 do Parque Empresarial do Barreiro", onde a autora exerceu funções de apoio à coordenação dos estudos, permitiu a validação da implementação da metodologia desenvolvida através do desenvolvimento

sistemático de todos os passos respeitantes à avaliação da contaminação nas várias fases de investigação, análise de risco e selecção das acções de remediação com vista à requalificação ambiental do local afectado.

O trabalho agora apresentado insere-se coerentemente na linha de investigação aplicada desenvolvida no CIGA nos últimos 7 anos para a área geoambiental, que elege como uma das suas temáticas fundamentais a avaliação e remediação de terrenos (solos e águas subterrâneas) contaminados, como condição *sine qua non* de um desenvolvimento económico sustentável baseado em premissas de salvaguarda de um ambiente e ordenamento do território que se pretendem equilibrados, para benefício das gerações presentes e futuras.

1. INTRODUÇÃO

1.INTRODUÇÃO

O tema desta dissertação enquadra-se no domínio da engenharia geológica ambiental e tem como objectivo a concepção de uma metodologia integrada para a avaliação, análise de risco e remediação da contaminação de solos em áreas industriais em declínio, visando, tanto a colheita de dados, como a integração de modelos matemáticos de caracterização dos processos de dispersão de poluentes no meio.

A necessidade de ocupação e regeneração de áreas degradadas (*brownfields*), bem como a crescente consciencialização dos efeitos nefastos da industrialização no meio ambiente, levou a uma necessidade progressiva de estabelecimento de medidas de protecção do solo, integradas num quadro geral de desenvolvimento sustentável do território, a nível nacional e internacional.

De facto, grande parte das situações de acentuada degradação ambiental observadas hoje resultaram de uma política puramente desenvolvimentalista do passado, que levou, nalguns casos, à alteração das funções vitais do solo através da contaminação por substâncias tóxicas ao meio ambiente, à contaminação de aquíferos, à instabilidade de terrenos e a outros fenómenos de degradação do meio e da qualidade de vida.

A investigação realizada no desenvolvimento deste trabalho incidiu principalmente na problemática da avaliação e requalificação de terrenos contaminados por indústrias associadas à contaminação por metais pesados e compostos químicos inorgânicos, dando particular atenção ao arsénio; este apresenta características de elevada perigosidade e toxicidade para a saúde humana e para o ecossistema e, ao contrário de outros poluentes, não é objecto de valorização ou recuperação, o que faz com que, frequentemente, adquira expressão generalizada no meio.

1.1. *Objectivos*

Pretende-se com este trabalho dar um contributo para a uniformização e sistematização dos procedimentos de avaliação e metodologias de abordagem de terrenos contaminados pela acção histórica de actividades industriais, de forma a: (i) garantir a optimização dos resultados e a racionalização dos meios disponíveis no processo de avaliação e requalificação dos terrenos; (ii) promover a uniformização da qualidade e do tipo de resultados obtidos de forma

a possibilitar a comparação de áreas similares, (iii) promover o planeamento e ordenamento do território, face ao valor e qualidade dos terrenos sujeitos a acções de requalificação ambiental.

O trabalho aqui apresentado tem por objectivo a definição de uma metodologia integrada para a avaliação da contaminação e requalificação ambiental de áreas industriais degradadas, que integra, de forma sistemática, os procedimentos necessários à optimização dos resultados obtidos e a minimização dos respectivos custos operacionais. Como tal, a metodologia desenvolvida considera os modelos matemáticos da geoestatística, em cada uma das várias fases de avaliação definidas, com vista à obtenção do melhor *ratio* benefício/custo, nos trabalhos a realizar:

A abordagem metodológica engloba 3 etapas cruciais de avaliação:

(i) numa primeira etapa, correspondente à avaliação da contaminação dos terrenos, é definida uma metodologia de investigação integrada, que engloba os passos e procedimentos necessários à investigação da contaminação dos terrenos, e integra os modelos da geoestatística, no planeamento e racionalização dos trabalhos de investigação *in situ* a realizar, permitindo a redução de custos e optimização da qualidade de informação obtida, e na caracterização da extensão e magnitude das manchas de contaminação dos terrenos, nas fases de investigação posteriores;

(ii) numa segunda etapa, em que se pretende caracterizar qual o risco associado à contaminação, é definida uma abordagem que integra a modelação geoestatística para o zonamento das áreas de risco, informação estratégica no plano de ordenamento e ocupação futura dos terrenos;

(ii) na terceira etapa, que corresponde à apresentação dos pressupostos-chave para o planeamento das acções de descontaminação dos terrenos, os modelos matemáticos são integrados como ferramenta chave para o dimensionamento e selecção das tecnologias mais adequadas à remediação do local, permitindo a quantificação espacial da tipologia e volume de materiais a tratar.

1.2. *Metodologia Geral*

O trabalho desenvolvido engloba, de uma forma sistemática e integrada, o conjunto de acções

e medidas necessárias à requalificação ambiental de antigas áreas industriais que herdaram um passivo ambiental significativo, em consequência de actividades que, no passado, se regiam por uma "racionalidade" económica, em que não havia lugar para quaisquer preocupações ambientais.

Neste contexto, apresenta-se em particular, o conjunto de procedimentos necessários ao planeamento da investigação e caracterização da contaminação de terrenos industriais em elementos químicos inorgânicos, nomeadamente metalóides e metais pesados, resultantes da actividade industrial, de forma a:

- identificar os riscos associados para a saúde humana,
- promover as medidas de mitigação mais adequadas à requalificação ambiental do local.

O trabalho apresentado desenvolve-se segundo duas vertentes distintas, mas que se complementam:

(i) uma primeira, designada na figura 1.1 como "Acção de Investigação I", referente às metodologias de avaliação do estado de contaminação de locais industriais cujo objectivo final é a avaliação do risco face a uma futura ocupação;

(ii) uma segunda, representada na figura 1.1 como "Acção de Investigação II", que respeita à avaliação e selecção das melhores tecnologias disponíveis para a mitigação dos riscos associados aos impactes identificados. Apresenta o conjunto de procedimentos e pressupostos necessários à elaboração de um plano de remediação.

Neste contexto, a metodologia adoptada pode ser descrita na seguinte sequência de passos, ilustrada na figura 1.1.

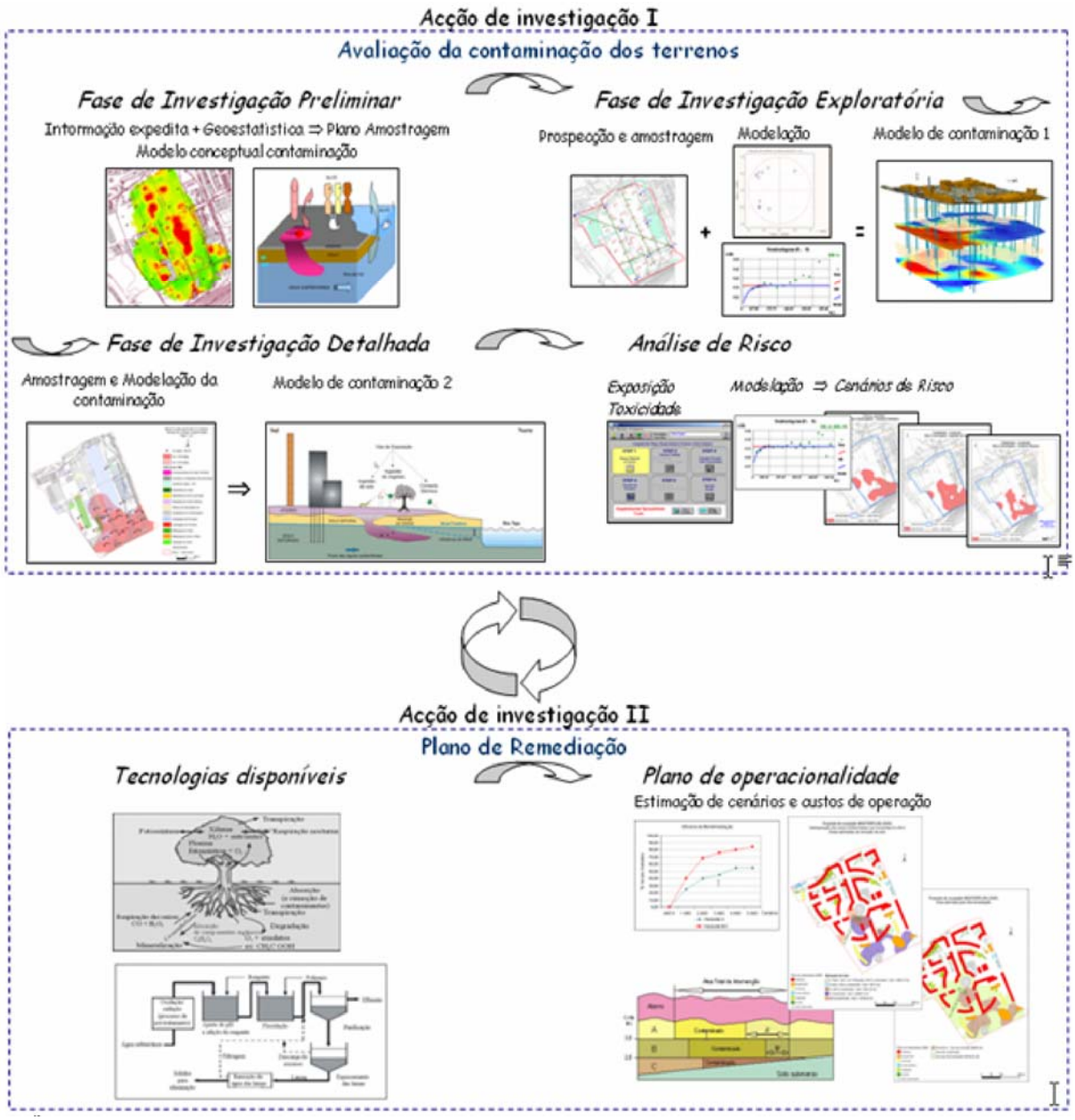


Figura 1.1– Metodologia Geral

Tanto na acção I como na II (Avaliação da Contaminação dos Terrenos e Plano de Remediação, respectivamente) foram utilizados modelos matemáticos da geoestatística, de forma a maximizar o *ratio* benefício/custo das medidas adoptadas.

No contexto da acção I, estes modelos permitiram:

- a estimação espacial de cenários de contaminação do meio biofísico, para valores de

referência predefinidos, com base em informação pontual, directamente obtida no terreno e/ou integrada com informação indirecta, que de alguma forma possa traduzir o estado de contaminação do meio;

- a minimização dos custos associados aos trabalhos de prospecção, através da optimização da geometria da(s) malha(s) de amostragem, com base em mapas estimados de incerteza local.

No contexto da acção II, a geoestatística é utilizada para a estimação do volume de terrenos a tratar, permitindo ainda a estimação de cenários espacio-temporais de actuação das medidas de mitigação a adoptar.

Para ilustrar a metodologia aqui desenvolvida, esta foi aplicada a uma antiga área industrial ocupada, durante cerca de um século, pela indústria química, numa extensão de cerca de 30ha, em terrenos adjacentes ao estuário do Rio Tejo (terrenos do Parque Empresarial do Barreiro). Em consequência do rápido crescimento urbano no concelho, esta zona será objecto de requalificação ambiental no âmbito do projecto MASTERPLAN – Plano Director do Parque Empresarial do Barreiro, projecto de requalificação do território da Quimiparque numa extensão total de 234 ha.

1.3. *Estrutura do Trabalho*

Neste estudo é apresentada uma metodologia de abordagem às medidas de protecção e valorização do solo, recurso natural finito, sujeito a pressões e formas de degradação acelerada, que resultam do seu desenvolvimento urbano e industrial desordenado.

Tem como objectivo geral a apresentação de uma metodologia integrada para a avaliação da contaminação e requalificação de terrenos em áreas industriais degradadas de forma a contribuir para uma estratégia nacional/regional de protecção dos solos.

Ao longo do trabalho são apresentados seis capítulos, estruturados da seguinte forma:

Capítulo 1 – **Introdução** – são apresentados os objectivos do estudo, a metodologia geral adoptada e a estrutura geral do trabalho;

Capítulo 2 – **A problemática da contaminação dos solos**– é apresentada uma breve nota sobre os vários conceitos de "solo". Faz-se uma resenha sobre o conceito da contaminação

dos solos, a estratégia europeia de protecção dos solos e o enquadramento nacional da problemática, nomeadamente os trabalhos de avaliação e requalificação ambiental realizados e a realizar futuramente. Faz-se por último uma breve abordagem às principais metodologias genéricas de descontaminação de terrenos (solos e águas).

Capítulo 3 – **Metodologia integrada para a avaliação da contaminação de terrenos** – Faz-se uma breve introdução sobre as actividades potencialmente contaminadoras de terrenos e apresenta-se o conceito de "Modelo conceptual de contaminação". É neste capítulo que se apresentam os pressupostos da abordagem metodológica desenvolvida para a avaliação e caracterização de terrenos contaminados, as fases e tecnologias de investigação, a utilização dos modelos da geoestatística nas várias fases de investigação e avaliação de risco, vantagens da sua aplicação no planeamento e gestão de recursos, bem como na caracterização do meio contaminado. Faz-se uma resenha dos principais métodos e tecnologias de investigação *in situ* e amostragem de solos e águas, utilizados na área da contaminação dos terrenos, nomeadamente os métodos directos e os indirectos, de geofísica e outros (métodos expeditos de "varrimento"). Apresentam-se os pressupostos para a realização de um plano de amostragem, malha e tipo de amostragem a considerar, consoante as características do local, o tipo de ensaios e determinações analíticas a realizar. Apresentam-se os fundamentos teóricos da modelação geoestatística, a análise estrutural de variáveis, modelos e métodos de estimação.

Capítulo 4 – **Aplicação a um caso de estudo** – Este capítulo corresponde à parte do trabalho em que se faz a aplicação da metodologia definida no capítulo 3 a um caso de estudo em Portugal. Descrevem-se as várias fases de investigação consideradas para a avaliação e caracterização da contaminação, faz-se uma avaliação da aplicação das ferramentas de modelação da geoestatística propostas para o planeamento e caracterização dos terrenos. Apresentam-se os resultados da aplicação da metodologia de análise de risco para a saúde humana, para vários cenários de ocupação futura do local, com base na identificação dos principais tipos de contaminantes e das suas propriedades físicas e toxicológicas e, por fim, apresentam-se as linhas de acção definidas para um plano de descontaminação e requalificação do local, definidos com base nas tecnologias mais adequadas à remediação do local, tendo em consideração o volume e tipologia dos materiais a tratar, os vários cenários temporais de aplicação, eficiência dos métodos, custos e plano de ocupação futura do local.

Capítulo 5 – **Conclusões** – Neste capítulo faz-se uma avaliação das vantagens e

condicionalismos práticos da metodologia proposta. Discutem-se também os pressupostos assumidos e procedimentos utilizados. Apresentam-se ainda linhas de acção e investigação futuras a desenvolver na área da contaminação dos solos, de forma a contribuir para o enquadramento e integração da situação nacional na política europeia de protecção de solos.

Capítulo 6 – **Referências** – Apresentam-se as referências bibliográficas.

2. A PROBLEMÁTICA DA CONTAMINAÇÃO DE TERRENOS

2.A PROBLEMÁTICA DA CONTAMINAÇÃO DE TERRENOS

2.1. *Definição e caracterização de solos contaminados*

2.1.1.Definição de solo

Definir solo é defrontar-se com conceitos de várias naturezas (nomeadamente agronómica, geológica, geotécnica e outras), muitas vezes complementares, frequentemente contraditórios.

Os agrónomos chamam solo à terra arável, homogeneizada por práticas culturais, e definem-no como "um corpo natural, diferenciado em horizontes, de constituintes minerais e orgânicos, usualmente não consolidado, de espessura variável, e que difere do material originário subjacente pela morfologia, propriedades e constituição físico-químicas e biológicas" (DEMOLON, 1952).

Do ponto de vista geológico, solo é a parte superficial, móvel da crosta terrestre resultante da transformação da rocha mãe. Neste contexto, toda a ocorrência natural de depósitos brandos ou moles, cobrindo um substrato rochoso e que é produzida por desintegração e decomposição física e química das rochas, podendo ou não conter matéria orgânica, cabe na definição de solo. Já para um geotécnico "solos são agregados naturais de grãos minerais unidos por forças de contacto normais e tangenciais às superfícies das partículas adjacentes, separáveis por meios mecânicos de pouca energia" (VALLEJO *et al*, 2002). Ou, numa versão ainda mais "utilitária" e simplificada, "solo é um conjunto natural de partículas minerais que podem ser separadas por agitação na água" (LNEC, 1962).

Outros autores (e.g. ASHMAN & PURI, 2002) afastam-se da perspectiva geológica e geotécnica ao considerarem que "os solos diferem dos fragmentos de rocha decomposta porque contém uma componente orgânica, feita de organismos mortos ou vivos".

Numa perspectiva holística, poderá então definir-se solo como uma entidade complexa, formada por partículas minerais, matéria orgânica, ar, água e organismos vivos. Enquanto recurso não renovável à escala humana o solo desempenha um sem-número de funções-chave (ambientais, económicas, sociais e culturais) essenciais à vida, como sejam: produção alimentar e de biomassa; fonte de matérias-primas; armazenagem, filtração e transformação; *habitat* e banco de genes. Em suma, o solo é o ambiente físico e cultural da humanidade, por excelência.

Neste estudo considera-se como *solo* os materiais naturais do substrato rochoso, constituídos

por depósitos brandos, que resultaram da desintegração e decomposição física e química das rochas, podendo ou não conter matéria orgânica.

2.1.2.Contaminação do solo

O solo encontra-se sujeito a crescentes pressões (McCALL *et al*., 1996), entre as quais se destacam: perda de matéria orgânica; erosão, salinização e desertificação; impermeabilização e compactação; instabilização geomecânica e biofísica (deslizamentos de terras, etc.) e contaminação química.

A contaminação é, de todas as ameaças sobre o solo, a que tem reunido maiores preocupações no mundo industrializado, em particular na União Europeia.

Por contaminação do solo entende-se a adição de compostos químicos que modificam as características naturais do solo, limitando o seu uso, degradando a qualidade das águas (superficiais e subterrâneas), constituindo, em suma, um risco para a saúde pública.

Até muito recentemente a problemática da contaminação dos solos prendia-se com a sua utilização como suporte da actividade agrícola, ecossistema natural e fonte de produção alimentar. O ambiente urbano, onde a maioria da população reside, e toma contacto directo com este, era praticamente negligenciado. Segundo BARRETT (1987) "as áreas urbanas diferem das áreas rurais tanto em escala como na intensidade dos impactes antrópicos..." e refere que o meio físico e químico das zonas urbanas está profundamente afectado por todo o tipo de actividade humana, agravado pela construção não sustentada, e continuada, de infra-estruturas, objecto de actos de negligência ou vandalismo e no manuseamento de produtos industriais e outros. Segundo CRAUL (1985, 1992) **as características dos solos em meio urbano ou suburbano encontram-se alteradas** como resultado de mistura com materiais de enchimento, resíduos com elevadas concentrações de metais pesados, herbicidas, resíduos de pesticidas e industriais.

O histórico de ocupação dos terrenos nas áreas urbanas é, por vezes, difícil de inventariar visto que muitos dos registos de ocupação industrial do passado se encontram mascarados devido ao contínuo crescimento demográfico que leva à necessidade de reocupação dos terrenos, tanto para fins urbanos ou outros. Trata-se de uma preocupação relevante para as autoridades locais que se debatem frequentemente com a necessidade de definir o estado de contaminação dos terrenos sob sua jurisdição para efeitos de planeamento urbanístico.

WHITBREAD-ABRUTAT (2004) assume a perspectiva do "princípio da precaução" ao considerar que "qualquer terreno que, em virtude das substâncias que contém, lhe estão sobrejacentes ou subjacentes, aparente poder causar perigo *(hazard)* significativo - nomeadamente quando existe a possibilidade significativa de causar poluição das águas superficiais ou subterrâneas" deve ser definido pelas autoridades locais como terreno contaminado *(contaminated land)*.

O desenvolvimento urbano associado à presença de actividades industriais levou à existência de uma grande diversidade de materiais e substâncias químicas, poluentes, nos solos, alterando as suas propriedades químicas, tornando difícil a avaliação do seu estado de contaminação. A alteração da natureza química dos solos derivada da adição de substâncias poluentes pode ter efeitos adversos nos materiais de construção, na flora e na fauna, leva à acumulação de substâncias tóxicas nos vegetais tornando-os impróprios para o consumo humano e, acima de tudo, constitui um factor de elevada perigosidade para a saúde humana devido à exposição, por inalação ou contacto dérmico, às substâncias tóxicas existentes nos solos contaminados.

A complexidade e natureza dos terrenos urbanos bem como o tipo de uso que lhes é destinado constitui um factor condicionante quanto às metodologias de abordagem e estratégia de amostragem dos terrenos utilizadas para a avaliação da extensão e estado de contaminação de um local, na medida em que estas dependem dos objectivos de ocupação futura do local.

Na prática um sítio contaminado define-se pela ocorrência de concentrações de substâncias químicas que excedem os valores de referência constantes nas normas adoptadas em cada país. Em Portugal o Instituto de Resíduos recomenda, desde 1998, a adopção das normas constantes no "Guidelines for Use at Contaminated Sites in Ontario" (OMEE, 1997). Outros países têm normas definidas nacionalmente, como a Holanda e a Alemanha, ou mesmo regionalmente, como a Catalunha e o País Basco.

2.2. *Estratégia Europeia de protecção dos solos contaminados*

Os países mais desenvolvidos da UE têm uma abordagem sistemática de identificação dos sítios contaminados. A título de exemplo refira-se que na Alemanha foram contabilizados 362000 sítios potencialmente contaminados, enquanto na França o número estimado situa-se entre 200 e 300 mil e na Holanda e Reino Unido rondará os 100 mil (COM 264, 2001). Estes

sítios são designados "brownfields" (por oposição a "greenfields") quando, após a cessação da actividade (industrial ou outra) que lhes deu uso, não foram objecto de tratamento e, especialmente em áreas urbanas, requerem intervenção para os requalificar para futuro redesenvolvimento.

Na Alemanha estes "brownfields" correspondem a 128000 hectares enquanto que em França ascendem a 20000 e no Reino Unido a 39600 (CLARINET, 2002a). Neste último, e também noutros países, são postas em prática políticas favorecendo o redesenvolvimento dos "brownfields" em detrimento do uso dos "greenfields" como forma de incentivar a sua descontaminação.

Mas a problemática da contaminação dos solos não se restringe apenas aos países mais desenvolvidos: a Irlanda, a Grécia, Espanha e Portugal são exemplos de países com elevados passivos a este respeito. Por outro lado, a recente adesão dos dez novos estados membros apenas vem tornar mais crítica a situação a nível comunitário, dada a "pesada herança" que alguns transportam, nomeadamente no chamado "Triângulo Negro" correspondente às regiões industriais fronteiriças da Polónia, República Checa e Eslováquia (EEA, 2004).

Por estas razões, a importância de estabelecer uma estratégia de protecção do solo é cada vez mais reconhecida a nível internacional e foi inscrita como objectivo primordial de numerosas realizações, de que são exemplo a Cimeira do Rio em 1992 e a Convenção Internacional para a Luta contra a Desertificação, de 1994. Na União Europeia é temática relevante da Estratégia de Desenvolvimento Sustentável (COM 264, 2001); mais recentemente, no âmbito do 6º Programa de Acção em matéria de Ambiente, foi enunciada uma estratégia específica para protecção do solo (COM 179, 2002).

Embora ainda não exista uma política comunitária explícita centrada na protecção do solo, em geral, e na prevenção e tratamento da contaminação, em particular, existem alguns instrumentos legais que influenciam essa protecção:

a) A legislação comunitária relativa à água - Directiva Nitratos (Directiva 91/676/CE) e Directiva-quadro no domínio da água (Directiva 2000/60/CE), estabelece normas para prevenir a contaminação das águas superficiais e subterrâneas pela lixiviação de substâncias perigosas ou de nutrientes em excesso, a partir dos solos.
b) A legislação destinada a reduzir e controlar a poluição atmosférica - Directiva-quadro relativa à qualidade do ar (Directiva 96/92/CE) e Directivas filhas (Directiva 1999/30/CE), (Directiva 2000/69/CE) e ainda a Directiva relativa aos valores-limite nacionais de

emissão (Directiva 2001/81/CE) tem, também, reflexos positivos na protecção do solo.

c) A gestão dos resíduos é um elemento fundamental para prevenir a contaminação do solo. Em termos mais gerais, a Directiva-quadro dos Resíduos (Directiva 75/442/CEE) exige que estes sejam eliminados sem pôr o solo em perigo. Disposições legislativas mais específicas, como a Directiva Aterros (Directiva 1999/31/CE), a Directiva Incineração (Directiva 2000/76/CE) e a Directiva Águas Residuais Urbanas (Directiva 91/271/CEE) podem contribuir para a prevenção da contaminação do solo. Directamente ligada a esta questão está a Directiva Lamas de depuração (Directiva 86/278/CEE) que regulamenta a utilização destas lamas na agricultura de forma a prevenir efeitos nocivos para o solo.

2.3. *Enquadramento Nacional*

2.3.1.Definição do problema

Em Portugal os locais considerados como contaminados ou potencialmente contaminados com maior relevância, quer pela sua dimensão, quer pela perigosidade intrínseca e risco associado às populações, situam-se sobretudo no litoral, principalmente junto à foz e nos estuários dos grandes rios e próximo das maiores infra-estruturas portuárias, correspondendo a refinarias de petróleo e depósitos de combustível, produção de electricidade e pólos das indústrias naval, química e siderúrgica: Leça da Palmeira, Porto, Estarreja, Aveiro, Lisboa, Almada, Seixal, Barreiro, Setúbal e Sines são exemplos maiores. Neste contexto a poluição com óleos, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, é a mais comum mas existem casos de contaminação grave com inorgânicos, designadamente arsénio, mercúrio, chumbo e outros metais pesados.

No interior identificam-se alguns pontos que se relacionam, essencialmente, com a extracção mineira (Urgeiriça, Aljustrel, S. Domingos, entre mais de uma centena de minas abandonadas com potencial de contaminação) ou com a existência de importantes fontes de matérias-primas e de água, em particular nos rios: as indústrias da celulose (Cacia e Leirosa), têxtil (Vale do Ave), metalomecânica (Águeda), calçado (S. João da Madeira e Felgueiras) e curtumes (Alcanena) figuram no topo desta lista. Outras fontes de poluição, herdadas de deficientes processos de gestão de RSU, são as lixeiras (mais de 300) que, embora seladas desde 2002, por não terem sido objecto de qualquer tipo de tratamento na fundação, persistem em contaminar solos e águas subterrâneas (LOPES *et al*., 2004). Também na actividade agrícola o solo pode receber quantidades significativas de substâncias com capacidade

poluente, nomeadamente produtos azotados e fosfatados (na forma de adubos, estrumes ou lamas das estações de tratamento), por aplicação desajustada de fertilizantes e pesticidas.

Por sua vez, o solo dos centros urbanos e junto às principais vias rodoviárias e ferroviárias encontra-se sujeito a cargas elevadas de contaminantes (metais pesados, óleos, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, halogenados voláteis, cloretos, sulfatos e nitratos) provenientes dos gases de combustão, desgaste dos sistemas de travagem e da estrutura metálica dos veículos automóveis. Relativamente às bombas de gasolina existe um número elevado (superior a 5000) de depósitos de combustível enterrados, muitos dos quais bastante antigos e sem qualquer tipo de protecção à corrosão.

2.3.2.Enquadramento legal e institucional

Ao contrário de grande parte dos países da União Europeia, Portugal não possui ainda uma Estratégia Nacional de abordagem da contaminação dos solos. Para tal contribui o facto da legislação ser imprecisa e não contemplar qualquer quadro jurídico em matéria de solos contaminados e das óbvias implicações ambientais decorrentes dessa situação. Apenas colateralmente, com a aplicação de legislação para outras áreas do ambiente, é possível enquadrar alguns esforços que têm vindo a ser realizados no sentido de prevenir a contaminação e implementar medidas de monitorização e protecção dos solos.

As questões relativas à contaminação dos solos em Portugal estão entregues, em termos institucionais, ao Instituto de Resíduos (INR). Em 1997 foi criado, no INR, um Centro de Fluxos Prioritários e de Poluição dos Solos, encarregado de desenvolver estratégias conducentes a uma política nacional nesta matéria e de acompanhar os desenvolvimentos internacionais inerentes. Nesse contexto deveria:

1. Elaborar um inventário nacional de locais potencialmente contaminados;
2. Desenvolver e aplicar critérios de classificação em termos de perigosidade para o ambiente de modo a obter uma lista nacional de prioridades, onde os locais contaminados sejam ordenados por prioridade de descontaminação;
3. Definir objectivos de descontaminação;
4. Preparar a constituição de um programa financeiro a utilizar na remediação de locais «órfãos», isto é, locais onde não é possível identificar o responsável pela contaminação. (Dec. Lei 516/99)

Com excepção do primeiro ponto (e mesmo esse, insuficientemente desenvolvido), poucos foram os avanços obtidos nestas matérias. Relativamente ao último (remediação dos locais "órfãos") apenas há a assinalar a publicação do diploma (Dec. Lei 198-A/2001) que veio possibilitar à EXMIN a aquisição da posição de concessionária do exercício da actividade de recuperação ambiental das áreas mineiras degradadas. Passados mais de 3 anos, refira-se, com resultados muito aquém das expectativas.

Por outro lado é sistematicamente escassa a informação disponível acerca da situação portuguesa nos relatórios dos organismos internacionais da especialidade. Disso é exemplo o já citado "Europe's environment: the third assessment", da autoria da *European Environmental Agency*, publicado em 2004, que, no seu capítulo 9, referente ao estado do solo dos países europeus, apesar das extensas referências a dados relativos a países tão remotos como a Roménia, a Ucrânia, a Bósnia-Herzegovina ou o Casaquistão, não contém uma única referência a Portugal. Esta circunstância só pode dever-se à ausência de tratamento da informação, ou falta de comunicação, por parte dos organismos nacionais responsáveis pela sua disponibilização.

Por sua vez, no seio da comunidade científica nacional, os esforços de desenvolvimento desta temática têm estado confinados a pequenos grupos de investigação, maioritariamente universitários e sem grande ligação entre si, encontrando-se ainda num estado incipiente de organização uma verdadeira rede nacional que possa impulsionar a realização de eventos – a exemplo da *International Conference on Investigation Methods on Soil Contamination*, que teve lugar em Lisboa em 1999 (COSTA, 2001) - tendentes a impor a problemática da contaminação dos solos na sua verdadeira dimensão nacional e internacional.

2.3.3.Inventariação dos sítios contaminados

A realização de um inventário dos locais potencialmente contaminados é, de acordo com o já citado decreto-lei nº 516/99 de 2 de Dezembro, *"uma tarefa essencial e extremamente importante enquanto base de futuras acções concertadas de remediação"*. Segundo o mesmo diploma *"os problemas de solos contaminados estão (...) relacionados com um desenvolvimento industrial não sustentável, com deposição de resíduos inadequada, manuseamento ou armazenamento impróprios de substâncias perigosas e uso excessivo de adubos e pesticidas"*.

Levantamentos efectuados em 1994 pela então Direcção Geral do Ambiente apontavam as indústrias química, extractiva, siderúrgica, de lagares de azeite, de curtumes e da celulose como as que mais contribuiriam para a contaminação do solo. Em 1998, numa inventariação efectuada (LNEC, 1998), contabilizaram-se mais de dois mil "pontos negros" em termos de solos contaminados, entre lixeiras, locais de deposição não controlada, extracção mineira, indústria e outras actividades. Posteriormente (ECO-SOLOS, 2000), tendo por base o Catálogo Europeu de Resíduos e dados recolhidos no INE, identificaram-se em Portugal 22344 locais contaminados, contando-se, entre outros, as indústrias química, siderúrgica, lixeiras, curtumes, lagares de azeite e explorações agrícolas. Uma primeira prioridade foi atribuída a um conjunto de sítios industriais envolvendo sectores como a refinação de petróleo, fabricação de produtos químicos de base, siderurgia e revestimentos de metais entre outros e para os quais se encontraram 1491 sítios. Uma segunda prioridade de actuação foi atribuída a sectores/sítios envolvendo fabricação de componentes electrónicos, fabricação de explosivos, fabricação de acumuladores, entre outros, para os quais, foram encontrados, 6315 sítios.

Segundo aquele estudo, para os 12 locais considerados mais urgentes, os cálculos efectuados evidenciaram custos de remediação na ordem dos 100 milhões de euros. A existência de muitos mais locais potencialmente contaminados, conjugada com a experiência de outros países da União Europeia em relação ao número de áreas contaminadas encontradas, e aos custos previstos para a sua descontaminação/remediação, deixaram antever, como uma primeira previsão, a necessidade de se encarar o dispêndio de verbas da ordem de pelo menos 500 milhões de euros.

Outras entidades tomaram a iniciativa de promover a inventariação de solos contaminados no território sob sua jurisdição. Neste contexto a Câmara Municipal do Seixal foi pioneira na tarefa de proceder à avaliação do estado de contaminação dos solos, numa fase preliminar de diagnóstico. Para o efeito foi desenvolvida pelo CIGA (FCT/UNL) entre 2000 e 2002 uma metodologia em SIG que permitiu a elaboração de mapas de diagnóstico do estado de contaminação dos solos do concelho, com base num conjunto de critérios de avaliação dos locais que, pelo seu historial e/ou actividade, pudessem constituir risco para o ambiente e para a população (DIDELLET *et al.*, 2000; BRITO *et al*, 2001a, b, 2003a, b, c; COSTA & BRITO, 2003). Dos 384 locais inventariados seleccionaram-se como prioritários para remediação cerca de duas dezenas de locais compreendendo: terrenos afectados pela produção de explosivos; antigos areeiros com deposição ilegal de hidrocarbonetos; terrenos da ex-

Siderurgia Nacional; vários locais de indústria naval e lixeiras deficientemente seladas, outros vazadouros e depósitos de sucata.

2.3.4.Requalificação do uso do solo - trabalhos realizados

Requalificação ambiental na zona da EXPO 98, em Lisboa

O primeiro grande trabalho de requalificação ambiental de uma antiga zona industrial composta por refinarias de petróleo, armazéns, indústria química, vazadouros e áreas residenciais degradadas, ocupando um total de 340ha, foi realizado a partir de 1993, por ocasião dos preparativos da EXPO 98. O tratamento dos solos foi efectuado com a remoção de 400000m^3 de solos e sedimentos contaminados, posteriormente depositados em "células confinadas", separados de acordo com o tipo de contaminação. Em 2008, quando se espera terminar o plano de requalificação de toda aquela área, terão sido obtidos os seguintes resultados:

- 10000 novas residências para 25000 habitantes;
- 64ha de área residencial, 8.5ha de área industrial “limpa”, 22.7ha de áreas de tráfego, 80ha de parque, 120ha de áreas verdes e áreas públicas.

Depois desse seguiram-se outros, dos quais se referem seguidamente os mais relevantes:

Desmantelamento e saneamento ambiental da PORTUCEL RECICLA

Na sequência do encerramento em Maio de 2001 da unidade fabril da PORTUCEL RECICLA, em Mourão, procedeu-se à execução da demolição da fábrica, remoção dos resíduos e despoluição dos terrenos. Durante a empreitada foram removidos cerca de 113000t de lamas provenientes das lagoas de tratamento e das bacias de armazenamento, as quais foram, quase na sua totalidade, recicladas como material de cobertura de aterros sanitários e cerca de 267000 ton. de “resíduos+solos da interface”, levados a aterros de RIB e RIP, correspondendo a um volume indeterminado de solos contaminados, estimado em várias dezenas de milhares de toneladas. A este valor deverá ser adicionado cerca de 10000 ton. de solos contaminados com hidrocarbonetos removidos dos terrenos de fundação da fábrica. A empreitada foi executada por um valor superior a 30 milhões de euros.

Descontaminação de Solos e Águas Subterrâneas da fábrica da GIST-BROCADES (contaminação por elementos químicos orgânicos)

A fábrica da *Gist-Brocades*, localizada em Matosinhos, Norte de Portugal, na vizinhança de uma área residencial, esteve em laboração durante cerca de 50 anos para o armazenamento e *blending* de derivados do petróleo. Em Março de 2002 o local foi sujeito a um plano de investigação para descontaminação dos terrenos e futura requalificação ambiental. Os principais elementos químicos poluentes encontrados nos solos e águas subterrâneas foram: os óleos minerais, o naftaleno, os PAHs, formaldeído e os BTEXs. O processo de remoção dos tanques enterrados e demolição das infra-estruturas existentes teve início em Agosto de 2002. O plano de descontaminação dos terrenos incluiu as actividades de escavação de solos, extracção e tratamento de águas subterrâneas, tratamento de solos através de tecnologias de biorremediação (*landfarming*) e aterro dos locais escavados com os solos descontaminados. As acções executadas no âmbito do Plano de Remediação decorreram durante cerca de sete meses no período entre Novembro de 2002 e Julho de 2003.

Confinamento dos resíduos e solos contaminados do Complexo Químico de Estarreja

Desde a década de 80 que existe a clara consciência entre a comunidade científica que a Ria de Aveiro é um ecossistema gravemente poluído, quer a nível de solos, quer de águas superficiais e subterrâneas. A maior parte dos estudos iniciais estiveram concentrados nas elevadas taxas de mercúrio, muito por efeito do síndroma *Minimata Disease* (HALL *et al*., 1987, 1988; BARRADAS 1992; FERREIRA 1993; PEREIRA *et al*., 1995, 1997). Perfilou-se então a necessidade de ser encontrada uma solução global, a ser assumida por uma entidade especificamente criada para o efeito, que reunisse os industriais e as entidades públicas no mesmo desiderato – a ERASE.

Em 1997 a ERASE propôs a execução de uma estrutura de confinamento na área de depósito dos resíduos de pirite da Quimigal. A estes deveriam juntar-se ainda as lamas com mercúrio da Uniteca e os solos contaminados sob estes depósitos. Estava ainda previsto o confinamento dos solos e sedimentos das valas e do esteiro de Estarreja. Para validar a solução foi executado em 1998 um programa de investigação *in situ* de forma a conhecer os volumes a escavar e as características físicas e químicas dos solos contaminados. O programa de investigação constou de sondagens e poços onde foram colhidas várias centenas de amostras

submetidas a ensaios granulométricos e análises químicas, nomeadamente a metais pesados, tendo-se revelado, em alguns dos locais, uma situação bastante mais grave que a inicialmente considerada (COSTA & JESUS, 1999a, b). Com efeito verificou-se que na área dos resíduos de pirite ocorria contaminação severa e generalizada com arsénio (algumas amostras acima de 1.000mg/kg) aumentando em profundidade e atingindo o nível freático; também os teores em chumbo eram elevados embora com padrão de distribuição errático (*hot spots*?). Por outro lado, no esteiro de Estarreja ocorria contaminação severa e generalizada com arsénio (algumas amostras acima de 10.000mg/kg); também extremamente severa mas não tão generalizada a contaminação com mercúrio (algumas amostras acima de 1.000mg/kg); nas secções mais contaminadas os teores de elementos tóxicos pareciam aumentar em profundidade (BRITO & COSTA, 2000).

Estes factos tiveram importante impacte na solução previamente estabelecida, dado se ter concluído que não deveriam ser escavados solos contaminados no esteiro de Estarreja até às profundidades consideradas (cerca de 1,3 m, em média) com vista à sua deposição na estrutura de confinamento, sob pena de deixar expostas ao efeito das marés as camadas profundas eventualmente ainda mais contaminadas que as superficiais, totalmente desprotegidas e em desequilíbrio ambiental após a escavação, pelo que novos estudos seriam necessários para determinar até que profundidades seriam encontrados níveis de contaminação inaceitáveis. Por outro lado, a impermeabilização da fundação da estrutura de confinamento no local projectado para o efeito afigurava-se tecnicamente pouco viável e de eficácia duvidosa (para além de economicamente inaceitável) uma vez que a contaminação, crescente em profundidade, se prolongava para as próprias camadas saturadas do solo, sendo assim insusceptível de confinamento. Em alternativa considerou-se preferível associar à estrutura de confinamento medidas de intercepção/tratamento do fluxo de águas subterrâneas com vista à minimização dos impactes (COSTA & JESUS, 2001).

A construção da estrutura de confinamento dos resíduos industriais e dos solos contaminados do Complexo Químico de Estarreja foi iniciada em Novembro de 2003 tendo sido concluída já no decurso de 2005. A capacidade da estrutura de confinamento foi calculada para conter cerca de 300.000m^3 de resíduos industriais (depósitos de pirites e de lamas de mercúrio) e solos contaminados subjacentes. O investimento é de 6.9 milhões de euros, financiado pelo FEDER em cerca de 3.8 milhões de euros.

2.3.5.Requalificação do uso do solo - trabalhos futuros

Os casos que em seguida se apresentam como futuros trabalhos de requalificação ambiental de terrenos são meros exemplos de situações pontuais, para as quais se prevê uma intervenção ambiental a curto prazo, na medida em se tem conhecimento de que estas se encontram já em fase de avaliação ou, por outro lado, reúnem as condições mínimas à sua realização (diagnóstico e caracterização ambiental, condições económicas e/ou tecnológicas disponíveis). Não se pretende aqui descurar outras ocorrências que, embora igualmente identificadas como situações problemáticas do ponto de vista ambiental, não têm ainda reunidas as condições necessárias para uma abordagem de avaliação e requalificação ambiental.

É importante referir que, dos quatro casos apontados, apenas um contempla a contaminação provocada por elementos químicos orgânicos, resultantes da actividade da industria do petróleo e derivados, nomeadamente as refinarias; os restantes três exemplos centram-se na problemática da contaminação dos terrenos por metais pesados e compostos químicos inorgânicos, derivada de actividades industriais a estes associadas, em particular a indústria química, a metalúrgica e a indústria extractiva.

Descontaminação da Zona 1 do Parque Empresarial do Barreiro – QUIMIPARQUE

A zona 1 do Parque Empresarial do Barreiro – QUIMIPARQUE, correspondente a cerca de 30 ha, foi objecto de avaliação da contaminação dos terrenos, a ser considerada no projecto MASTERPLAN (projecto de recuperação do Parque Empresarial do Barreiro) que tem por objectivo dar uso urbano (residencial e comercial) aos antigos terrenos de uso industrial.

Os resíduos industriais a serem removidos compõem-se de resíduos de pirites e outros resíduos industriais (perigosos e não perigosos), por um lado e de resíduos da construção e demolição (inertes), por outro e encontram-se estimados em cerca de 270000m^3. Por sua vez os solos contaminados subjacentes a ser objecto de tratamento foram estimados em cerca de 100000m^3. Os cálculos efectuados tiveram em conta essencialmente a presença generalizada de arsénio, associado a outros metais como sejam o cobre, o zinco, o chumbo e o antimónio.

A Zona 2, correspondente a 66ha, entrará muito brevemente em fase de avaliação.

Descontaminação dos terrenos da ex-Siderurgia Nacional

Com a prevista entrada em funcionamento de uma nova instalação siderúrgica de capitais brasileiros urge realizar a descontaminação da área sul dos terrenos da ex-Siderurgia Nacional numa área aproximada de 50ha. O previsível concomitante licenciamento do aterro para resíduos industriais perigosos da ECODETRA faz supor que o tratamento dos solos contaminados (essencialmente por metais) passará, no essencial, por remoção e depósito em aterro confinado.

Mina de São Domingos (Mértola/Baixo Alentejo)

Foram recentemente disponibilizadas verbas para a descontaminação e requalificação ambiental da antiga mina de São Domingos e respectiva envolvente, localizada no Baixo-Alentejo, 60km a SE de Beja, junto à fronteira luso-espanhola.

A antiga mina integra-se na Faixa Piritosa Ibérica, que constitui, à escala mundial, uma das mais importantes Províncias Metalogenéticas de sulfuretos polimetálicos. Manteve a sua actividade para a exploração de cobre e enxofre durante 109 anos e foi desactivada em 1966. Estudos de avaliação de impacte ambiental mineiro realizados apontam para terrenos com características acentuadas de drenagem ácida, provocada pela deposição secular de escombreiras e escórias de pirite, concentradas ao longo de ribeiras e linhas de água superficiais, que se reflecte, de forma marcante, na paisagem estéril da envolvente mineira. A mina de São Domingos pertence à listagem das cerca de 110 minas identificadas como "áreas prioritárias para intervenção ambiental", num estudo realizado a nível nacional, pelo ex-Instituto Geológico e Mineiro (OLIVEIRA, 2002).

Descontaminação dos terrenos das Refinarias da PETROGAL

Esta entidade tem em projecto a descontaminação dos terrenos das duas refinarias, situadas em Leça da Palmeira e Sines, cinco áreas de armazenagem (Sacavém, Tanquisado, Aveiro, Cabo Ruivo e Matosinhos) e cerca de 100 estações de serviço da GALP. No final da década de 90, a Petrogal procedeu ao estudo de caracterização do estado de contaminação dos solos e da água subterrânea dos terrenos dos vários parques de combustível. Os estudos foram realizados em conformidade com as orientações definidas na legislação holandesa, NEN

5740, para investigação de solos e consistiram na caracterização espacial da qualidade dos solos e da água subterrânea nas áreas onde foram identificadas importantes fontes potenciais de contaminação, nomeadamente por TPH (*Total Petroleum Hydrocarbons*, fracções pesadas do óleo mineral, C10-C40); na avaliação dos riscos potenciais do alastramento das águas subterrâneas contaminadas para fora dos locais de estudo e por fim na avaliação das áreas a reabilitar (PEREIRA, M. J., *et al*, 2001).

2.4. *Descontaminação de solos e águas subterrâneas*

2.4.1.Introdução

A abordagem desta problemática tem conhecido novos desenvolvimentos nos últimos anos, a que não são alheias as iniciativas levadas a cabo por redes de investigação como NATO/CCMS (NATO *Committee on the Challenges of Modern Society, 1969)*, CLARINET (*Contaminated Land Reahabilitation Network for Environmental Tachnologies, 1998-2001)*, CARACAS (*Concerted Action on Risk Assessment for Contaminated Sites in the European Union, 1994-1998)* e NICOLE (*Network on Industrially Contaminated Land in Europe, 1996-1999)*, as três últimas lançadas no âmbito do 4º Programa-Quadro de Investigação e Desenvolvimento Tecnológico da Comissão Europeia. Neste contexto, conceitos como "contaminated land", "contaminated sites", "brownfields" ou "risk based land management" (RBLM) têm sido introduzidos ou ampliados numa perspectiva de uso sustentável do solo, conjugando as prioridades baseadas, respectivamente, nas necessidades de recuperar o uso e de acautelar os riscos para a saúde humana e para o ambiente.

Na nova abordagem faz pouco sentido considerar o solo, enquanto meio afectado pela poluição, de forma isolada: deste modo o conceito de "solo contaminado" é ampliado numa perspectiva abrangente de espaço tridimensional, que inclui solo, construções e águas subterrâneas directamente abaixo da superfície contaminada, conjunto a ser tomado como um sistema integrado. Para esse efeito parece então mais adequado utilizar o termo "terrenos contaminados" (como sinónimo de "contaminated land"), em vez de "solos contaminados". Neste contexto o termo "sítio contaminado" (correspondendo a "contaminated site") é mais restritivo em termos geográficos, dizendo respeito à área específica onde a poluição ocorre.

Por sua vez, o conceito RBLM (CLARINET, 2002b) considera, ao fazer a integração de duas decisões-chave, a saber - duração dos efeitos e escolha da solução de remediação - os

seguintes 3 objectivos principais, a ter em conta no processo de decisão relativo à requalificação de uma área contaminada:

- tornar o local apto para o uso requerido
- prevenir riscos e proteger o ambiente
- garantir o acompanhamento do processo a longo-prazo.

Outras ferramentas são aconselhadas, designadamente:

- a utilização do modelo conceptual de contaminação Fonte-Trajecto-Receptor para avaliar a exposição e o risco da contaminação e a aplicação do modelo DPSIR (*Driving forces-Pressures-State-Impactes-Responses*) na concepção de estratégias de solução (DRIES, 2004);
- a aplicação do princípio da BAT (*Best Available Technology*), ou da sua variante BATNEEC (*Best Avalilable Technology Not Entailing Excessive Cost*), no contexto da Directiva PCIP (transposta para a legislação nacional pelo Decreto-Lei nº 194/2000, de 21 de Agosto, relativo à Prevenção e Controlo Integrados da Poluição), para assegurar que as melhores tecnologias são asseguradas na descontaminação dos solos tendo em consideração todos os seus efeitos e custos secundários (VEGTER *et al*, 2004);
- o uso de DST (*Decision Support Tools*) como forma de assegurar que o processo de decisão é robusto, consistente e reprodutível (CLARINET, 2002d).

2.4.2.Objectivos da descontaminação

Muitos milhões de euros são, em cada ano, gastos na União Europeia em remediação de áreas contaminadas. É por isso necessário que este dinheiro seja gasto com critério, com base numa análise de risco e na definição de objectivos precisos e claros.

A remediação de um sítio contaminado deverá ter como objectivos genéricos fundamentais: (i) proteger a saúde pública e o ambiente e (ii) reabilitar o local afectado e possibilitar o uso futuro do solo em condições ambientalmente favoráveis.

A definição dos objectivos específicos da remediação depende de muitos factores, em especial da definição do uso futuro do local a descontaminar. No caso de se pretender efectuar o redesenvolvimento dos terrenos afectados (*brownfields*) tendo em vista a instalação de

empreendimentos habitacionais, aqueles objectivos genéricos, traduzidos em objectivos específicos, significam:

(i) estabelecer as condições necessárias para a realização do empreendimento urbanístico;
(ii) efectuar o tratamento da contaminação;
(iii) travar os processos de transferência de poluentes;
(iv) limitar os custos ambientais da remediação.

Do que atrás foi exposto pode concluir-se que o objectivo-chave das acções de descontaminação deve ser o da garantia de redução do risco no receptor, o que não significa necessariamente a redução da concentração dos contaminantes a qualquer custo.

2.4.3.Tecnologias aplicáveis

A situação actual no que se refere à aplicação de tecnologias de tratamento de terrenos caracteriza-se, quer internacional quer nacionalmente, pela utilização generalizada de técnicas convencionais da engenharia civil geotécnica, com realce para o que é designado por *dig & dump* (escavação e aterro). Esta circunstância resulta, pelo menos em parte, de um sobredimensionamento da capacidade instalada em termos de empresas da área da construção, que introduz distorções no mercado e que são mais guiadas pela disponibilização casuística de recursos financeiros para o tratamento de terrenos, do que pela especificidade dos problemas em si e muito menos por uma análise criteriosa das melhores tecnologias disponíveis para cada situação.

Uma consciência crescente de que a remediação é, por norma, cara, imperfeita, morosa, insatisfatória e com baixa relação custo-benefício tem levado, em alguns países mais avançados, a uma aplicação de novas técnicas, nomeadamente das que fazem uso de princípios de biorremediação. Por outro lado é justo que se diga que o potencial mais elevado de redução de custos reside na redução do volume de solo (ou água) a ser descontaminado, o que está em relação directa com a realização de trabalhos de investigação e amostragem, determinações analíticas laboratoriais, tratamento dos dados (incluindo modelação) e análise de risco, relevantes e adequados.

De qualquer forma tecnologias emergentes ou não utilizadas de forma generalizada têm o *handicap* de poderem não responder integralmente às exigências dos decisores que, na

adopção das soluções de descontaminação, exigem que a tecnologia aplicável cumpra determinados critérios, nomeadamente que: funcione, seja robusta, seja segura e corresponda aos objectivos no período de tempo especificado.

Do que atrás foi exposto pode deduzir-se que um certo pragmatismo é desejável na abordagem das tecnologias disponíveis e adequadas a cada caso.

2.4.3.1. Classificação genérica das tecnologias de remediação

As tecnologias de remediação podem ser classificadas de várias formas (LECOMTE, 1999), nomeadamente:

- quanto aos processos tecnológicos envolvidos: físico-químicos, biológicos, térmicos…;
- quanto ao local onde são executadas: *in situ* e *ex situ* (podendo ser *on-site* ou *off-site*);
- tendo em conta o modelo conceptual de contaminação: fonte-trajecto-alvo.

Em seguida apresenta-se de forma muito sintética uma lista de tecnologias de descontaminação classificadas de acordo com a forma como se relacionam com as três entidades referidas, do modelo conceptual de contaminação:

a) Tecnologias aplicáveis na fonte

- Escavação e remoção dos contaminantes para tratamento *ex situ*
  - Colocação em aterro confinado
  - Tratamento (físico, químico, biológico…) em central apropriada (*soil-washing*, *bioventing*, incineração, vitrificação, etc…)
- Isolamento dos contaminantes *in situ*
  - por confinamento lateral (cortinas de estacas-prancha, paredes moldadas…),
  - por confinamento de topo (selagem com betão, betuminoso…)
  - por confinamento total (encapsulamento com injecção de caldas impermeabilizantes, resinas…)
- Tratamento dos contaminantes *in situ*
  - Solidificação (aditivos - aumento da resistência, diminuição da permeabilidade…)
  - Estabilização (aditivos reactivos – diminuição da toxicidade e da

mobilidade…)

- Extracção (SVE – *soil vapour extraction*) por injecção (de ar, ar + CH_4, calor, etc…)
- Abaixo do nível freático: extracção por bombagem (*pump & treat*) e injecção (*air sparging*…)
- Biorremediação: biodegradação, transformação e bioacumulação por acção de microorganismos, com ou sem estimulação (adição de nutrientes); fitorremediação…
- Adição de reagentes químicos para aceleração de processos de oxidação-redução, imobilização, lixiviação, etc.

b) Tecnologias aplicáveis no trajecto

- Construção de barreiras à migração dos poluentes: físicas (cortinas bentoníticas…), térmicas, bioquímicas (barreiras permeáveis reactivas…);
- Redireccionamento do fluxo das águas subterrâneas (eventualmente conjugado com *pump & treat*);
- Intercepção (com drenos, trincheiras…).

c) Tecnologias aplicáveis no alvo

- Isolamento do meio receptor: construção de barreiras (cortinas bentoníticas, etc…)
- Remoção do alvo (mudança de localização)

Como se pode concluir, as tecnologias aplicáveis na fonte de poluição são as mais comuns e em maior número e, em princípio, devem ser preferidas relativamente às restantes que, se se verificar a impossibilidade de se combater a poluição na fonte, podem vir a revelar-se a melhor opção

2.4.4.Sistema de suporte à decisão (SSD)

A redução do risco é o objectivo central de um plano de descontaminação, mas não deve ser o único parâmetro a ter em conta. Para o efeito deve ser criado um sistema de suporte à decisão tendo em vista a análise e avaliação das estratégias possíveis de remediação de um sítio

contaminado.

O Sistema de Suporte à Decisão tem por base três pilares:

a) *Redução do risco*: mede até que ponto a acção de remediação reduz o risco para os humanos, ecossistemas e outros alvos no sítio. Elevada redução do risco significa que, após a remediação, o risco residual é baixo.
b) *Mérito ambiental*: mede o balanço (positivo/negativo) da acção de remediação em termos ambientais em que o uso de recursos, energia, água, espaço e poluição de outros meios é tido em conta. Elevado mérito ambiental significa limitado uso de recursos e limitada transferência de poluição no final da acção.
c) *Custos*: incluindo preparação, operação, manutenção e monitorização da acção. Baixos custos significam elevada eficiência, para um dado grau de redução do risco e um determinado nível de mérito ambiental.

3. METODOLOGIA INTEGRADA PARA AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO ANTRÓPICA

3.METODOLOGIA INTEGRADA DE AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO ANTRÓPICA

3.1. *Enquadramento conceptual*

3.1.1.Actividades potencialmente contaminantes

As actividades potencialmente contaminantes do solo e das águas subterrâneas são aquelas onde ocorre o manuseamento de substâncias, cujas características físico-químicas, biológicas e toxicológicas possam ocasionar danos aos bens a proteger.

Nem todas as actividades industriais podem ser consideradas como potencialmente contaminantes, havendo necessidade de serem identificados os processos produtivos empregues, as matérias-primas utilizadas assim como os produtos e resíduos gerados, de forma a definir quais os ramos industriais que podem ser enquadrados como fontes potenciais de contaminação.

Consideram-se também como actividades potencialmente contaminantes, algumas actividades comerciais, nomeadamente aquelas que manipulam substâncias tóxicas ou inflamáveis, tais como os derivados de petróleo e determinados produtos químicos.

Também actividades de deposição de resíduos devem ser consideradas como fontes potenciais de contaminação, mesmo aquelas em que tenham sido implantadas medidas que possam proporcionar uma maior segurança à unidade, tais como sistemas de impermeabilização e drenagem.

As actividades industriais e comerciais são identificadas como actividades potencialmente contaminantes quando as seguintes particularidades são observadas:

- existência de processos produtivos que possam causar contaminação dos solos e águas subterrâneas;
- presença de substâncias que possuem potencial para causar danos a bens a proteger, via solos e águas subterrâneas;
- a actividade industrial e comercial apresenta histórico indicando manuseio, armazenamento e deposição inadequada de matérias-primas, produtos e resíduos;
- a actividade industrial e comercial apresenta histórico indicando a ocorrência de

derrames e acidentes.

3.1.2.Modelo conceptual de contaminação

A metodologia de avaliação do risco ambiental face a uma potencial contaminação existente no local exige a definição de um modelo conceptual que assuma a existência de três entidades distintas: a **fonte**, ou origem da contaminação; o **alvo**, ou meio receptor da contaminação (biofísico e/ou antropogénico); e o **trajecto**, ou caminho que permite a condução da contaminação, desde a fonte até ao alvo:

$$[Fonte\ (ou\ origem) \rightarrow Trajecto \rightarrow Alvo] \qquad \text{(PETTS, 1997)}$$

É a partir da análise integrada destas três entidades que se pode definir a existência de **risco**. Em termos sucintos poderá concluir-se que:

- se não existir uma fonte, não existe contaminação, por definição e, em consequência, não existe risco;
- se existe fonte mas não existe alvo, nenhum receptor será afectado e, em consequência, não existe risco;
- se existe fonte e alvo mas não existe trajecto a ligá-los, mais uma vez não existe risco.

Ou seja, para que o risco exista é necessário que se prove a existência de conexão das três entidades referidas.

Segundo LaGREGA (2001) a abordagem do risco associado a uma determinada situação deverá conter os seguintes 4 passos:

(i) identificação da origem da fonte;
(ii) modo de exposição (directa ou indirecta, meio de transporte e alvo);
(iii) toxicidade dos elementos químicos;
(iv) caracterização do risco (estimação da magnitude e grau de incerteza estimada).

Por sua vez a USEPA (1996b) define um processo de *screening* da contaminação do solo em 7 passos:

(i) Desenvolvimento de um Modelo Conceptual do Sítio (MCS)

(ii) Comparação do MCS com o cenário SSL (risk-based, site-specific soil screening levels – valores-limite de concentração de contaminantes)

(iii) Definição das necessidades de colheita de dados

(iv) Amostragem e determinações analíticas

(v) Cálculo dos "site specific SSL"

(vi) Comparação das concentrações obtidas com os SSL

(vii) Determinação das áreas que exigem estudos complementares.

A abordagem da análise de risco deverá então ter como base um modelo conceptual do tipo:

[Fonte (ou origem) $\rightarrow$ *Trajecto* $\rightarrow$ *Alvo]* (PETTS, 1997), em que:

- A origem ou *fonte* de contaminação é todo o local cujas concentrações de elementos poluentes estejam acima de valores de referência;
- O *trajecto* ou meio de transferência da contaminação, que assume a dupla condição de transmissor/barreira e receptor primário;
- O *alvo* (ou receptor secundário) é, para além do meio biofísico, o meio antropogénico.

3.1.2.1. Caracterização da Fonte

A caracterização das *fontes* de contaminação deverá contemplar aos seguintes etapas:

a) Análise dos potenciais locais de contaminação – identificação da origem da contaminação

- Definição de valores-guia de concentração das substâncias tóxicas.

b) Identificação e caracterização dos elementos químicos existentes no meio (solo e água):

- Caracterização dos elementos químicos em termos toxicológicos, conhecidos os contaminantes e a respectiva relação dose-efeito;
- Avaliação dos efeitos na saúde pública e no ambiente - trata-se de descrever e

quantificar a relação entre a exposição ao contaminante e os efeitos adversos na saúde pública e no ambiente.

3.1.2.2. Caracterização do Trajecto

No que se refere à contaminação do *trajecto,* o meio geológico em geral e as águas subterrâneas, em particular, correm o risco de infiltração dos contaminantes no solo e de percolação na zona saturada. Trata-se de um risco efectivo, que se admite seja limitado em extensão e cuja evolução está dependente dos mecanismos de atenuação natural. Funciona como receptor primário da contaminação e como meio transmissor.

3.1.2.3. Caracterização do Alvo

Relativamente à caracterização do *alvo*, em estudos de análise de risco o alvo é, em regra, definido pela sua sensibilidade às substâncias tóxicas e pela sua posição no meio receptor. Em teoria, a sensibilidade do alvo pode ser definida em termos toxicológicos, conhecidos os contaminantes e a respectiva relação dose-efeito.

A avaliação da exposição é o processo de estimar a intensidade, frequência e duração de exposição de humanos (ou outros) às substâncias perigosas. Na maior parte dos casos apenas de forma muito vaga e qualitativa pode ser feita a avaliação dos parâmetros referidos.

- *Exposição directa* - a exposição directa à contaminação pode ocorrer em termos de ingestão, inalação ou contacto via cutânea de solos e poeiras.
- *Exposição indirecta* - o trajecto mais gravoso corresponderá à ingestão (e em menor grau, ao contacto via cutânea) de águas de consumo humano provenientes de captações contaminadas. Trata-se de um risco que atingirá uma população potencial muito elevada (em alguns casos, da ordem das dezenas de milhar de pessoas) mas que se entende ser, normalmente mais baixo.

3.1.3.Avaliação da contaminação, análise de risco e plano de descontaminação

A avaliação do grau de contaminação e o subsequente tratamento de áreas contaminadas visa

minimizar os riscos para a saúde a que está sujeita a população e proteger o meio ambiente. Para tal é necessária a definição de uma metodologia que, através de um conjunto de medidas, assegure o conhecimento das características do local bem como a avaliação dos impactes provocados pelos contaminantes existentes, proporcionando os instrumentos necessários à tomada de decisão quanto às formas de intervenção mais adequadas.

Com o objectivo de optimizar os recursos técnicos e económicos decorrentes das acções de caracterização e avaliação da contaminação do local e respectivas medidas de mitigação, a metodologia utilizada deverá ser constituída por etapas sequenciais, em que a informação obtida em cada etapa servirá de base para a execução da etapa posterior. Assim, após a identificação de um local potencialmente contaminado, propõe-se uma abordagem metodológica que poderá ser resumida da seguinte forma:

1ª ETAPA – Avaliação da contaminação dos terrenos

1.1.Fase de Investigação preliminar

⇒ Modelo conceptual de contaminação (1)

1.2.Fase de Investigação exploratória

⇒ Refinamento do Modelo conceptual de contaminação (2)

1.3.Fase de Investigação detalhada

⇒ Modelo de contaminação (3)

2ª ETAPA – Análise de Risco

2.1.Cálculo do risco cancerígeno e perigosidade

2.2.Zonamento das áreas de risco

⇒ Modelo de Risco

3ª ETAPA – Plano de descontaminação

3.1.3.1. Avaliação da contaminação dos terrenos

O faseamento dos trabalhos de investigação e respectiva recolha e análise da informação em ciclos sucessivos, favorece a tomada de decisões à medida que se vai obtendo um quadro da situação progressivamente mais nítido, permitindo a obtenção da melhor relação custo/benefício.

Assim, considera-se que a melhor metodologia para a investigação da contaminação de

terrenos deverá ser uma metodologia faseada, com três fases sequenciais de investigação, cujo conteúdo e objectivos se resumem da seguinte forma:

1ª fase de investigação ou Fase de Investigação Preliminar

Engloba a recolha de dados históricos (histórico da actividade e processos industriais, consulta de relatórios técnicos, mapas e todo o tipo de informação que caracterize o local), avaliação das características geológicas, geotécnicas, morfológicas e hidrogeológicas do terreno, identificação das zonas potenciais de contaminação (*hot spots*) com recurso a equipamentos expeditos de varrimento e a métodos da geofísica.

A realização do estudo histórico possibilita a reconstituição da forma como foram desenvolvidas as actividades de manuseamento, produção, armazenamento e deposição de substâncias químicas na área, além de permitir o conhecimento da evolução do uso e ocupação do solo na sua vizinhança bem como a identificação dos bens a proteger.

Os métodos de *screening* (reconhecimento ou varrimento) têm como função confirmar, ou não, a suspeita de contaminação numa determinada área de interesse, geralmente de modo semi-quantitativo, com os seguintes objectivos:

- confirmar, qualitativamente, a existência de contaminantes (orgânicos e inorgânicos);
- delimitar a extensão da contaminação;
- estabelecer a faixa de concentração (magnitude) em que essa contaminação se encontra (quantitativa ou semi-quantitativamente).

Além dessas informações, que são as bases do primeiro modelo conceptual (ou cenário) de contaminação, existe uma segunda aquisição de dados, importante para a definição da estratégia de continuidade de caracterização da área afectada:

- o mapeamento dos locais de maior concentração de poluentes (*hot spots*);
- o conhecimento de questões relativas à segurança e higiene ocupacional dos trabalhadores que executam os levantamentos de campo, principalmente quanto à identificação da existência de emanação de gases e vapores (COV's).

Esta fase tem por principais objectivos:

- a integração e interpretação da informação existente com recurso a ferramentas de análise

espacial (em sistemas de informação geográfica);

- o delineamento do modelo conceptual de contaminação com base em informação regional;
- a caracterização da distribuição espacial, estrutura e comportamento das propriedades medidas no terreno, com recurso a ferramentas da estatística multivariada e da geoestatística;
- a definição do plano de amostragem a realizar na fase posterior de investigação exploratória.

Na figura 3.1 apresentam-se, de forma esquemática, os principais passos da fase de investigação preliminar.

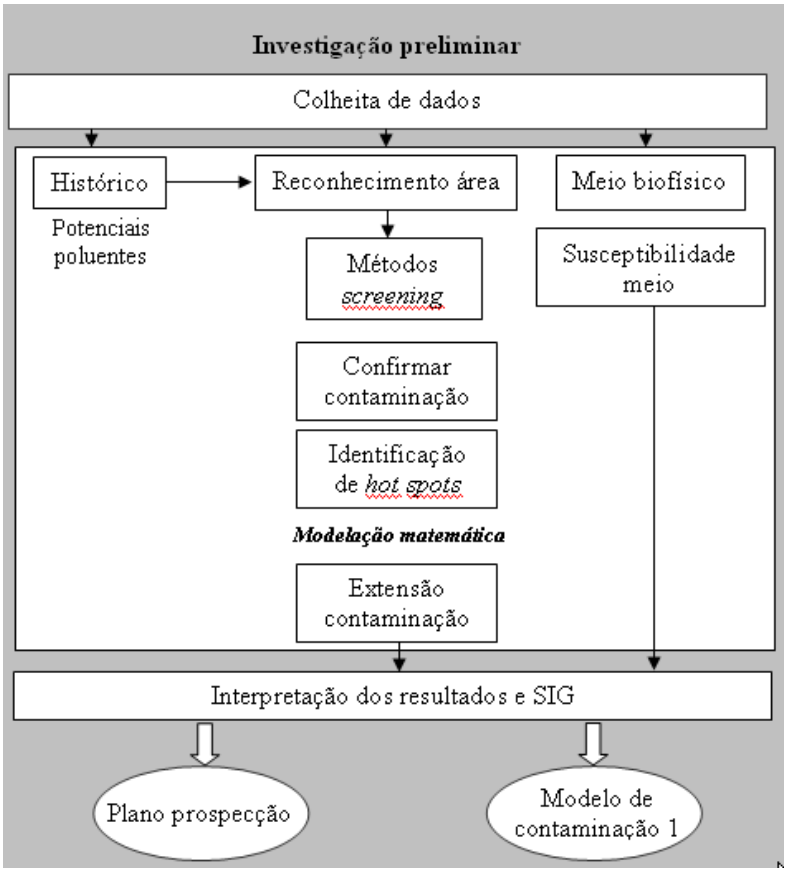


Figura 3.1 – Esquema metodológico da *Fase de Investigação Preliminar*
(adaptado de CETESB, 1999)

O modelo conceptual de contaminação definido no final desta fase de investigação (Modelo de contaminação 1) resulta da síntese e integração de toda a informação obtida e representa a situação do local quanto aos seguintes parâmetros: (i) potencial estado de contaminação; (ii) relação com o meio envolvente; (iii) relação com os bens a proteger. Nesta fase de

investigação o modelo conceptual deve ser documentado através de texto explicativo e/ou representado por uma ilustração em que encontrem-se identificadas as principais fontes de contaminação, os bens a proteger e as respectivas vias de transporte e contacto.

O modelo da fase preliminar de avaliação serve de base para a definição dos objectivos, métodos e estratégias a utilizar na fase posterior de investigação exploratória.

2ª fase de investigação ou Fase de Investigação Exploratória

A fase de investigação exploratória tem como objectivo central a confirmação da hipótese da contaminação com base na investigação preliminar, a determinação da natureza e concentração das substâncias contaminantes, a identificação do padrão de distribuição espacial da contaminação dos terrenos (solos e águas subterrâneas) e a caracterização do grau de contaminação, tendo por base valores de referência previamente estabelecidos.

Inclui a realização das seguintes tarefas:

- campanhas de investigação directa para solos e águas (superficiais e subterrâneas);
- identificação dos elementos químicos presentes no meio e respectivas propriedades físicas dos terrenos:
    - tipo de materiais existentes (solo e/ou materiais de aterro),
    - permeabilidade dos terrenos,
    - profundidade do nível freático.
    - condutividade eléctrica das águas, pH, potencial redox, etc...
- caracterização da geometria dos terrenos através da elaboração de perfis litológicos:
    - topo e base dos materiais de aterro,
    - identificação do tipo de solos e respectivos horizontes.
- estimação espacial da extensão e estado de contaminação dos terrenos através da utilização de modelos matemáticos da geoestatística;
- identificação da morfologia das zonas contaminadas e respectivas áreas de incerteza de

forma a programar, se necessário, uma segunda campanha de prospecção;

- caracterização do sentido e direcção de fluxo das águas subterrâneas através de modelos matemáticos de fluxo;
- refinamento do modelo conceptual de contaminação (modelo de contaminação 2).

Na figura 3.2 apresentam-se, de forma sucinta, as etapas principais da *fase de investigação exploratória*.

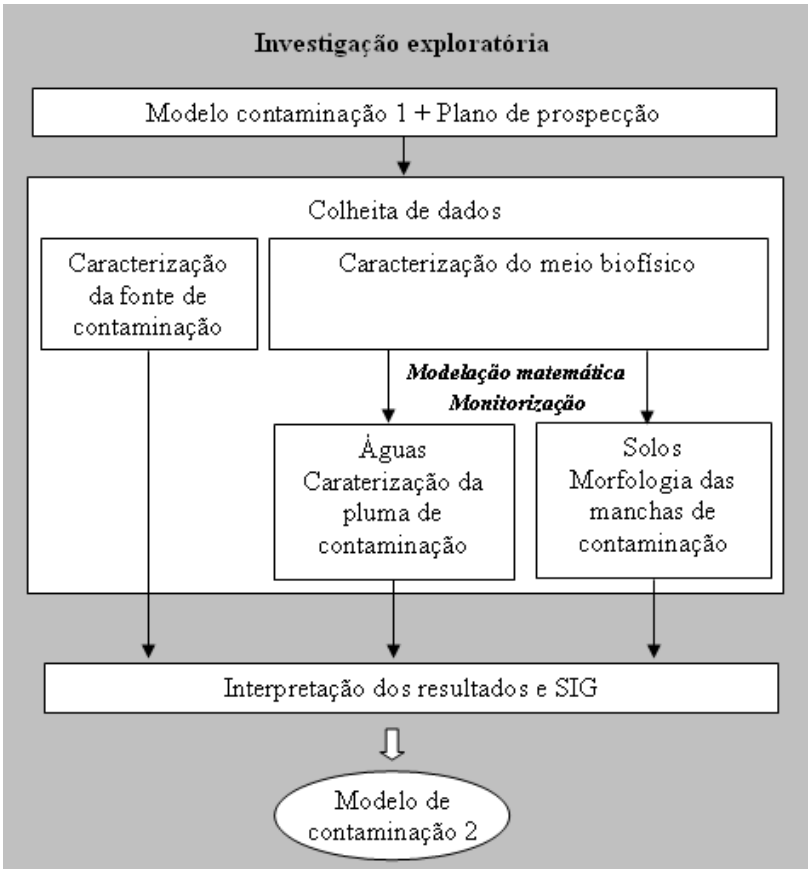


Figura 3.2 – Principais etapas da *Fase de Investigação Exploratória*
(adaptado de CETESB, 1999)

O modelo de contaminação resultante desta fase de investigação (modelo de contaminação 2), servirá de base para a realização da fase de investigação detalhada, quando necessária (COSTA, C.N. *et al*, 2001).

3ª fase de investigação ou Fase de Investigação Detalhada

Esta fase de investigação deve estabelecer os seguintes objectivos:

- Refinamento do modelo de contaminação;

- Determinação do volume de solos e águas para tratamento de descontaminação - estudo geoestatístico dos resultados obtidos nas análises químicas, tendo em vista a caracterização da pluma de contaminação e volume de solos contaminados para os níveis de referência considerados;

- Elaboração da Análise de Risco, em face da previsível ocupação futura dos terrenos, que deve concluir se os riscos são aceitáveis, nomeadamente para a saúde humana e o ambiente e, no caso afirmativo, quais as medidas de monitorização e controlo que garantam a manutenção desse nível de risco, aceitável a médio e longo prazo.

Na figura 3.3 apresentam-se, de forma esquemática, os principais passos metodológicos que constituem a *fase de investigação detalhada*.

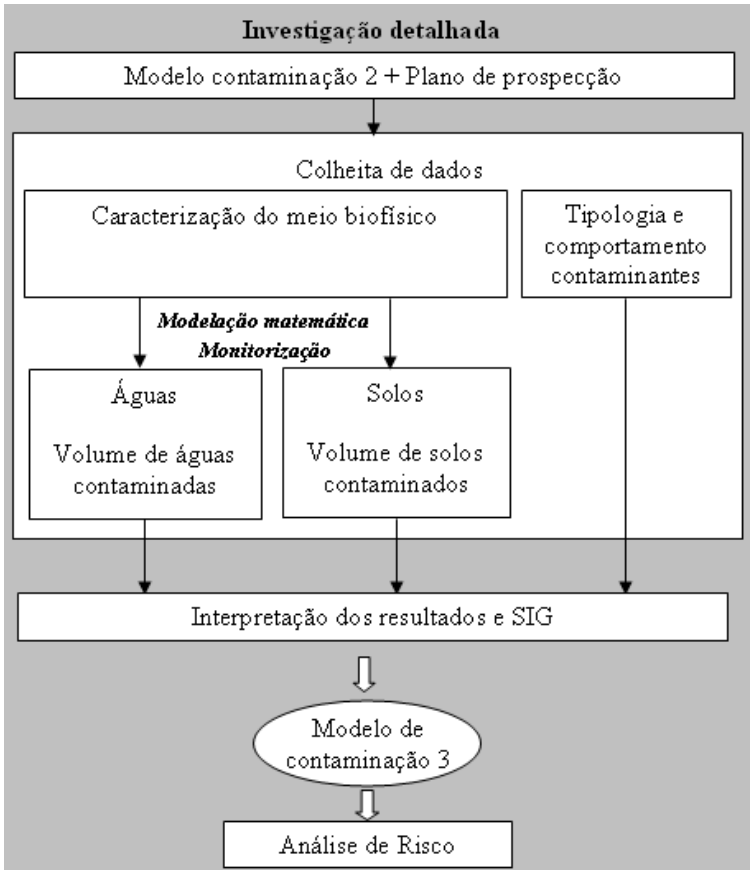


Figura 3.3 – Esquema das principais etapas que constituem a *Fase de Investigação Detalhada* (adaptado de CETESB, 1999)

No caso dos riscos serem inaceitáveis, devem ser estabelecidas as bases para a elaboração de um Plano de Descontaminação que detalhe as medidas de recuperação a adoptar para a superação do risco e a selecção das melhores metodologias disponíveis para o tratamento dos terrenos, tendo em conta o mérito ambiental, a minimização dos custos e o tempo de

operacionalidade.

3.1.3.2. Análise de Risco

A *Avaliação de Risco* é uma ferramenta utilizada para estimar o perigo, para a saúde humana e para o meio ambiente, que uma substância pode causar em determinadas situações, e serve de base para a tomada de decisões de cariz ambiental, elaborar acções e metas de remediação, bem como avaliar áreas contaminadas (LA GREGA *et al.*, 2001).

A *Análise de Risco para a Saúde Humana* (USEPA, 1997) é um processo, organizado de forma metodológica, utilizado para descrever e estimar a possibilidade de ocorrência de um efeito adverso para a saúde a partir da exposição ambiental de determinadas substâncias químicas.

Os resultados da avaliação de risco permitem avaliar os potenciais riscos para a saúde humana e meio ambienta e determinar a necessidade de uma acção de remediação e têm como meta fomentar a tomada de decisão quanto às acções a serem implementadas, de modo a promover a recuperação da área para um uso definido.

Metodologia de avaliação de risco

As metodologias de avaliação de risco são baseadas em princípios de toxicologia humana e no conhecimento das propriedades físico-químicas e comportamento ambiental dos contaminantes. A identificação e quantificação do risco associado à existência de poluentes no meio servirá de base para a definição dos objectivos e medidas de mitigação a adoptar na fase de remediação do local contaminado.

A avaliação de risco compreende a identificação de perigo e, consoante os casos (DIRECTIVA 93/67/CEE):

- a avaliação dose (concentração) - resposta (efeito) – determinação da relação entre a dose ou o nível de exposição a uma substância e a incidência e gravidade de um efeito;
- a avaliação da exposição – determinação das emissões e os percursos e da mobilidade de uma substância e a sua consequente decomposição ou degradação, de

modo a estimar as concentrações/doses que as populações humanas ou os compartimentos ambientais estão ou poderão eventualmente estar expostos;

- a caracterização de risco – estimativa da incidência e da gravidade dos efeitos adversos que podem ocorrer na população ou num compartimento ambiental, devido à exposição efectiva ou previsível a uma substância química, podendo incluir a "estimativa dos riscos", isto é, a quantificação dessa probabilidade.

As metodologias existentes de avaliação de risco para a saúde humana em áreas contaminadas seguem, em geral, a metodologia desenvolvida pela Agência de Protecção Ambiental Americana, (*United States Environmental Protection Agency* – USEPA, 1989a), que contempla as seguintes etapas:

- avaliação e compilação dos dados;
- avaliação da exposição aos elementos químicos;
- avaliação da toxicidade dos elementos químicos;
- caracterização e quantificação do risco;
- monitorização do risco.

Em termos metodológicos, considerou-se que a etapa de monitorização do risco não deverá constar da fase de avaliação do risco, mas sim da fase subsequente de elaboração de um plano de descontaminação, na medida em que esta etapa faz parte integrante do plano de descontaminação. Na figura 3.4 apresentam-se, de forma esquemática, as etapas a seguir para uma metodologia genérica de avaliação do risco para a saúde pública.

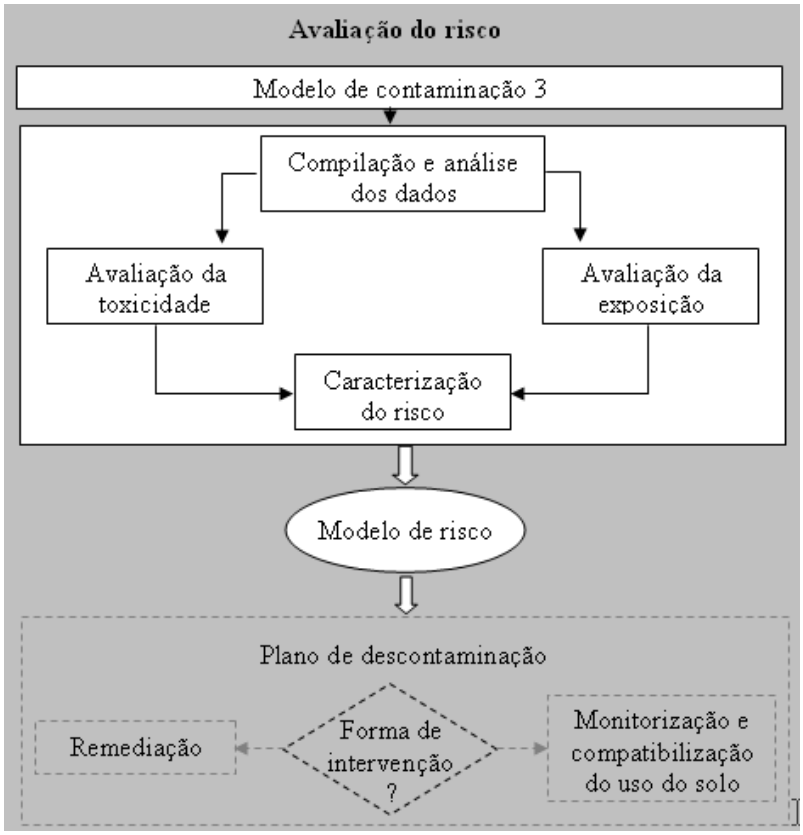


Figura 3.4 – Metodologia genérica para a avaliação do risco para a saúde.
(adaptado de CETESB, 1999)

Na prática corrente a análise de risco pressupõe que o cálculo do risco de um sítio contaminado seja realizado apenas com base no valor mais alto de concentração dos poluentes encontrado nas amostras: assume-se com este procedimento, e para toda a extensão de uma área de estudo, um valor de risco máximo que corresponde à pior situação provocada pela concentração de um (ou mais), contaminantes na saúde humana e no ecossistema.

No entanto, tendo em conta que a generalização do risco calculado com base apenas no valor mais elevado de uma amostra não permite identificar a sua variabilidade espacial, adoptou-se uma metodologia específica de análise de risco, composta por duas etapas sequenciais:

Etapa 1 – Cálculo do ***risco cancerígeno*** e ***perigosidade*** associada à contaminação dos poluentes no solo, em cada ponto amostrado, para diferentes cenários e meios de exposição;

Etapa 2 – Zonamento das áreas de risco e perigosidade através da estimação geoestatística dos valores de risco calculados em cada amostra.

Na figura 3.5 apresenta-se, de forma esquemática, a metodologia específica para a avaliação

do risco para a saúde de um local contaminado, considerando 4 cenários de ocupação genéricos.

O *Risco Cancerígeno Total* e a *Perigosidade Total* (risco para efeitos não cancerígenos) resultam da soma parcelar dos vários factores de risco.

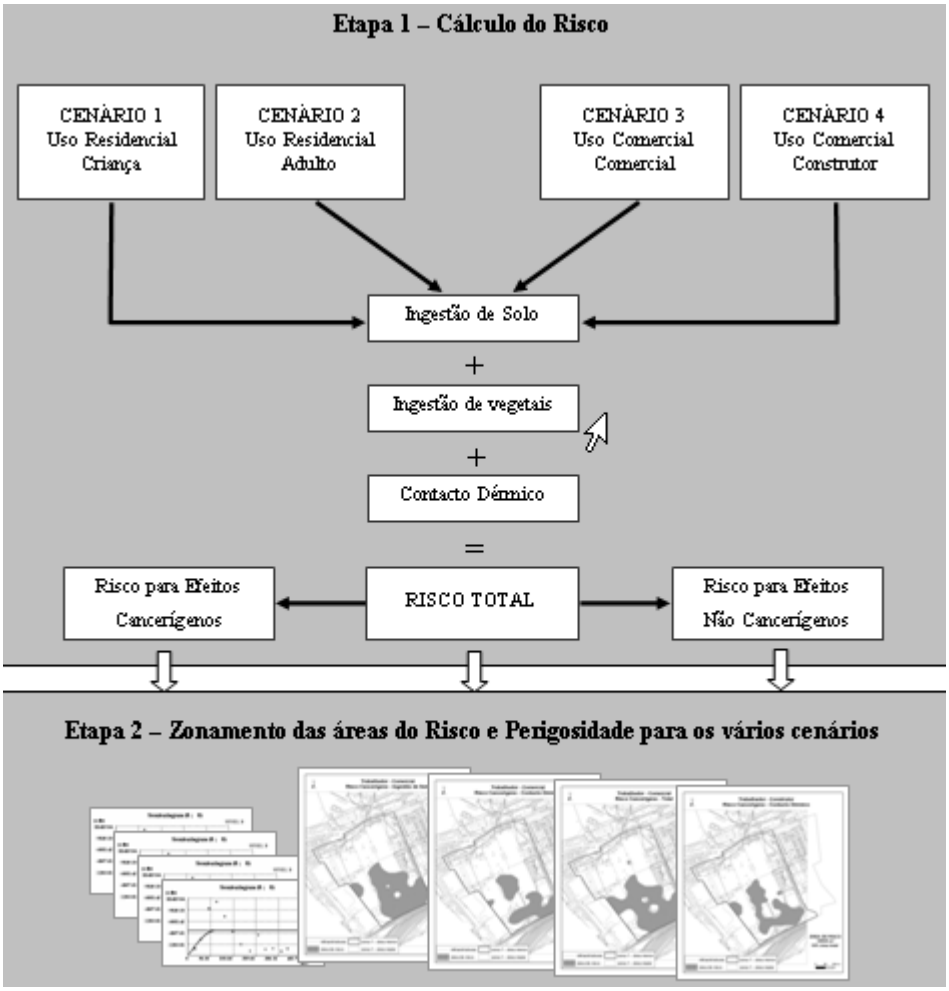


Figura 3.5 – Etapas da metodologia específica para a avaliação do risco para a saúde

Avaliação da Exposição

A avaliação de exposição consiste na determinação da intensidade, frequência, duração e caminhos da exposição humana, actual ou futura, a determinado contaminante (USEPA, 1989a).

Considera o uso actual e futuro da área e tem por base:

- o conhecimento dos mecanismos de dispersão e transporte dos contaminantes no meio físico;

- a identificação da população exposta;
- a identificação das vias potenciais de exposição;
- a estimação das concentrações dos poluentes nos locais de exposição, para cada via específica.

A avaliação da exposição deverá ser realizada para vários cenários de ocupação do local, considerando o seu uso actual e futuro, bem como a área envolvente. Na elaboração dos cenários de exposição são identificadas as várias possibilidades para que um contaminante, a partir da origem ou fonte da contaminação, atinja as populações potencialmente receptoras.

Os cenários de ocupação, usualmente considerados na avaliação do risco de exposição da população a um determinado contaminante são:

- uso residencial – cenários para criança e adulto;
- uso comercial – cenários para trabalhador comercial e construtor.

As vias mais usuais de exposição, da população a um determinado contaminante, são as seguintes:

- contacto dérmico;
- ingestão de solo;
- ingestão de vegetais.

A exposição pode ser definida como "o contacto de um organismo receptor com um agente físico ou químico (contaminante)". Traduz-se pela quantidade de contaminante (em mg/kg peso do corpo/dia) na interface de contacto com o organismo (pele, pulmões, intestino) e disponível para absorção.

Assim, a avaliação da exposição do indivíduo a um determinado contaminante *i* para uma determinada via de exposição *n* é quantificada pelo parâmetro *Ingresso* – *I* – que, segundo a EPA (1989) é uma medida da "exposição expressa como a massa de uma substância em contacto com a interface do organismo exposto por unidade de peso corporal por unidade de tempo", segundo a equação 3.1:

$$I_{ni} = C_i * \frac{CR_n * EF * ED}{BW} * \frac{1}{AT} \qquad \textit{Equação 3.1}$$

sendo:

I - é a dose de ingresso para a via de exposição n (mg/kg peso do corpo/dia);
C - concentração do composto químico i; no meio de interesse (mg/kg de solo);
CR - taxa de contacto para a via de exposição n (fracção do meio contaminado que está em contacto com o indivíduo exposto por unidade de tempo);
EF - frequência da exposição;
ED - duração da exposição;
BW - massa corpórea do indivíduo;
AT - tempo médio de avaliação.

Avaliação da Toxicidade

A avaliação de toxicidade define a toxicidade específica para cada contaminante de interesse, considerando-se os efeitos adversos à saúde associados à exposição a esse contaminante. Para tal, é necessário avaliar a relação entre a magnitude da exposição, o tipo de efeito adverso e a possibilidade de um indivíduo desenvolver cancro por exposição.

Nesta etapa, os dados toxicológicos servem como fonte de informações sobre a toxicologia dos contaminantes de interesse e os efeitos adversos à saúde. Esta etapa pode ser dividida em duas actividades principais:

- Identificação dos efeitos adversos - determinação do tipo e magnitude do efeito adverso à saúde que é causado pela exposição a um agente tóxico específico;
- Determinação da dose-resposta - processo de avaliação quantitativa da toxicidade, relacionando-se a dose do contaminante que foi recebida com a incidência de efeitos adversos à saúde em uma dada população exposta.

Os parâmetros *RsDs* e *CSFs* foram desenvolvidos pela USEPA (1989a) e publicados nas Bases de Dados do "*Integrated Risk Information System*" (IRIS) e da "*Health Effects Assessment Summary Tables*" (HEAST) (*in* WATERLOO HYDROGEOLOGIC, 2001).

3.2. Investigação e aquisição de dados

3.2.1.Metodologias de investigação in situ

3.2.1.1. Introdução

O objectivo central da investigação *in situ* é o de assegurar a obtenção fiável de informação respeitante às características dos terrenos, incluindo a existência e distribuição da concentração de substâncias poluentes no meio, de acordo com o objectivo da fase de investigação para a qual foi definida, tal como foi definido no subcapítulo anterior.

Em princípio um grande número de parâmetros podem ser avaliados durante uma campanha de investigação *in situ*, todos eles acrescentando custos à investigação, por isso é importante fazer uma selecção cuidada dos parâmetros que são absolutamente necessários. Por outro lado, questões como malha de amostragem, rigor e precisão dos resultados a obter, precisam de ser especificadas. Segundo DRAMENDRAIL (2001) as questões-chave que podem afectar a confiança nos resultados são:

- insuficiência, quer no escopo, quer na quantidade;
- relevância para a análise de risco
- falta de rigor e/ou fiabilidade
- ambiguidades e incertezas

Os métodos de investigação *in situ* podem ser classificados em (SOUZA *et al*, 1998):

i. métodos indirectos - são métodos não invasivos, que permitem a leitura generalizada de características médias do terreno que, indirectamente, se encontram correlacionadas com as propriedades que se pretendem conhecer.

ii. métodos directos - são métodos invasivos, que permitem, pontualmente, o acesso directo do meio a prospectar e o conhecimento das suas propriedades através da recolha de amostras e/ou interpretação visual *in situ*.

Os métodos geofísicos (radar de penetração, métodos electromagnéticos, de resistividade eléctrica, detecção de metais, métodos sísmicos, métodos magnéticos) têm uma componente muito importante na primeira fase dos estudos e ajudam a definir as condições geológicas e hidrogeológicas e a delinear as áreas com contaminação residual.

O processo de avaliação das condições locais é essencial na tomada de decisão para as medidas de remediação a implementar no local. A identificação dos contaminantes

presentes, a sua origem e distribuição espacial, a caracterização do tipo e quantidade de materiais a tratar, permite a selecção das tecnologias de remediação mais adequadas às características e ocupação futura do local.

3.2.1.2. Métodos indirectos

Os métodos de indirectos permitem a cobertura de extensas áreas de terreno e a leitura sistemática das suas propriedades físicas médias.

Para o reconhecimento superficial dos elementos químicos no solo – utilizam-se equipamentos portáteis que fazem o "varrimento" ou a identificação sistemática dos principais elementos químicos existentes na matriz superficial dos solos e sedimentos. Permitem a realização de numerosas medições *in situ*, de forma sistemática e não destrutiva, num curto espaço de tempo. Utilizam-se para a detecção de compostos orgânicos voláteis, identificação da ocorrência e níveis de concentração dos elementos químicos inorgânicos, permitindo a delimitação das zonas de maior concentração de poluentes e a orientação preliminar das campanhas de amostragem.

Para a detecção de estruturas enterradas (condutas, canalizações, etc.) é frequente a utilização do método *georadar*, que se baseia na emissão e recepção de um pulso electromagnético que se propaga no subsolo e é reflectido, difractado ou refractado permitindo detectar transições nas propriedades físicas do subsolo.

Para a avaliação da contaminação da zona saturada do meio - citam-se os métodos geofísicos; em particular, os métodos eléctrico e electromagnético. Estes métodos permitem inferir sobre as zonas de maior concentração de substâncias químicas no meio na medida em que a presença de sais dissolvidos na água, e outros compostos químicos polares, influenciam as propriedades de condutividade/resistividade eléctrica/electromagnética. São métodos que permitem a obtenção de malhas densas de informação, apresentadas sob a forma contínua de "imagens", cujos valores matriciais representam a condutividade/resistividade média (eléctrica ou electromagnética) do meio atravessado.

Os métodos indirectos são métodos expeditos que permitem a obtenção, a baixo custo, de grandes volumes de informação. A aferição dos resultados obtidos é feita através da amostragem pontual do meio atravessado.

Em seguida apresenta-se uma descrição mais detalhada dos vários métodos indirectos.

Despistagem de elementos químicos inorgânicos e compostos orgânicos voláteis

A existência de sistemas expeditos que permitem a identificação dos elementos químicos, orgânicos ou inorgânicos, do solo é de extrema utilidade, na medida em que permitem obter informação sobre o tipo e distribuição espacial dos contaminantes presentes servindo desta forma para orientar os planos de prospecção a realizar.

Actualmente existem no mercado uma série de *kits* com sensores portáteis (de fibra óptica, colorimétricos, turbidimétricos, espectómetros, etc.) que permitem caracterizar (qualitativa ou quantitativamente) os principais compostos químicos que ocorrem no meio. Estes métodos, que permitem a realização sistemática de um vasto conjunto de medições, requerem, no entanto, que se proceda à aferição dos valores medidos, através de determinações analíticas realizadas a um conjunto de amostras representativo do local.

Despistagem de elementos químicos inorgânicos no solo

Numa fase inicial de uma campanha de investigação preliminar deverá será realizado o zonamento superficial dos locais "focos de contaminação" através de equipamentos ou aparelhos expeditos de detecção de metais. Um exemplo de um desses tipos de equipamentos é o espectrómetro NITON, que faz a detecção de um vasto conjunto de elementos químicos no solo, por fluorescência de Raios X (FRX). O modo de operação deste aparelho encontra-se em conformidade com o método 6200 da EPA (*Field Portable XRF Spectometry for the determination of elemental concentrations in Soil and Sediment* - EPA 6200).

Este método permite a despistagem *in situ* de cerca de 70 elementos nos solos, de uma forma não destrutiva, possibilitando, de uma forma sistemática e numa fase preliminar de prospecção, a identificação dos principais elementos presentes na matriz de solo e as respectivas concentrações em mg/Kg.

Uma das grandes vantagens destes métodos de avaliação da concentração de poluentes nos solos é a possibilidade de realização de numerosas medições *in situ*, num curto espaço de tempo, permitindo a delimitação das zonas de maior concentração de poluentes e a orientação

preliminar das campanhas de amostragem. De forma a aferir os resultados medidos pelo aparelho, deverá proceder-se em simultâneo à colheita de amostras de solo (para cerca de 5% do número de medições realizadas) para determinação analítica em laboratório das concentrações de poluentes no solo.

Despistagem de Compostos Orgânicos Voláteis (COV's) no solo

A identificação e quantificação de COV's no solo pode ser realizada *in situ* ou em laboratório, através de amostras devidamente recolhidas e armazenadas.

Alguns dos equipamentos expeditos mais utilizados no campo para medição de COV's são: os biossensores, os detectores de ionização por chama, detectores de fotoabsorção e de fotoionização, os explosímetros, etc. Estes aparelhos, são particularmente sensíveis à presença de compostos orgânicos voláteis, funcionam como indicadores da presença de contaminação por hidrocarbonetos (por exemplo, BTEX e *fuel oil*), provocada por derrames de equipamentos móveis, motores, armazenamento e limpeza de depósitos, operações de manipulação e de operacionalidade industrial em geral.

Detecção de estruturas enterradas por Georadar (GPR)

O método Georadar (GPR – *Ground Penetrating Radar*) permite, de forma não invasiva, a identificação de infra-estruturas enterradas no solo (condutas, canalizações, cavidades, cabos, estruturas arqueológicas, etc.).

Baseia-se na emissão de um pulso electromagnético e posterior recepção após este ter "viajado" pelo subsolo. Durante a propagação do pulso no subsolo existem processos de reflexão, difracção, refracção, podendo ainda ser estudados/interpretados os processos de atenuação do impulso. As reflexões ocorrem na presença de interfaces que separam dois meios com propriedades dieléctricas distintas. Estas influenciam a velocidade de propagação do pulso electromagnético, sendo assim possível detectar transições nas propriedades físicas do subsolo, quer devido à existência de objectos pontuais ("pedras", pequenas cavidades, etc.) ou, associadas à existência de infra-estruturas enterradas (cabos no subsolo, todo o tipo de condutas e estruturas arqueológicas).

A absorção do sinal limita a profundidade de investigação e pode fornecer informação acerca das variações de condutividade do meio ao longo de um perfil, logo, detectar variações na composição dos lixiviados no terreno, caso estes apresentem variação das suas propriedades condutoras (lixiviados de material inorgânico composto por metais (maior condutividade) ou do tipo orgânico (normalmente maior resistividade).

A escolha da antena e frequência do equipamento deverá cumprir um compromisso entre profundidade de investigação e resolução pretendida. Para a detecção de infra-estruturas em níveis superficiais (até cerca de 2m de profundidade) utiliza-se uma frequência central de cerca de 500MHz. Caso se verifique necessário obter informação mais profunda acerca das possíveis zonas de atenuação, poderá ser utilizada uma frequência de 100MHz, e obter-se informação até cerca de 10m de profundidade.

Detecção da plumas de contaminação nas águas por métodos geofísicos

O facto dos métodos geofísicos serem não invasivos, de baixo custo e de cobertura rápida, torna-os indicados para estudos ambientais. No início da fase de investigação exploratória, deverá ser realizada uma campanha geofísica electromagnética em toda a área a estudar. Estes dados poderão revelar a existência de plumas de contaminação no aquífero bem como a sua extensão e morfologia. Esta informação será utilizada para direccionar a(s) campanha(s) de prospecção directa, nomeadamente, a localização de furos de monitorização de águas subterrâneas. Os métodos geofísicos não devem ser utilizados isoladamente, mas em conjugação com dois ou mais métodos de forma a aferir e dar mais segurança aos resultados obtidos.

O método electromagnético, envolve a propagação de campos electromagnéticos de baixa frequência, através de uma bobine emissora, o campo é recebido por uma bobine receptora. Os dados obtidos permitem a elaboração de mapas de condutividade aparente a diferentes profundidades, os quais indicam, de forma indirecta, a localização e extensão de uma pluma de contaminação (uma vez que as substâncias contaminantes geram líquidos com concentrações elevadas de sais, havendo por isso um aumento da condutividade). Estes resultados fornecem também informação sobre a direcção de fluxo das águas subterrâneas.

3.2.1.3. Métodos directos

Os métodos directos têm, como uma das principais vantagens, a possibilidade de obtenção de amostras de solo e de água para a realização de ensaios de caracterização geotécnica e determinação analíticas dos contaminantes em presença. Por outro lado, a partir dos *log's* (gráficos) das sondagens podem ser elaborados perfis geológicos interpretativos contendo informações sobre a estratigrafia/litologia das formações, posição do nível freático, localização da colheita de amostras e da realização de ensaios *in situ* e outros dados considerados relevantes

Uma das desvantagens dos métodos de prospecção directa é o custo, mais oneroso do que nos métodos indirectos, e o facto de apenas permitirem o conhecimento pontual, das propriedades do meio atravessado. Dado tratar-se de métodos bem conhecidos e com aplicação corrente em outros campos de aplicação da engenharia geológica (VALLEJO *et al*, 2002) não se fará a sua descrição detalhada neste trabalho, mas tão só observações relativas à sua relevância em trabalhos de investigação da contaminação de terrenos.

Em terrenos não saturados e para pequenas profundidades (da ordem dos 4 m ou inferiores) os poços são os preferidos dado que permitem o exame directo aos solos e a recolha à mão de amostras de qualquer dimensão. Em terrenos saturados ou a profundidades superiores a 4 metros são utilizadas sondagens mecânicas, nomeadamente trados, sondagens à percussão e à rotação.

Os trados ocos, frequentemente utilizados por se tratarem de equipamentos simples de perfuração rápida, sobretudo em furação contínua e em terrenos coerentes brandos (argila, lodo compacto, etc.), apresentam alguns inconvenientes, nomeadamente:

- imprecisão na delimitação das camadas, agravada pela presença de água;
- dificuldade, ou mesmo impossibilidade, de furar em terrenos duros (solos com blocos dispersos, conglomerados, etc.).

As sondagens à percussão apresentam como principal inconveniente para trabalhos desta natureza o facto do solo ser completamente remexido, com provável alteração da granulometria, para além de apresentar o mesmo problema de imprecisão dos limites entre camadas. Por sua vez, as sondagens de rotação desde a superfície só se justificam quando a rocha aflora ou quando não há necessidade de investigação pormenorizada com colheita de amostras das camadas de solos que na maioria dos casos recobrem o maciço rochoso. Trata-se

de um método de velocidade de execução reduzida, com custos elevados, que exige fluido de circulação e que é de difícil execução em formações brandas e pouco consolidadas.

Quaisquer destes métodos de sondagem permitem a instalação de amostradores, dos quais o mais comum é o SPT. Este aplica-se em solos e rochas brandas. Trata-se de um equipamento simples e robusto; é um método rápido que permite a localização de camadas com diferentes resistências à penetração e proporciona boa recuperação de amostra, embora perturbada, sendo exequível acima ou abaixo do nível freático. Outros amostradores são:

- *Shelby* (amostrador de paredes finas) - aplica-se em solos coesivos com consistência de mole a média (de preferência sem partículas grosseiras);
- *Moran* (amostrador de paredes espessas) - adequado para solos coerentes rijos;
- *Oesterberg* (amostrador de pistão estacionário) - indicado para argilas orgânicas moles, siltes argilosos e areias, oferecendo boa recuperação. É preferível ao amostrador de paredes finas na recolha de argilas sensíveis. Apresenta grande poder de retenção da amostra no amostrador;
- *Bishop* (amostrador de areias submersas).

3.2.2.Plano de amostragem

3.2.2.1. Introdução

Na elaboração de um plano de amostragem de solos devem ser considerados os seguintes factores (USEPA, 1989b):

- malha de amostragem (distribuição dos pontos de amostragem);
- número de pontos a amostrar;
- profundidade de amostragem;
- volume de solo amostrado;
- tipo de amostra – simples ou composta;
- protocolo de amostragem e respectiva preparação das amostras;
- técnicas de amostragem.

A amostragem de solos em poços ou trincheiras deverá ser realizada, segundo os procedimentos da USEPA (1989b).

Para cada nível amostrado deverão ser recolhidos cerca de 2kg de material. O solo deverá ser

homogeneizado num balde de PVC e divido em duas porções, com a ajuda de uma espátula de aço inoxidável.

O processo de amostragem das águas subterrâneas deverá ser realizado segundo a técnica de *Low flow sampling* (USEPA, 1996a). A amostragem realiza-se através da bombagem com baixo caudal, inferior a 1 litro/min, para garantir que a água amostrada seja representativa do aquífero e não de água estagnada do interior dos piezómetros.

Os piezómetros deverão ser construídos com tubo em PVC. A seguir à sua construção faz-se o desenvolvimento dos furos, por bombagem a grande fluxo, para limpar de finos o filtro e o aquífero em redor deste.

O equipamento de amostragem deverá se lavado com detergente do tipo *Alconox*, seguido de lavagem com água destilada e seca ao ar (de acordo com o "Guidance on Sampling and Analytical Methods for use at Contaminated Sites in Ontario" (OMEE, 1996)).

Deverão ser recolhidos duplicados de todas as amostras para aferição futura de resultados, se necessário. Estes deverão ser mantidos em ambiente escuro e de temperatura controlada e registada a sua informação, para controlo futuro.

3.2.2.2. Malha de amostragem e número de pontos a amostrar

Os objectivos da definição de uma malha de amostragem são, em primeiro lugar, promover o levantamento de dados representativos da área a amostrar, considerando a minimização de custos, e em segundo lugar, a adopção de um esquema simples que facilite a análise dos dados e a sua implementação no terreno.

Segundo a USEPA (1989b) a aplicação de uma malha regular, com distribuição sistemática, gera um retrato detalhado da variação das propriedades dos solos existentes no terreno, e tem como vantagem a facilidade de adensamento do número de pontos em que for necessário uma amostragem direccionada. O espaçamento da malha de amostragem depende do grau de detalhe e objectivos que se pretende alcançar: determinação da concentração média de um poluente na área, identificar pontos isolados de contaminação ou delimitar uma pluma de contaminação.

A malha de pontos de amostragem pode ser orientada na direcção do fluxo de dispersão dos

poluentes, os quais, normalmente, seguem a topografia do terreno ou a direcção predominante dos ventos.

No entanto, em áreas industriais, activas ou desactivadas, o levantamento da informação preliminar sobre a área dá-nos indicação sobre os locais potenciais focos de contaminação. Estes focos devem orientar a malha de amostragem a ser adoptada no local e, assim sendo, a configuração mais apropriada é a combinação de uma malha regular direccionada aos pontos suspeitos de contaminação.

A estimação do número de pontos a amostrar depende, não só da geometria e espaçamento da malha de amostragem, como também da dimensão (ou diâmetro) dos focos de contaminação. GILBERT (*in* BYRNES, 1994) estima a probabilidade de um foco de contaminação de forma circular ser detectado, utilizando diferentes espaçamentos de pontos de amostragem, para uma malha regular quadrada.

Também a utilização dos métodos geoestatísticos de estimação, nomeadamente o método da krigagem da indicatriz, contribui para a orientação do plano de amostragem (malha, número e locais a amostrar) na medida em que este permite a estimação da morfologia de áreas de incerteza espacial, com base no conjuntos de dados existente *a priori* (dados quantitativos, semi-quantitativos ou qualitativos). Estes modelos permitem também, através dos métodos de co-estimação geoestatística, (BATISTA *et al*, 2003; PEREIRA *et al*, 2000), a integração de malhas densas de informação secundária (dados de geofísica, por exemplo), de forma a enriquecer o conhecimento sobre o estado de contaminação do local e orientar o plano de investigação subsequente.

3.2.2.3. Ensaios de caracterização *in situ* e em laboratório

Determinações analíticas

Com vista à avaliação do eventual grau de contaminação de um *site* e das concentrações implícitas referentes a cada um dos componentes, deverá proceder-se à despistagem e análise de diversos compostos químicos no solo.

a) Na fase de investigação preliminar - deverá ser feita a despistagem de metais pesados presentes no solo, bem como a existência de COV's, através da utilização de equipamentos expeditos de campo;

b) Na fase de investigação exploratória, e também para aferir os resultados obtidos na fase preliminar de investigação, sugere-se - para as amostras de solos e águas, a realização de ensaios do tipo *TerrAttest*®, na medida em que este faz a análise "por varrimento" de cerca de 260 substâncias tóxicas, incluindo metais e compostos orgânicos. A lista de substâncias englobadas neste ensaio e respectivos limites de detecção, encontra-se no ANEXO A.1.

c) Na fase de investigação detalhada, em que já se tem conhecimento da natureza e tipologia dos principais tipos de poluentes – deverão ser analisados apenas os elementos químicos identificados previamente na área de estudo.

Para a determinação de metais pesados poderá ser utilizado o método de Espectroscopia por Emissão Atómica, por Técnicas Indutivas de Plasma Acoplado (*Inductive Coupled Plasma Technique* (ICP-AES)). Relativamente ao mercúrio utiliza-se a espectroscopia por absorção atómica e as técnicas de vaporização a frio.

Os compostos orgânicos (tais como os compostos aromáticos, hidrocarbonetos halogenados, pesticidas, compostos mistos e ftalatos) poderão ser analisados por Espectrometria de Massa, com recurso a Cromatografia de Injecção de Gás de Grande Volume (*Large Volume Injection Gas Chromatography* (método LVI – GC - MS)).

Para os TPH (*total petroleum hydrocarbons*) utiliza-se o método de cromatografia por gás e detecção de chama por ionização (*gas chromatography and flame ionisation detection* (GC - FID)).

No ANEXO A apresentam-se alguns dos métodos analíticos para a determinação de metais pesados e compostos orgânicos, em solos e em águas, utilizados por dois laboratórios europeus: ANEXO A.2 - Laboratório *Analytico*, na Holanda e, ANEXO A.3 – Laboratório *Umweltlabor* na Alemanha.

Caracterização física e geotécnica dos solos

Com vista à caracterização física e geotécnica dos solos, devem ser determinados os seguintes parâmetros: (i) percentagem de peso seco; (ii) teor em matéria orgânica; (iii) granulometria, com obtenção dos coeficientes de uniformidade e curvatura e do teor em argilas, índices de plasticidade e liquidez. Estes parâmetros são importantes para a selecção das tecnologias de

remediação a implementar.

3.2.3.Plano de investigação in situ: uma síntese

Consoante as características e grau de conhecimento do local e dependendo dos objectivos de cada uma das fases de investigação, apresenta-se a seguinte metodologia de investigação *in situ* de terrenos potencialmente contaminados:

1ª Fase ou Fase de Investigação Preliminar – tem por objectivo a despistagem dos principais elementos poluentes e o zonamento dos potenciais focos de contaminação:

a) *Investigação da contaminação nos solos*
   - despistagem, com equipamento expedito, de metais pesados no solo para o zonamento superficial dos locais "focos de contaminação";
   - despistagem, com equipamento expedito, da existência de COV's no solo e zonamento dos locais "focos de contaminação";
   - identificação de estruturas enterradas através de uma campanha de prospecção Georadar.

b) *Investigação da contaminação nas águas subterrâneas*
   - campanha de geofísica para identificação de potenciais plumas de contaminação.

2ª Fase ou Fase de Investigação Exploratória – pretende a uma avaliação da contaminação dos terrenos interessados:

a) *Investigação da contaminação nos solos*
   - definição da malha de amostragem tendo em consideração os locais potenciais focos de contaminação;
   - na zona não saturada do solo - abertura de poços, se possível, com recurso a equipamento do tipo retro-escavadora, para observação directa dos níveis do solo atravessados;
   - recolha de amostras de solo para cada um dos níveis atravessados;
   - determinações analíticas

b) Investigação da contaminação para águas subterrâneas

- definição da malha de amostragem tendo em consideração a direcção geral do fluxo das águas subterrâneas
- realização de sondagens a trado oco e instalação de piezómetros para posterior monitorização;
- recolha de amostras de água.
- determinações analíticas

3ª Fase ou Fase de Investigação Detalhada – tem por objectivo a definição do volume de materiais a tratar, a análise do risco, para a saúde e para o ambiente; e a definição do plano de descontaminação, para os valores de referência aceitáveis.

- Refinamento da malha de amostragem nas áreas de incerteza local estimadas, com vista à estimação da morfologia espacial e quantidade de material contaminado.

É de realçar que, o facto de se considerarem planos específicos para cada uma das três fases sequenciais da metodologia de investigação leva a uma optimização dos recursos e, consequentemente, à redução dos custos associados, não apenas às operações no terreno, como também os custos relativos às determinações analíticas a realizar.

3.3. Ferramentas de modelação na avaliação da contaminação

3.3.1.Introdução

Para a caracterização de um dado fenómeno natural, a partir de dados pontuais relativos aos parâmetros que o definem, é necessário a construção e aplicação de modelos matemáticos que permitam a sua inferência no espaço não amostrado, quer através de leis físicas que regem o processo natural, quer através de leis de distribuição de probabilidade que reflectem estatisticamente a estrutura das variáveis que o representam.

Os modelos deterministas físicos baseiam-se no conhecimento das leis que regem o comportamento dos fenómenos naturais permitindo a descrição da realidade com base na resolução de equações matemáticas que reproduzem o comportamento das variáveis no sistema. Estes modelos (de que são exemplo as leis da hidrodinâmica aplicadas ao fluxo de águas em aquíferos), têm por objectivo representar o comportamento dos fenómenos físicos através do conjunto de factores físicos que estão na sua origem.

Outros modelos, mais simples, são os chamados modelos deterministas de inferência espacial, que sem apelar para qualquer lei científica, têm por objectivo a interpolação espacial dos valores observados. Calculam no espaço o valor de uma determinada grandeza com base na combinação linear dos valores observados, e têm por base critérios geométricos para a determinação da influência de cada amostra ao valor estimado.

Destes, o método dos polígonos de influência, o método de triangulação e o método do inverso da potência das distâncias tiveram, e continuam a ter, uma grande importância e aplicação na cartografia e áreas afins. No entanto, é importante conhecer algumas das suas limitações, visto que a recolha de informação é muito condicionada pelas limitações do modelo:

- trata-se de modelos que têm por base critérios estritamente geométricos que não contemplam a estrutura do fenómeno a estimar (por exemplo, direcções privilegiadas de continuidade espacial);
- não permitem a quantificação da incerteza relacionada com o fenómeno, com as observações e com o método de inferência.

Nas variáveis utilizadas nas Ciências da Terra observa-se, com muita frequência, que existe um elevado grau de incerteza relativa ao conhecimento do fenómeno subjacente o que impede

que a inferência de grandezas em áreas compreendidas entre amostras experimentais seja efectuada por meio de modelos deterministas.

Assim surge a necessidade de recorrer a modelos da geoestatística para a avaliação e gestão de recursos no domínio das Ciências da Terra. Estes modelos, embora necessitem de intervenção pericial têm por base formulação matemática rigorosa.

O conhecimento da incerteza associada ao processo de estimação justifica a utilização crescente dos modelos da geoestatística nas áreas da gestão e planeamento dos recursos naturais. De facto, a incerteza tem uma intervenção importante na avaliação dos custos associados ao processo (por exemplo, a quantificação de uma ocorrência penalizante para o meio ambiente e, consequentemente, o planeamento das medidas de mitigação/remediação).

3.3.2.Modelos geoestatísticos

Os fenómenos espaciais das ciências da terra e do ambiente apresentam especificidades que normalmente os distinguem dos demais passíveis de modelização matemática e física.

A geoestatística aparece nos anos 60 pela necessidade de modelação de recursos geológicos (MATHERON, 1963, JOURNEL & HUIJBREGTS, 1978; SOUSA, 1989). Actualmente, o campo de aplicação desta disciplina estende-se a vários domínios das Ciências da Terra, nomeadamente: na exploração de recursos não metálicos (MUGE *et al*, 1993; PEREIRA. *et al* 1994; ALMEIDA *et al*, 2003); na área dos petróleos (SILVA *et al*, 1997; LUIS & ALMEIDA, 1997), em áreas da engenharia geotécnica (PEREIRA. *et al*, 1992; BRITO & ROGADO, 1996; BRITO, 1997; PEREIRA *et al*, 1997) e, em particular, nos vários domínios relacionados com o ambiente, tais como: na avaliação da qualidade do ar (SOARES *et al*, 1993; NUNES & SOARES, 2002), qualidade da água (RIBEIRO & MUGE; 1989; RIBEIRO *et al*, 1993; GOMES *et al*, 1997), caracterização da forma e dispersão de um determinado poluente no solo (PEREIRA *et al*, 2001; FRANCO, 2002, FRANCO *et al,* 2003) e na estimação da distribuição espacial de biótopos (ALMEIDA & SANTOS 2001, ALMEIDA *et al*, 2004).

A base da metodologia assenta em modelos probabilísticos, que tomam em consideração a estrutura do fenómeno, ou seja, modelos topo-probabilísticos. Estes modelos têm por objectivo, não só o conhecimento do comportamento espacial e/ou temporal dos fenómenos no meio em que estes ocorrem, como também a quantificação da incerteza associada ao

conhecimento desses mesmos fenómenos (SOUSA, 1983; ISAAKS & SRIVASTAVA, 1989, JOURNEL, 1993, GOOVAERTS, 1997; SOARES, 2000).

3.3.2.1. Análise estrutural de uma variável

Normalmente, o que se conhece da realidade dos fenómenos do meio físico são observações discretas, limitadas em número e em representatividade espacial, que se desenvolvem no espaço e/ou no tempo. Em geral, estas medições de uma variável evidenciam um comportamento irregular, que reflecte a variabilidade dos vários factores intervenientes na sua génese e, simultaneamente, uma certa estrutura no campo onde ocorrem. Assim:

- por um lado, apresentam comportamento aleatório, (que se manifesta pela irregularidade associada à transição espacial de uma observação para outra),
- por outro, um comportamento estruturado, traduzido pelo sistema de relações existente entre os diferentes pontos do espaço amostrado e que reflecte o carácter unificante do fenómeno subjacente).

Estas variáveis, lidas como realizações $Z(x_i)$ de funções aleatórias (F.A.), em N pontos de coordenadas x_i (i=1, ..., N - de dimensão espacial ou temporal), designam-se por variáveis regionalizadas (VR) (PEREIRA, 1979, 1981) e o seu processamento conduz a modelos quantitativos que, tomam em consideração a estrutura de base da informação disponível – os Modelos da Geoestatística.

Admitindo a estacionaridade de 2ª ordem, estes modelos interpretam um fenómeno regionalizado com base apenas nos seus dois primeiros momentos: a média e variância, que podem ser definidas pelas seguintes equações (eq. 3.2 e 3.3):

$$E\{Z(x)\} = m(x) = m \qquad \textit{Equação 3.2}$$

$$var\{Z(x)\} = E\{[z(x) - m(x)]^2\} = \sigma^2 \qquad \textit{Equação 3.3}$$

De um modo análogo, a hipótese intrínseca considera que a correlação entre duas variáveis aleatórias depende somente do vector $\boldsymbol{h}$ que as separa e é independente da sua localização, sendo a covariância uma medida média da dependência entre estas (eq. 3.4):

$$C(h) = E\{z(x) * z(x+h) - m^2\} \qquad \textit{Equação 3.4}$$

onde:

C(h)- função covariância centrada da variável Z, separadas de h;
***h** – vector de separação entre dois pontos;*
Z(x) – valor da variável regionalizada medida na posição x;
*Z(x+**h**) – valor da variável regionalizada medida na posição x+**h**;*

Em paralelo com a covariância, a função matemática que traduz a estrutura de continuidade espacial de uma VR é a função semi-variograma, usualmente designada apenas por variograma, instrumento básico da geoestatística na detecção da estrutura espacial subjacente aos fenómenos regionalizados e que representa a esperança da diferença quadrática dos pares de pontos separados de ***h*** (eq. 3.5):

$$\gamma(h) = \frac{1}{2} E\{[z(x) - z(x+h)]^2\} \qquad \textit{Equação 3.5}$$

O variograma experimental, calculado a partir dos pontos amostrais, é calculado por:

$$\gamma(\mathrm{h}) = \frac{1}{2\mathrm{N}(\mathrm{h})} \sum_{\mathrm{i}=1}^{\mathrm{N}(\mathrm{h})} [\mathrm{Z}(\mathrm{x}_\mathrm{i}) - \mathrm{Z}(\mathrm{x}_\mathrm{i} + \mathrm{h})]^2 \qquad \textit{Equação 3.6}$$

onde:

γ(h)- função variograma experimental das amostras separadas de h;
***h** – vector de separação entre pontos;*
Z(x) – valor da variável regionalizada medida na posição x;
Z(x+h) – valor da variável regionalizada medida na posição x+h;
*N(h) – número de pares de pontos amostrais distanciados de h e segundo a direcção do vector **h**.*

Quer a covariância quer o variograma são medidas médias da correlação entre duas amostras, separadas de um vector ***h***. Admitindo a hipótese de estacionaridade de 2ª ordem da variável, a média do quadrado dos desvios e a média dos produtos são estimadores dos segundos momentos: o variograma e a covariância centrada, de onde se pode deduzir a seguinte relação entre eles (eq. 3.7):

$$\gamma(h) = C(0) - C(h) \qquad \textit{Equação 3.7}$$

Na figura 3.6 apresenta-se o andamento típico das funções variograma e covariância.

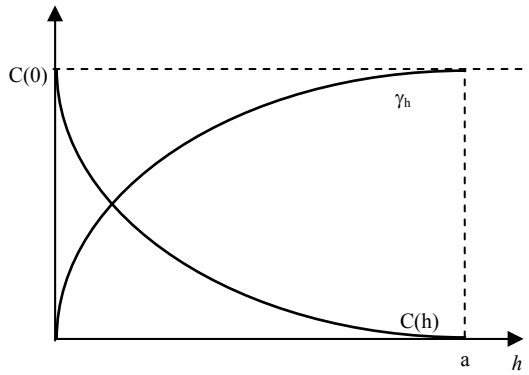


Figura 3.6 – Função variograma e covariância (*in* SOARES, 2000, fig. 3.5 (pp.3.7))

Faz-se notar que para distâncias *h* superiores a *a* deixa de existir correlação entre pares de pontos separados de ***h*.**

Tal como na estatística clássica, em que as funções densidade de probabilidade modelam a distribuição das observações, em geoestatística o variograma experimental é modelado por um variograma teórico. A prática geoestatística de modelação de variogramas experimentais faz-se através de funções matemáticas, capazes de representar a estrutura da VR. Limitam-se a um conjunto restrito de funções definidas positivas e assumem-se válidas para todo o campo em estudo, podendo depender da direcção, sempre que forem aparentes anisotropias estruturais.

Dos quatro modelos-tipo habitualmente mais utilizados na modelação de variogramas experimentais (modelo esférico, exponencial, gaussiano e modelo potência), sendo os mais usuais, na área das Ciências da Terra, o modelo esférico (eq. 3.8) e o modelo exponencial (eq. 3.9). Apresentam um comportamento linear junto à origem e reflectem o comportamento de variáveis estacionárias (*i.e.*, variáveis cuja média espacial se mantém constante ao longo do campo).

Modelo esférico:

$$\gamma(h)=\begin{cases} C_0 + C_1\left[1.5\frac{h}{a} - 0.5\left(\frac{h}{a}\right)^3\right] & se\ h < a \\ C_0 + C_1 & se\ h \geq a \end{cases} \qquad \textit{Equação 3.8}$$

sendo:

C_0, o efeito de pepita – corresponde à ordenada na origem da função variograma; quando diferente de zero reflecte a sobreposição de microestruturas de escala inferior à malha de amostragem e/ou a erros de amostragem;

(C_0+C_1), o patamar – corresponde à variância *a priori* da variável regionalizada, *i.e.*, reflecte a variabilidade própria do fenómeno;

a, a amplitude – distância a partir da qual as amostras se tornam independentes, *i.e.*, deixam de estar correlacionadas, traduzindo, no caso da variável da indicatriz, a dimensão do corpo.

Modelo exponencial $\gamma(h)=C_0+C_1\left[1-e^{-3h/a}\right]$ *Equação 3.9*

Este modelo é também função de dois parâmetros do modelo esférico (amplitude (a) e o patamar (C_0+C_1) sendo, este último, o valor para o qual o variograma tende assimptoticamente. Neste modelo o valor da amplitude a é a distância para a qual o modelo atinge 95% do patamar: $\gamma(h)=0.95C$.

Frequentemente o comportamento do fenómeno apresenta direcções preferenciais de continuidade espacial. Este comportamento é reflectido nos variogramas calculados para diferentes direcções no espaço e designa-se por direcção principal aquela que apresenta maior continuidade espacial, e ortogonal à direcção de menor continuidade. Diz-se que o fenómeno apresenta anisotropia geométrica, ou seja, é um fenómeno anisótropo, com direcções preferenciais de variabilidade.

Variável da indicatriz

A gestão e planeamento de um recurso leva à necessidade do conhecimento, não apenas das suas características médias, mas também do conhecimento das características extremas do recurso, de forma a definir espacialmente morfologia das áreas onde este apresenta valores a partir dos quais será necessário tomar decisões, baseadas em limiares. Assim, pode definir-se uma nova variável – variável indicatriz – que represente a fracção do recurso que permanece

acima de um determinado valor de referência (SOARES, 1989, 2000).

Considerando um sistema binário $A = XUX^C$ (figura 3.7), em que A representa um campo constituído por duas unidades complementares X e X^C, X representa a área de solo contaminada por um poluente acima de determinado valor de referência e X^C o seu complementar.

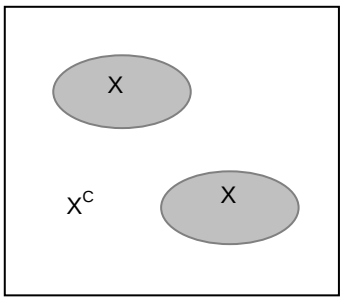


Figura 3.7 – Sistema bifásico: A= XUXC

A partir do conjunto de N amostras espacialmente localizadas em A, define-se em cada ponto x_i uma variável *indicatriz* $I(x_i)$, $i, \ldots N$, da seguinte forma:

$$I(x_i) = \begin{cases} 1 \text{ se } x_i \in X \\ \qquad\qquad com\ \ i = 1, \ldots, N \\ 0 \text{ se } x_i \in X^C \end{cases}$$

$I(x)$ pode ser interpretado como uma variável aleatória localizada em x_i, codificada nos dois estados dicotómicos "0" e "1", de acordo com a probabilidade de pertença a X (ou a X^C).

A esperança de $I(x) - m_I$ (que representa uma medida da proporção do corpo X em A) e a variância (σ_I^2), podem ser definidas pelas seguintes equações (3.10 e 3.11):

$$m_I = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} I(x_i) \qquad \textit{Equação 3.10}$$

$$\sigma_I^2 = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left[I(x_i) - m_I\right]^2 = m_I(1 - m_I) \qquad \textit{Equação 3.11}$$

Sendo $I(x)$ uma variável regionalizada e admitindo estacionaridade de segunda ordem (ou a hipótese intrínseca), a contiguidade espacial de X e X^C em A pode ser medida pela covariância $C_I(h)$ (eq. 3.12) ou variograma da Indicatriz $\gamma_I(h)$ (eq. 3.13).

$$C_I(h) = \frac{1}{N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} [I(x_i).I(x_i + h)] - m_I^2 \qquad \textit{Equação 3.12}$$

$$\gamma_I(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} [I(x_i) - I(x_i + h)]^2 \qquad \textit{Equação 3.13}$$

A razão entre o variograma e a covariância centrada na indicatriz é igual a (eq. 3.14):

$$\gamma_I(h) = m_I.(1 - m_I) - C_I(h) \qquad \textit{Equação 3.14}$$

3.3.2.2. Estimação por krigagem

Designa-se por estimação a avaliação de uma grandeza desconhecida, a partir de um conjunto limitado de informação. Para a estimação de uma variável regionalizada no seu domínio de ocorrência, utiliza-se a metodologia Geoestatística da Krigagem.

Os algoritmos de krigagem cobrem uma família de estimadores estacionários (krigagem simples, krigagem normal ou *ordinary kriging*) e não estacionários (krigagem simples com médias locais, krigagem com modelos de deriva ou krigagem universal e krigagem com deriva externa), os estimadores de corregionalizações (co-krigagem), que se utilizam quando existe, para além da variável a estimar, uma variável secundária com uma densidade de amostragem superior, que pode ser incorporada desde que exista correlação entre as duas variáveis (PEREIRA *et al*, 2000, BATISTA *et al*, 2003), os estimadores de funções de distribuição de probabilidades e os estimadores de variáveis categóricas (krigagem da indicatriz e multifásica) que se utilizam para a estimação da morfologia de corpos em fenómenos espaciais (SOARES, 1989).

Tratam-se de estimadores lineares optimais que tomam em conta a estrutura espacial das variáveis através dos variogramas ou covariâncias espaciais.

Para a estimação da concentração de um poluente no solo pode utilizar-se o método da *Krigagem Normal*. Este método permite a estimação espacial da concentração média do poluente no solo, de forma a dar uma indicação preliminar da dispersão espacial da variável em estudo, todavia, tende a subestimar sistematicamente as classes extremas de concentrações mais elevadas e sobrestima as classes mais baixas.

Para obviar este problema, quando se pretende quantificar a morfologia e volume de uma

"pluma de contaminação" por um determinado poluente, para valores acima de um determinado nível de referência, é necessária a utilização de uma outra abordagem - o formalismo da Krigagem Morfológica ou da Indicatriz (SOARES, 1989, SOARES, 2000).

Krigagem Normal

O estimador linear da krigagem normal é interpretado como uma combinação linear das medições das variável $Z(x_\alpha)$, $\alpha = 1, ..., N$. (eq. 3.15):

$$[Z(x_0)]^* = \sum_{\alpha=1}^{N} \lambda_\alpha Z(x_\alpha) \qquad \textit{Equação 3.15}$$

onde:

x_0 – *localização do ponto onde se pretende estimar a variável;*

λ_α - *ponderador de krigagem para cada amostra* $\alpha = 1, ..., N$.

Cumpre dois critérios em relação ao erro de estimação $\varepsilon(x_0) = [Z(x_0)]^* - Z(x_0)$

1 - o não enviezamento: $E\{\varepsilon(x_0)\} = 0$

2 - a variância de estimação é mínima: $min\ \{var\ \varepsilon(x_0)\} \rightarrow 0\}$

Admitindo que a função aleatória é estacionária: $E\{Z(x_\alpha)\} = E\{Z(x_0)\} = m$; a igualdade $\sum_{\alpha=1}^{N} \lambda_\alpha E\{Z(x_\alpha)\} = E\{Z(x_0)\}$ é assegurada desde que a soma dos ponderadores λ seja unitária: $\sum_{\alpha}^{N} \lambda_\alpha = 1$ (condição de universalidade)

A minimização da variância do erro, sujeita à condição de universalidade conduz a um sistema de N+1 equações chamado de krigagem, que, em notação matricial pode ser descrito da seguinte forma (eq. 3.16):

$$[K] * [\lambda] = [M] \qquad \textit{Equação 3.16}$$

cuja solução:

$$[\lambda] = [K]^{-1} * [M] \qquad \textit{Equação 3.17}$$

sendo:

[K] – a matriz de covariância entre as amostras;

[M] – a matriz de covariância entre as amostras e o ponto a estimar;

[λ] – a matriz dos ponderadores, solução do sistema matricial.

$$[K] = \begin{bmatrix} C(x_1,x_1) & C(x_1,x_2) & \dots & C(x_1,x_N) & 1 \\ C(x_2,x_1) & C(x_2,x_2) & \dots & C(x_2,x_N) & 1 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ C(x_N,x_1) & C(x_N,x_2) & \dots & C(x_N,x_N) & 1 \\ 1 & 1 & \dots & 1 & 0 \end{bmatrix}; [M] = \begin{bmatrix} C(x_1,x_0) \\ C(x_2,x_0) \\ \dots \\ C(x_N,x_0) \\ 1 \end{bmatrix}; [\lambda] = \begin{bmatrix} \lambda_1 \\ \lambda_2 \\ \dots \\ \lambda_N \\ \mu \end{bmatrix}$$

Do segundo membro do sistema de krigagem pode deduzir-se que os ponderadores [λ] do estimador de krigagem têm as seguintes características:

- quanto mais próximas estiverem as amostras do ponto a estimar maior será o seu peso no estimador;
- quanto mais correlacionadas estiverem as amostras entre si (efeito de agrupamento ou redundância), menor será o seu peso individual na construção do estimador.

Krigagem Morfológica

O formalismo da *Krigagem da Indicatriz* consiste na estimação de uma variável dicotómica (variável indicatriz) definida para um determinado valor de corte (ou referência). Permite a caracterização morfológica da concentração de um determinado poluente no solo acima de um valor de referência e, simultaneamente, a identificação das respectivas zonas de incerteza associadas.

Este método respeita a igualdade de proporção entre o corpo existente na área em estudo e a média estimada para a variável Indicatriz, na mesma área. Permite a obtenção de mapas de

probabilidade, ou grau de pertença de uma variável, e as respectivas áreas de incerteza em torno da forma estimada.

O processo de estimação geoestatística da forma de um corpo bifásico pode ser decomposto em duas etapas fundamentais (SOARES, 1989):

- para cada um dos pontos x de uma malha regular em A (v.g. figura 3.7), estimação da probabilidade de pertença à fase X, (mapa de probabilidades locais de $x \in X$ em A;
- transformação do mapa de probabilidades locais num mapa binário no qual são reproduzidas as formas X e X^C (v.g. figura 3.7), por forma a garantir a estacionaridade da média estimada.

Com base num valor de referência z a variável $I_z(x_0)$ pode ser tida como a probabilidade de o valor $Z(x_0)$ ser inferior a um valor z, em qualquer ponto x_0 de A.

$$I_z(x_0) = \text{prob}\ \{Z(x_0) < z\}$$

Assim, para cada ponto x_0 de uma malha regular pertencente a A, a probabilidade de x_0 pertencer a X pode ser estimada à custa de uma combinação linear dos valores $I_z(x_\alpha)$, $\alpha = 1$ a N, amostras vizinhas a x_0, da seguinte forma (eq. 3.18):

$$\left[I_z(x_0)\right]^* = \sum_{\alpha=1}^{N} \lambda_\alpha(z) I_z(x_\alpha) \qquad \textit{Equação 3.18}$$

que, tal como no caso da krigagem normal, este estimador verifica as seguintes condições:

(i) Erro médio de estimação nulos: $E\{I(x)\} = E\{[I(x)]^*\}$

(ii) Variância de estimação mínima: $min\{E\{[I(x) - I(x)^*]^2\}\}$

Os ponderadores de krigagem são obtidos através da resolução do seguinte sistema de equações:

$$\begin{cases} \sum \lambda_\alpha C_I(x_\alpha, x_\beta) + \mu = C_I(x_i, x_\alpha) \\ \sum_\alpha \lambda_\alpha = 1 \end{cases} \qquad \textit{Equação 3.19}$$

Sendo a covariância $C_I(h)$ uma medida da contiguidade média da morfologia do conjunto

bifásico X e X^C.

Após a estimação do mapa de probabilidade $I(x_i)$ para todos os pontos $x_i \in A$, o segundo passo é a transformação do mapa de valores de probabilidade estimado num mapa binário, cumprindo com os seguinte 2 objectivos:

- que o corpo X seja formado pelos pontos com maior probabilidade de pertença a X e que o corpo X^C seja formado pelos pontos com menor probabilidade de pertença a X;
- que os corpos estimados X e X^C respeitem a mesma medida de proporção de $(X)^*$ e $(X^C)^*$ em A.

A resolução do sistema de krigagem aplicado à variável indicatriz dá-nos, através da média global dos valores estimados, a proporção do corpo X em A. Pretende-se que a área estimada de X em A no mapa binário seja igual à área relativa estimada X^* em A no mapa de probabilidades.

O melhor estimador da proporção de X em A (estimador da média dos valores de A), é obtido pela média dos valores krigados (eq. 3.20):

$$\begin{cases} [X]^* = \frac{1}{M}\sum_{i=1}^{M}[I(x_i)]^* \\ [X^C]^* = 1 - [X]^* = \frac{1}{M}\sum_{i=1}^{M}[1 - I(x_i)^*] \end{cases} \qquad \textit{Equação 3.20}$$

onde M é o número total de pontos estimados.

O segundo passo para a criação da forma do corpo estimado consiste, então, na obtenção de um corpo X formado pelos valores x_α, α=1 a M pontos estimados, com maior probabilidade estimada de pertença a X ($[I(x_\alpha)]^*$),até que o seu número perfaça o valor estimado da proporção de X em A ($[X]^*$). Como tal, no processo de binarização os valores de probabilidades estimados são ordenados por ordem decrescente, sendo X_k formado pelos P primeiros valores tal que $P/M=[X^*]$, para M o número total de pontos estimados em A.

Zonas de incerteza morfológica

Tal como já foi referido anteriormente, uma das grandes vantagens do formalismo da krigagem morfológica é a de permitir a identificação das zonas de incerteza espacial com base na forma de um corpo e respectiva variabilidade morfológica local.

De facto, a informação fornecida pela variância de krigagem pode ser utilizada para aferir ou quantificar o erro associado à estimação. No entanto, esta medida de incerteza em torno do valor estimado apenas reflecte a geometria da malha de amostragem e a distância estrutural ao ponto a estimar, independentemente dos valores efectivos dos dados amostrais e da sua variabilidade. Este facto pode levar a situações de erro tais como, por exemplo, a classificação de um ponto estimado como pertencendo a uma zona de incerteza, apenas por ter uma variância elevada e no entanto esse ponto possuir uma probabilidade de pertença ao corpo bem definida (0 ou 1).

As zonas de incerteza morfológica correspondem ao conjunto de pontos na fronteira do corpo estimado, cujos valores têm maior probabilidade de estar mal classificados em X ou em X^C, do que outros, espacialmente mais afastados (SOARES, 2000).

Assim, considerando o corpo X constituído pelos P valores do vector ordenado de probabilidade de pertença a X ($I(X_i)^*$, i=1, ..., P), o conjunto de valores em torno do valor de corte $I(X_P)^*$ do vector ordenado tem uma maior probabilidade de ser mal classificado em X ou em X^C e corresponde no espaço a uma zona de incerteza em torno da forma de X e de X^C, e proporcional a cada um dos corpos (X e X^C).

3.3.3.Análise multivariada de dados

3.3.3.1. Introdução

A estatística multivariada inclui, quer métodos descritivos da(s) população(ões) ou amostra(s) em estudo (métodos de análise de dados, tais como a análise factorial de componentes principais, de correspondências e a análise de *clusters*), quer métodos de inferência que permitem a generalização dos resultados amostrais, para determinado grau de risco ou incerteza (baseados na distribuição normal multivariada tais como: os testes de hipóteses multivariados, a análise de variância multivariada, os modelos de regressão múltipla, etc...), (REIS, 1997).

Os métodos descritivos da estatística multivariada incluem-se na chamada análise de dados (AD), que engloba um conjunto de técnicas e métodos de tratamento estatístico que permitem a análise simultânea de conjuntos múltiplos de variáveis aleatórias e que têm por objectivo geral a descrição estatística das relações entre as propriedades e os indivíduos de uma população, reduzindo a dimensionalidade do conjuntos de dados inicial, com uma perda mínima de informação, de forma a:

- obter uma representação que facilite a sua interpretação:
- evidenciar estruturas e agrupamentos característicos;
- agrupar, classificar, resumir e descrever o conjunto de dados, com um mínimo de perda de informação e um máximo de explicação.

Estes métodos, desenvolvidos no início do século XX para servir a área da psicologia quantitativa, possuem actualmente múltiplos domínios de aplicação, dos quais se referem, na área das Ciências da Terra, a tipologia de recursos metálicos e não metálicos (SOUSA, 1989; JIMENEZ-ESPINOSA *et al* 1993; REIS *et al* 2004; PEREIRA, 1983; PEREIRA *et al*, 1992, 1994; BRITO *et al*, 1992; ALBUQUERQUE *et al*, 1993), dos petróleos (GUTERRES, 1993), no domínio da geotecnia (BRITO *et al*, 1997, 1998), do ambiente (FIGUEIRA *et al* 2002; BRITO *et al*, 2003) e, com especial ênfase, na classificação de imagens digitais (BARATA, 1993; BARATA *et al*, 1997), ocupando também posição de destaque na área da gestão empresarial (DOYLE & SAUNDERS, ZAJAC & SHORTEL *in* REIS, 1997).

3.3.3.2. Análise em componentes principais

Quando se pretende descrever e sintetizar a informação contida numa matriz de dados quantitativos, de *n* indivíduos (ou amostras) por *p* propriedades (ou variáveis) o método mais adequado da análise multivariada de dados é a análise em componentes principais (ACP). Este método, permite a representação gráfica de um conjunto multidimensional de dados (*n* indivíduos num espaço R^p), através da sua projecção num novo sistema de eixos ortogonais, que passam pelo centro de gravidade da nuvem de pontos e tal que seja máxima a inércia a explicar por cada eixo a extrair sucessivamente.

Em síntese, a ACP permite identificar as similitudes e dissemelhanças do conjunto original dos dados através da projecção gráfica, simultânea, dos indivíduos e das propriedades num mesmo plano factorial.

Considere-se uma matriz de dados *X*, de dimensão *nxp* onde *n* é o número de linhas ou indivíduos e *p* número de colunas ou propriedades, medidas em cada observação *n*.

A matriz *X* corresponde a uma nuvem de *n* pontos, cada um deles de coordenadas x_{ij} (j=1 ... p). Cada linha da matriz $X_{(nxp)}$ é tida como o vector das coordenadas dos indivíduos no espaço das propriedades R^p e cada coluna como o vector das coordenadas das propriedades no espaço dos indivíduos R^n.

A recta (ou novo eixo) que melhor se ajusta à nuvem será aquela cuja soma dos quadrados das projecções dos *n* pontos é mínima.

Seja então $\boldsymbol{u_1}$ o vector unitário (px1) que dá a direcção da recta em R^p. O produto interno de cada linha da matriz *X* (vector posição do ponto *i*) com $\boldsymbol{u_1}$ dá a projecção desse ponto em $\boldsymbol{u_1}$. O vector $X\boldsymbol{u_1}$ é a matriz coluna (nx1) das *n* projecções sobre $\boldsymbol{u_1}$.

A soma dos quadrados das projecções é dada por (com **'** – matriz transposta):

$$(X\,\boldsymbol{u_1})'(X\,\boldsymbol{u_1}) = \boldsymbol{u_1}'\,X'\,X\,\boldsymbol{u_1} \qquad \textit{Equação 3.21}$$

que é um escalar que representa a inércia relativa ao novo eixo com direcção $\boldsymbol{u_1}$.

Pretende-se então determinar $\boldsymbol{u_1}$ que pode ser calculado pela maximização da eq. 3.1, sob o constrangimento de $\boldsymbol{u_1}'.\boldsymbol{u_1} = 1$, aplicando o método dos multiplicadores de *Lagrange*.

Após desenvolvimento da Lagrangiana, a equação que dá $\boldsymbol{u_1}$ é então:

$$\lambda_1 = \boldsymbol{u_1}'\,X'\,X\,\boldsymbol{u_1} \qquad \textit{Equação 3.22}$$

A solução encontrada corresponde ao maior valor próprio (λ_1) da matriz $X'X$, com vector próprio $\boldsymbol{u}_1$, e que representa o primeiro eixo componente principal (ou CP_1) (eq. 3.2):

Seguidamente, para o segundo eixo componente principal (CP2), procura-se o vector $\boldsymbol{u_2}$, ortogonal com $\boldsymbol{u_1}$ e unitário, tal que maximize a forma quadrática $\boldsymbol{u}_2'X'\,X\,\boldsymbol{u}_2$. Também a segunda componente principal CP2, será encontrada a partir de $\boldsymbol{u_2}$, o vector próprio associado ao segundo valor próprio mais elevado (λ_2).

Generalizando, a *j*-ésima componente principal será encontrada a partir do vector próprio associado ao *j*-ésimo valor próprio da matriz de variância e covariância e assegurando sempre a restrição de normalidade entre os *j*-ésimos vectores próprios.

Podem então escrever-se os valores próprios extraídos à matriz inicial dos dados da seguinte forma:

$$\lambda_\alpha = \boldsymbol{u}_\alpha' X' X \boldsymbol{u}_\alpha \qquad \textit{Equação 3.23}$$

sendo α, a ordem do valor próprio ou dos p eixos componentes principais ($\alpha = 1 \ldots p$; se não existirem vectores linearmente dependentes)

Fica assim resolvido o problema no domínio R^p: a nuvem de n pontos pode ser substituída pelo conjunto dos α vectores próprios da matriz $X'X$, que são as direcções dos eixos principais de maior variância da nuvem.

Igualmente o mesmo problema pode ser formulado para R^n:

- cada coluna da matriz $X_{(nxp)}$ é um vector em R^n;
- a matriz é formada por uma nuvem de p pontos de coordenadas x_{ij} ($i = 1 \ldots n$);
- procura-se um vector unitário $\boldsymbol{v}$ (nx1) tal que a soma dos quadrados das projecções das colunas de X sobre ele seja máxima:

  $X'\boldsymbol{v}$ é a matriz coluna (px1) dessas projecções

  A forma quadrática a maximizar é: $'(X'\boldsymbol{v}).(X'\boldsymbol{v}) = \boldsymbol{v}'X X'\boldsymbol{v}$

  Os vectores $\boldsymbol{v}_\alpha$ serão os vectores próprios da matriz XX'

Multiplicando a equação 3.3 por X teremos então:

$$X X'(\mathrm{X}\boldsymbol{u}_\alpha) = \lambda_\alpha (X\boldsymbol{u}_\alpha) \qquad \textit{Equação 3.24}$$

Sendo então λ_α também valor próprio de XX' e $X\boldsymbol{u}_\alpha$ o vector próprio correspondente. Assim, deduz-se que, o vector próprio unitário correspondente à matriz XX' é dado por:

$$v_\alpha = \frac{X u_\alpha}{\sqrt{\lambda_\alpha}} \qquad \textit{Equação 3.25}$$

e, simetricamente:

$$u_\alpha = \frac{X' v_\alpha}{\sqrt{\lambda_\alpha}} \qquad \textit{Equação 3.26}$$

o que significa que só é necessário diagonalizar uma das matrizes ($X'X$ ou XX') visto que os valores próprios são os mesmos e os vectores próprios se deduzem de 3.5 ou 3.6.

A variância da nuvem inicial dos dados é dada pela soma dos elementos diagonais de $X'X$ ou XX', ou seja, a variância da nuvem é igual à soma total dos valores próprios ($\sum_{\alpha} \lambda_{\alpha}$), o que significa que, se um conjunto pequeno de valores próprios q explicar a maior parte da variância da nuvem, então é possível representar os dados de partida num espaço de pequena dimensão q e obter assim uma visualização da estrutura dominante da nuvem.

Pode assim concluir-se que:

- os novos eixos componentes principais (CP) reflectem correctamente a proporção de variância explicada pelos dados correspondentes;
- os vectores próprios podem ser interpretados como os pesos das variáveis iniciais nos factores respectivos (vectores de *loadings*) e, simultaneamente, os seus elementos medem as correlações entre as CP e as propriedades (ou variáveis) originais;
- a soma do quadrado dos pesos das variáveis para cada factor (soma em coluna) dá-nos o valor próprio da componente, ou seja, a percentagem de explicação do eixo CP;
- a soma do quadrado dos pesos dos factores, para cada variável (soma em linha) dá-nos a proporção da variância de cada variável explicada pelas CP retidas, e será igual a 1 se forem consideradas todas as CP.

4. CASO DE ESTUDO

4.CASO DE ESTUDO

4.1. *Introdução*

A área de estudo situa-se na zona industrial do Barreiro, freguesia do Lavradio, concelho do Barreiro, em terrenos adjacentes ao estuário do Rio Tejo. Ocupa uma extensão de cerca de 30ha e está inserida nos terrenos do Parque Empresarial do Barreiro que, devido ao rápido crescimento urbano no concelho, é objecto de requalificação ambiental no âmbito do projecto MASTERPLAN. Na figura 4.1 apresenta-se a localização da área em estudo - denominada por Zona 1.

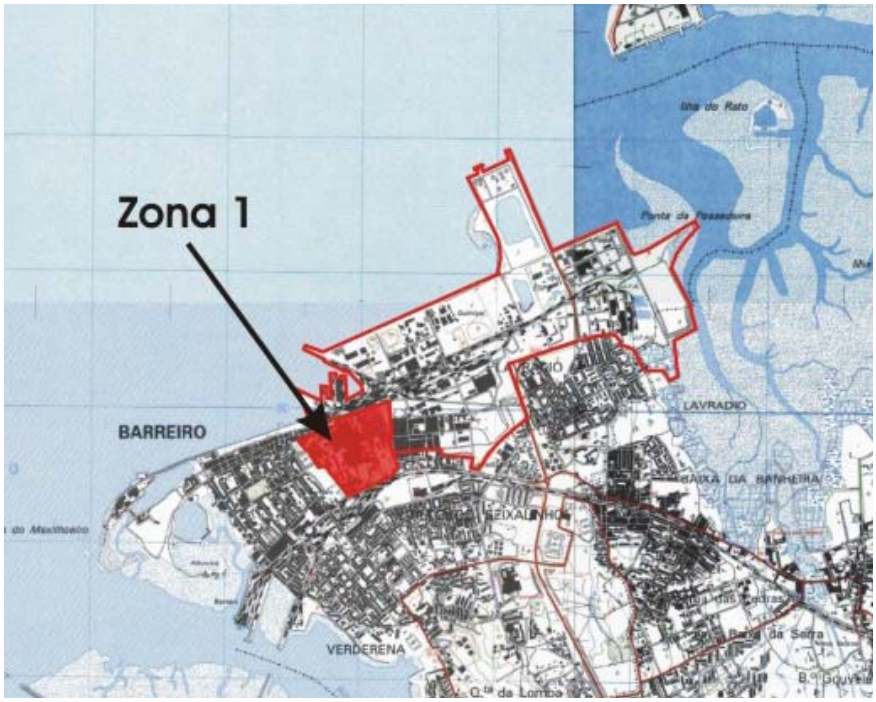


Figura 4.1 – Localização da Zona 1 do Parque Empresarial do Barreiro

Durante cerca de um século a área em estudo foi palco de diversas actividades industriais no ramo da indústria química, nomeadamente: o tratamento de minérios de sulfuretos de cobre, a indústria de produção de adubos e outros, tais como, a produção de ácido sulfúrico, clorídrico e fosfórico, metalurgias do cobre, ouro e prata; que geraram um passivo ambiental significativo agravado pela produção e deposição, não controlada, de grandes quantidades de resíduos de pirite e outros produtos químicos, em terrenos arenosos permeáveis, susceptíveis de provocar a contaminação do substrato subjacente.

4.2. *Avaliação da contaminação dos terrenos*

Neste capítulo apresenta-se a aplicação da metodologia definida para uma situação real da contaminação de terrenos derivada de actividade para a industria química.

4.2.1.Fase de Investigação Preliminar

A fase preliminar de investigação englobou as seguintes tarefas: recolha de dados históricos (histórico da actividade e processos industriais) e a consulta de relatórios técnicos; a avaliação das características geológicas, geotécnicas, morfológicas e hidrogeológicas do terreno; o reconhecimento e levantamento *in situ* de dados semi-quantitativos, de forma a avaliar a tipologia e extensão da área afectada pela contaminação.

Teve por principais objectivos:

i) a identificação da tipologia dos elementos químicos expectáveis e respectivas zonas de ocorrência, através da interpretação e integração do histórico de actividades, com recurso a ferramentas de análise espacial (modelos dos sistemas de informação geográfica);
ii) a caracterização da distribuição espacial, estrutura e comportamento das propriedades medidas no terreno, com recurso a ferramentas da estatística multivariada e da geoestatística;
iii) a delineação do modelo conceptual de contaminação,
iv) a definição do plano de prospecção directa a realizar na fase de investigação exploratória.

4.2.1.1. Histórico de actividades

As actividades potencialmente contaminantes do solo e das águas subterrâneas são aquelas onde ocorrem o manejo de substâncias, cujas características físico-químicas, biológicas e toxicológicas podem ocasionar danos aos bens a proteger. De forma a estimar a tipologia dos principais elementos poluentes na área em estudo foi feito o levantamento das principais actividades decorrentes desde o início de laboração do complexo industrial, com base em informação de relatórios e registos antigos sobre o local. Na Tabela 4.1 apresenta-se uma listagem das principais actividades, produtos fabricados, matérias-primas e resíduos gerados durante o período de 1917 a 1988, segundo MOTA & GÓIS, (2003).

Tabela 4.1 – Actividades, produtos, matérias-primas e resíduos gerados (MOTA & GOIS, 2003)

Fábrica	Produtos fabricados	Principais matérias-primas	Sub-produtos/ Resíduos gerados
Ácido sulfúrico de câmaras de chumbo	Ácido sulfúrico	Pirites, nitrato de sódio	Cinzas de pirite, poeiras de electrofiltros, sulfato de chumbo
Ácido sulfúrico de contacto	Ácido sulfúrico	Pirites	Cinzas de pirite, poeiras de electrofiltros, catalizador usado de V_2O_5
Superfosfatos	Superfosfatos	Fosforite, ácido sulfúrico	
Ácido fosfórico	Ácido fosfórico	Fosforite, ácido sulfúrico	Fosfogesso
Granulação	Adubos granulados	Amoníaco, sulfato de amónio, nitrato de amónio (solução), ureia, superfosfatos, ácido fosfórico, fosforite, cloreto e sulfato de potássio	
Adubos orgânicos	Adubos orgânicos	Bagaço de azeitona	
Recuperação do cobre/ cloruração	Cimento de cobre	Cinzas de pirite, sal marinho	Cinzas de pirite
Sulfato de cobre	Sulfato de cobre	Cimento de cobre, granalha de cobre, ácido sulfúrico	
Metalurgia do cobre	Granalha de cobre, lingotes de cobre (ânodos)	Mates pobres, minérios de cobre, coque, sucata de cobre	Escórias
Electrólise do cobre	Cobre electrolítico	Lingotes de cobre (ânodos)	Lamas da electrólise do cobre
Metalurgia e electrólise do chumbo	Chumbo electrolítico	Lamas de chumbo, poeiras de electrofiltros	Lamas da electrólise do chumbo
Metalurgia e electrólise do ouro e prata	Ouro e prata electrolíticos	Lamas da electrólise do cobre	
Ácido clorídrico e sulfato de sódio	Ácido clorídrico, sulfato de sódio	Sal marinho, ácido sulfúrico	
Silicato de sódio	Silicato de sódio	Areia, carbonato de sódio	
Fosfato dicálcico	Fosfato dicálcico	Fosforite, ácido clorídrico	
Refinação de azeites	Azeite refinado	Azeite cru	

Mencionam-se ainda outro tipo de actividades associadas aos processos industriais fabris, tais como um laboratório químico e várias oficinas. Assinala-se também o tratamento de resíduos contendo cianetos.

Apesar da multiplicidade de actividades desenvolvidas e respectivos produtos produzidos, muitos destes processos desenvolveram-se em cadeia, o que levou a que os subprodutos produzidos por uma unidade fabril fossem utilizados como matéria-prima noutra actividade. Da análise da tabela 4.1 constata-se assim que os principais produtos potenciais fontes de

contaminação se resumem a três tipos: as pirites, as fosforites e as matérias primas do cobre.

Nos últimos anos, assistiu-se ao progressivo abandono, desactivação e demolição de muitas das instalações fabris, com relevo para as instalações da ADP (em 2001), e à ocupação de alguns dos edifícios por parte de actividades associadas à construção civil, limpezas químicas industriais e actividade de tipografias. Actualmente mantém-se ainda em laboração a fábrica de fosfato dicálcico, oficinas, laboratório para tratamento e armazenamento de resíduos, armazéns e outros, tal como se ilustra na figura 4.2, em que se apresenta a situação de referência, no ano de 2003

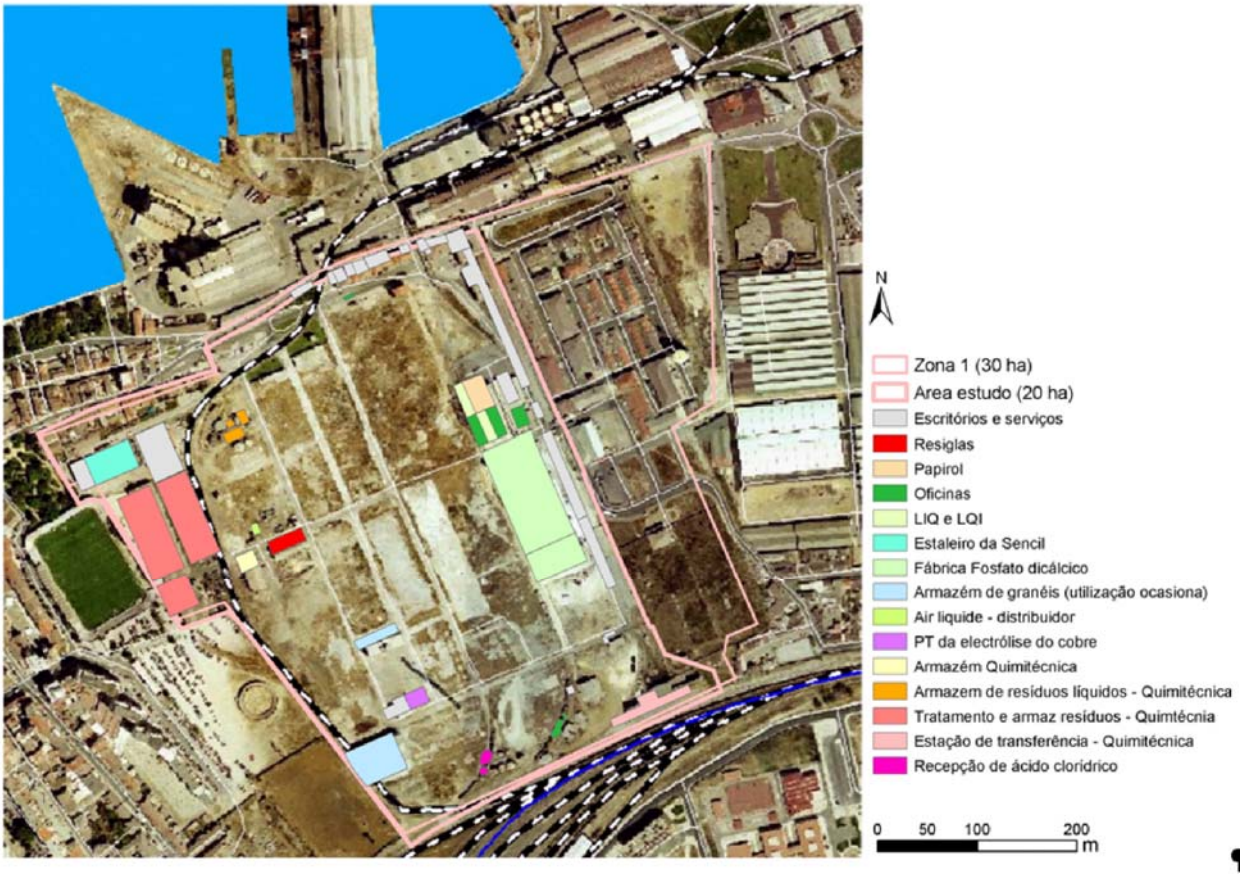


Figura 4.2 – Zona 1 - Situação de referência em 2003

Tipologia dos potenciais contaminantes

O facto de se terem desenvolvido predominantemente actividades de natureza químico-metalúrgica e de química inorgânica permite sugerir que os principais contaminantes na área serão, principalmente, metais e compostos inorgânicos, no entanto, consideraram-se ainda os hidrocarbonetos pesados e seus derivados na medida em que estas substâncias foram utilizadas como fonte de energia, podendo ter ocorrido derrames durante o seu

manuseamento.

Tal como foi referido no ponto anterior, existem na área três tipos principais de matérias primas potenciais fontes de contaminação, são elas: as pirites, as fosforites e os minérios de cobre. De forma a identificar a tipologia dos elementos químicos expectáveis nos solos e nas águas subterrâneas, quer por deposição temporária ou definitiva das matérias-primas e subprodutos gerados nos processo fabris, apresenta-se nas tabelas 4.2, 4.3 e 4.4, a composição química média das referidas matérias-primas identificadas (*in* MOTA & GÓIS, 2003).

Tabela 4.2 - Composição química média das Pirites

Componente	Teor (%)	Componente	Teor (mg/kg)
S	47.0	Sb	840
Fe	42.0	Co	220
Cu	1.15	Ni	23
Zn	3.2	Cd	60
Pb	1.3	Ag	39
As	0.5	Au	0.8
SiO_2	2.5	Hg	120
MgO	0.08	Se	22
CaO	0.04	Te	0.35
Al_2O_3	0.4		

Tabela 4.3 – Composição química média das Fosforites

Componente	Teor (%)	Componente	Teor (%)
P_2O_5 total	29-31	Fe_2O_3	0.1-0.3
CaO	47-51	Al_2O_3	0.31-0.6
SO_3	1-3	Cd	4.7-15 (ppm)
F	3.5-3.8		

Tabela 4.4 - Composição química média dos minérios de Cobre[1]

Componente	Teor	Componente	Teor (ppm)
Cu	20 – 37%	Te	< 100
Fe	> 22%	Bi	< 300
S	> 25%	Cd	< 100
Zn	< 1%	Hg	< 20
Pb	< 1%	Cl	< 250
Ni	< 1000 ppm	F	< 350
Co	< 1400 ppm	Au	< 30
As	< 1200 ppm	Ag	< 300
Sb	< 1000 ppm	Cr	NQ[2]
Sn	< 1500 ppm	Be	NQ[2]
Se	< 350 ppm	Mg	NQ[2]

[1] Composição típica de um concentrado de cobre - [2] NQ – Teor não quantificado

Faz-se realçar que a eventual contaminação dos solos e das águas poderá ter ocorrido por via de descargas directas no solo de efluentes líquidos, de natureza ácida ou básica, contendo muitos dos elemento e substâncias químicas que constituem as matérias primas de base.

Como síntese do levantamento realizado, apresenta-se, na Tabela 4.5 uma listagem dos principais parâmetros e elementos poluentes expectáveis a considerar na área de estudo.

Tabela 4.5 – Parâmetros e elementos poluentes expectáveis

pH	Sb	As	Se	Cd	Cr total
Cr VI	Co	Cu	CN^-	Pb	Hg
Ni	Be	Ag	V	Zn	Cl^-
$NO3^-$	Na	Hidrocarbonetos pesados			PCB's

4.2.1.2. Informação Geológica e Hidrogeológica

Em termos resumidos pode dizer-se que a área de estudo é caracterizada por formações arenosas do Pliocénico, essencialmente constituídas por areias de grés argilosos e de argilas, cuja espessura pode atingir mais de 50m, segundo ZBYSZEWSKI, (1963). De acordo com cartografia recente, inédita, produzida no âmbito de projecto de revisão da carta geológica da Área Metropolitana de Lisboa [COSTA, C. (coord.), 2002-2005b] esta unidade integra-se na designada Formação de Santa Marta, pertencente ao Pliocénico.

Em termos hidrogeológicos, os terrenos são constituídos por um aquífero livre, superficial, que apresenta níveis hidrostáticos entre os 2 e 7m de profundidade. A posição superficial do nível hidrostático e as características arenosas dos terrenos potenciam a percolação e dispersão de potenciais substâncias poluentes existentes à superfície.

4.2.1.3. Identificação de *hot spots* e extensão da contaminação

A identificação das zonas potenciais de contaminação (*hot spots*) foi realizada com base no reconhecimento de campo e através dos resultados obtidos em campanhas de prospecção geofísica e medições realizadas *in situ* com equipamentos expeditos de varrimento para a detecção de metais pesados e COV's.

Para o levantamento da informação *in situ* foi necessária, a realização do levantamento topográfico actual dos terrenos, à escala 1/500 e a preparação dos terrenos, de forma a facilitar a boa execução dos trabalhos de prospecção a realizar, nomeadamente:

- a despistagem de metais pesados
- a despistagem de COV's
- campanhas de prospecção geofísica
    - prospecção georadar
    - resistividade eléctrica
    - prospecção electromagnética

Levantamento topográfico e preparação do terreno

Em termos sumários pode dizer-se que os terrenos ocupam uma extensão de cerca de 30ha, dos quais 20ha correspondem à área de estudo (10ha são zona urbana). Apresentam pendente suave, com variação de cotas total de 4.54m, com os valores máximo e mínimo entre os 7.53m e os 2.99m. A área tem vias de acesso em sentidos longitudinal e transversal, em terra batida ou asfalto betuminoso. As zonas circundadas às vias de acesso apresentam vegetação de herbáceas, diversos entulhos e pavimentos de antigos armazéns, já demolidos.

Nas figuras 4.3 a 4.5, apresentam-se vistas gerais da área, onde se podem observar os vários tipos de cobertura do terreno: áreas com cobertura vegetal densa e zonas pavimentadas.

Com vista a proporcionar as condições necessárias à correcta realização dos trabalhos de campo, nomeadamente, as campanhas de prospecção geofísica, procedeu-se à desmatação dos terrenos interessados pelo estudo. Com a ajuda de uma bússola e fita métrica foram marcados no terreno os perfis para a prospecção geofísica de resistividade eléctrica e de prospecção electromagnética. Ao todo foram traçados 19 perfis (dos quais 7 perfis longitudinais e 12 perfis transversais).



Figura 4.3 – Aspecto do tipo de vegetação



Figura 4.4 – Aspecto do tipo de pavimentos



Figura 4.5 – Preparação do terreno para a campanha de resistividade eléctrica

A desmatação foi realizada ao longo dos perfis, em troços com cerca de 1.5m de largura.

Campanha de Geofísica

Os trabalhos de prospecção geofísica tiveram como principais objectivos:

- Fornecer informação sobre a localização de infra-estruturas enterradas existentes nas zonas alvo de prospecção;
- Delimitar, com as limitações inerentes ao meio e aos métodos, as zonas de condutividade eléctrica mais elevada (comparadas com o *background* existente) na medida em que estas traduzem a concentração de metais e sais dissolvidos no meio

saturado;

- Obter informação da distribuição da variação da condutividade em profundidade de forma a obter uma "imagem" da profundidade atingida pelos elementos metálicos dissolvidos do meio.

Assim, foram realizadas as seguintes campanhas de investigação *in situ*:

- campanha de georadar – com a realização de 6 conjuntos (ou "blocos") de perfis, em cinco zonas distintas para detecção de estruturas enterradas;
- campanha de resistividade eléctrica, com a realização de 10 perfis espaçados de 50 em 50m para detecção da concentrações anómalas de sais dissolvidos e metais na matriz do terrenos e 2 perfis complementares para prospecção de cavidades e infra-estruturas enterradas;
- prospecção electromagnética do tipo EM31 - com a realização de 19 perfis ao longo do terreno (7 longitudinais e 12 transversais) para detecção da concentrações anómalas de sais e metais na zona saturada dos terrenos.

Campanha de Georadar

Para a identificação de estruturas antigas, não cartografadas, enterradas no solo (condutas, canalizações, etc.) foi utilizado o método de prospecção georadar.

Foi utilizado o equipamento RAMAC - GPR com antena de 500 MHz de frequência central, que permitiu detecção de infra-estruturas dos níveis superficiais de terreno até cerca de 2m de profundidade. Foram realizados um total de 6 "blocos" de prospecção georadar, localizados em 5 zonas distintas da área de investigação, onde se suspeitava da existência de estruturas enterradas, não cartografadas. Nas figuras 4.6 a 4.9 apresenta-se, a título ilustrativo, o equipamento utilizado para a colheita de dados georadar e as áreas onde foram realizadas as leituras georadar (Zonas A e A2; Zona B; Zona C; Zona D e Zona E).



Figura 4.6 – Aspecto do equipamento RAMAC-GPR

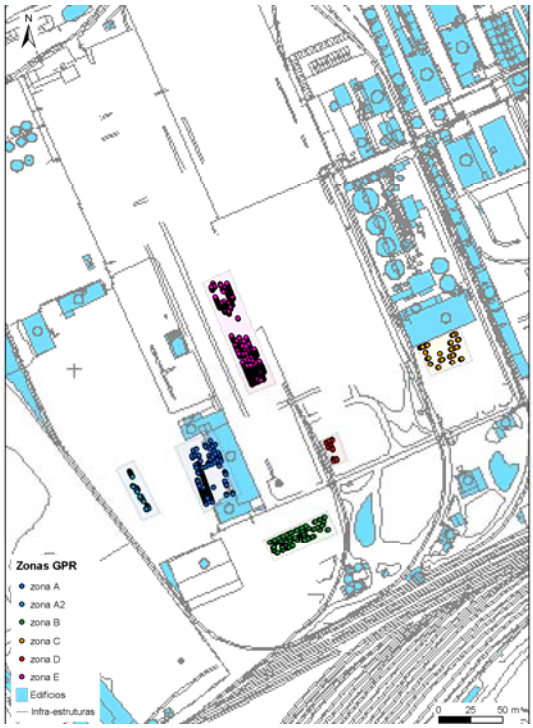


Figura 4.7 – Localização dos perfis georadar

A interpretação dos dados obtidos apresenta-se, a titulo ilustrativo, nas figuras 4.8 e 4.9.

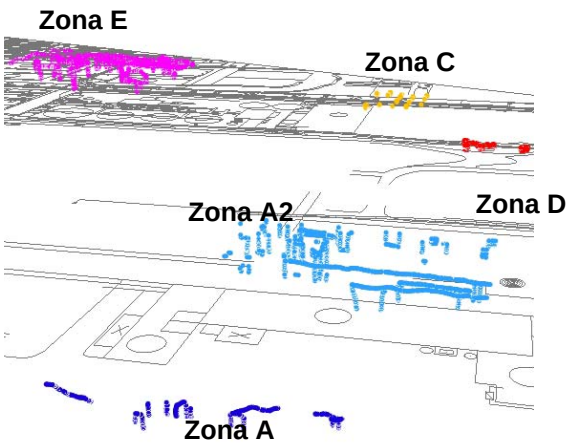


Figura 4.8 – Resultados do georadar - zonas A, A2, C, D e E

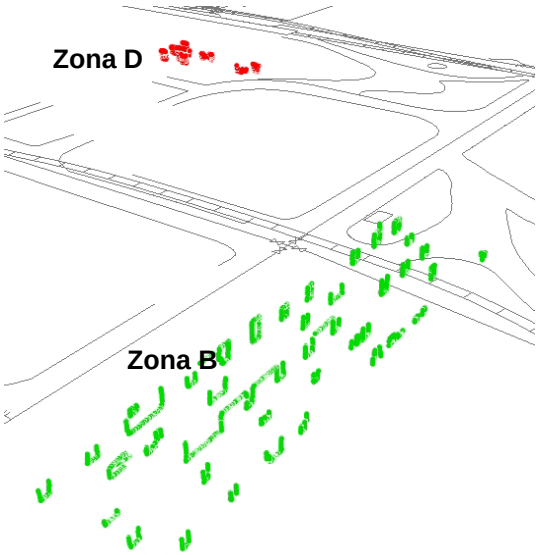


Figura 4.9 – Resultados do georadar - zonas B e D

A fase de processamento e interpretação dos dados obtidos permitiu tecer as seguintes

considerações:

- A penetração do sinal é reduzida devido á elevada condutividade do subsolo;
- As estruturas encontradas poderão corresponder ao topo ou à base de estruturas/condutas, provavelmente de betão armado e encontram-se a profundidades de cerca de 1m.

Apesar da penetração reduzida, as observações *in situ* permitiram verificar que, tanto as condutas metálicas como as valas de drenagem, se encontram a uma profundidade compreendida, desde a superfície (tapadas com lajes de betão) até cerca de 1.3m de profundidade.

Campanha geofísica de Resistividade Eléctrica

Para a identificação das potenciais plumas de contaminação e da base do aterro, foi realizada uma campanha de prospecção geofísica por resistividade eléctrica, de forma a cobrir uma área aproximada de 20ha (área de estudo) até uma profundidade de investigação de cerca de 13.5m. O equipamento utilizado foi um resistivímetro SYSCAL R1 PLUS da IRIS INSTRUMENTS com 48 canais automáticos.

Foram realizados 12 perfis de resistividade eléctrica, dos quais dez transversais ao terreno, com cerca de 235m de comprimento médio e um espaçamento médio de cerca de 50m. Em cada um destes perfis foram colocados 48 eléctrodos de 5 em 5m. Nos locais onde o terreno se encontrava pavimentado foi necessário recorrer a equipamento de perfuração para a introdução dos eléctrodos no solo. Adicionalmente foram realizados mais 2 perfis de resistividade eléctrica, com cerca de 50m de comprimento e 24 eléctrodos colocados de 2 em 2m ao longo do perfil, que atingem uma profundidade de cerca de 5.4m.

Os valores de resistividade eléctrica obtidos foram convertidos em condutividade eléctrica, de forma a comparar com os perfis obtidos com os resultados da campanha de prospecção electromagnética (EM31).

Nas Figura 4.10 e 4.11 apresenta-se a localização espacial dos perfis de resistividade eléctrica realizados e os resultados obtidos, após processamento e conversão para valores de condutividade eléctrica ($*10^{-3}$S/m), respectivamente. Note-se que a profundidade de prospecção dos perfis varia dos 0m aos 13.5m.

Nas figuras 4.12 e 4.13 apresenta-se o equipamento utilizado e o processo de cravação dos eléctrodos no terreno, respectivamente.

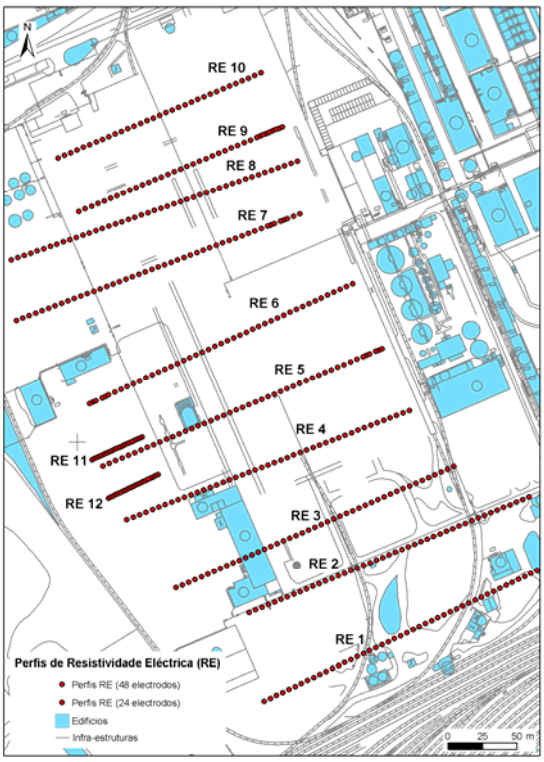


Figura 4.10 – Localização espacial dos 12 perfis de resistividade eléctrica (RE)

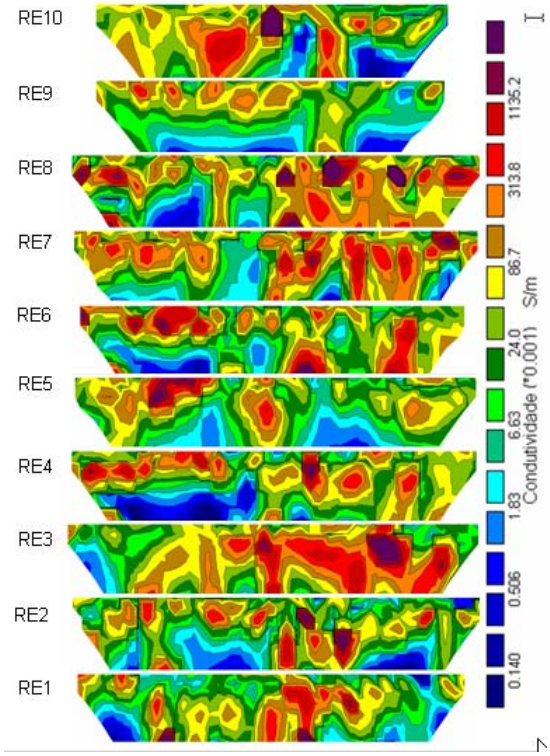


Figura 4.11 – Perfis de condutividade eléctrica



Figura 4.12 – Ilustração do resistivímetro utilizado na campanha de prospecção eléctrica



Figura 4.13 – Cravação do eléctrodo no terreno

Pela análise dos dados obtidos e ilustrados na figura 4.11, podem tecer-se as seguintes considerações quanto às características gerais da área em estudo:

- A área apresenta grande variabilidade espacial quanto às propriedades eléctricas do terreno;

- os valores de condutividade eléctrica calculados apresentam grandes contrastes, variam entre os 0.14 $x10^{-3}$S/m e os 1.2S/m, o que leva a concluir que nas zonas onde os valores são mais elevados o terreno possui substâncias e/ou materiais com propriedades eléctricas acentuadas;
- dos 0 aos 3m de profundidade a variação de valores de condutividade eléctrica está relacionada com as infra-estruturas existentes (visíveis na superfície);
- os valores muito elevados de condutividade deverão estar associados à ocorrência de elevadas concentrações de sais dissolvidos e metais;
- as anomalias de baixa condutividade (0.1 a 1.6mS/m) nos níveis mais superficiais poderão estar relacionadas com: materiais de aterro que, devido à porosidade elevada, dificultam a passagem de corrente eléctrica; infra-estruturas (caves, fundações, etc.) e ao efeito das lajes de betão, visíveis à superfície.

Na figura 4.14 apresenta-se, a titulo ilustrativo, um pormenor dos resultados obtidos para o perfil RE4, após processamento e conversão dos dados em condutividade eléctrica (x 10^{-3} S/m).

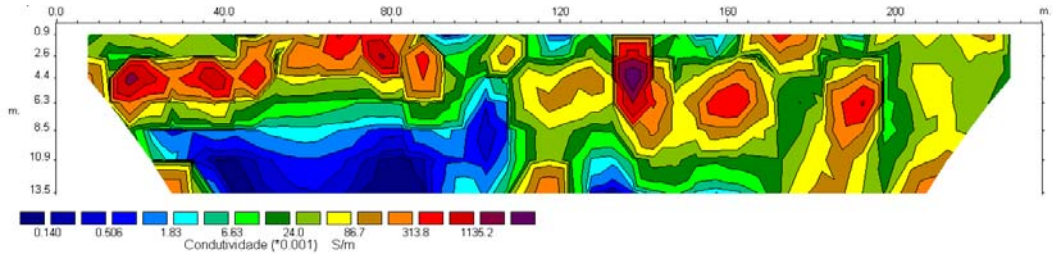


Figura 4.14 – Perfil RE4 – exemplo para ilustração dos resultados obtidos por RE

Pela análise da figura anterior, e com base no reconhecimento de campo realizado, pode observar-se que, na zona oeste do perfil RE4, se encontra, por volta dos 7m de profundidade (a partir da superfície do terreno), uma superfície de transição acentuada nas propriedades físicas do meio, nomeadamente nos valores de condutividade eléctrica. Por outro lado pode observar-se que, acima desta zona de transição os valores de condutividade apresentam valores elevados, quer devido a estruturas lineares enterradas (cabos eléctricos e condutas) quer devido à concentração anómala de metais, tal como se verificou posteriormente nos trabalhos de prospecção directa realizados.

Prospecção Electromagnética

Com o objectivo de estimar as plumas de contaminação das águas subterrâneas e orientar a fase de prospecção exploratória foi realizada uma campanha de prospecção electromagnética, método EM31, que permitiu o conhecimento da condutividade eléctrica média do meio atravessado, em mS/m. Para a aquisição de dados foi utilizado o equipamento de prospecção electromagnética GEONIX EM31 DL.

Foram realizados um total de 19 perfis espaçados de 25m com o objectivo de investigar os terrenos até uma profundidade média de 3 e 6m. Foram realizados 12 perfis transversais com uma extensão média de cerca de 300m e 7 perfis longitudinais com cerca de 500m de extensão. As leituras foram realizadas de 10 em 10m ao longo dos perfis. Na figura 4.15 apresenta-se a localização espacial dos 19 perfis EM31 realizados e na figura 4.16 uma ilustração da leitura e registo dos valores médios de condutividade electromagnética.



Figura 4.15 – Localização espacial dos 19 perfis de *EM31*

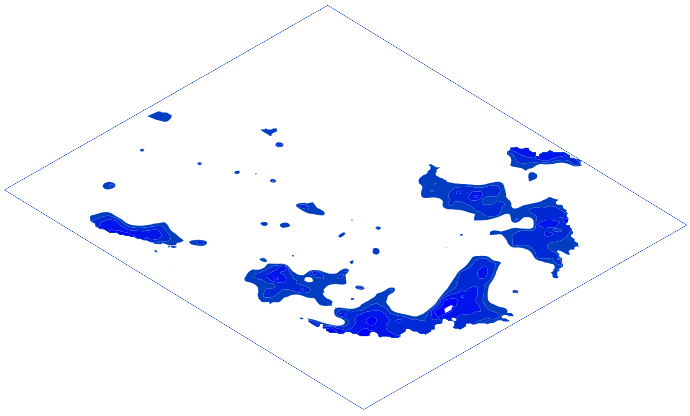


Figura 4.16 – Leitura de valores com equipamento *EM31*

Em cada ponto de leitura foram efectuadas duas medidas: Dipolo Horizontal (EM-DH) e Dipolo vertical (EM-DV), correspondendo a três e seis metros de profundidade respectivamente. Os valores de condutividade electromagnética foram registados em mS/m.

Os dados foram integrados numa malha georreferenciada e sujeitos a um processo de filtragem. A gama de variação de valores da condutividade é elevada, desde 10mS/m a 500mS/m, existindo alguns pontos onde não foi possível efectuar a leitura. Esta situação é compreensível, uma vez que a zona possui heterogeneidade elevada à superfície. As infra-estruturas visíveis, ou no subsolo, contribuem para a variação dos dados obtidos.

Na figura 4.17 apresenta-se a projecção dos valores de condutividade EMDV e EMDH medidos para os dois níveis de profundidade (3 e 6m de profundidade), na totalidade do campo amostrado.



- existe um deslocamento dos valores mais altos de condutividade de SSW para NNE o que leva a concluir que, tal como previsto, o sentido do fluxo das águas subterrâneas no local se faz de SSW para NNE;
- o valor médio do *background*, estimado a partir do EMDH, é de 40mS/m para a profundidade aproximada de 3m e de 60mS/m para a profundidade de 6m;
- os contrastes na condutividade (relativos aos valores de *background*) são muito elevados, atingindo extremos de 1:15, no entanto este tipo de contrastes surge de modo pontual. Os contrastes típicos encontrados, que definem as zonas onde a condutividade varia de modo abrupto são da ordem de 1:6 no EMDH e de 1:5 no EMDV.

Da comparação dos resultados obtidos com os métodos de Resistividade Eléctrica (RE) e Electromagnética (EM) pode concluir-se que os valores obtidos na RE são mais elevados do que no EM. Uma das principais causas desta ocorrência é que o valor lido num ponto pelo método EM representa uma média da condutividade do terreno. Embora as contribuições sejam a uma profundidade estimada existe sempre algum contributo das zonas adjacentes.

Despistagem de metais pesados

A despistagem dos principais metais pesados existentes no solo (à superfície) foi realizada através com um equipamento expedito de detecção de metais – NITON XLi 700, que permitiu, de forma sistemática e não destrutiva, a identificação de 15 metais pesados presentes na matriz de solo superficial e a determinação das respectivas concentrações em $mg.Kg^{-1}$. Este aparelho faz a identificação dos metais pesados por fluorescência de Raios X (FRX), através do registo da energia libertada pelos átomos dos elementos após excitação por fonte energética dos isótopos de Cádmio - 109 (^{109}Cd), Ferro - 55 (^{55}Fe) e Amerício - 241 (^{241}Am).

Os limites de detecção do aparelho, para as diferentes fontes energéticas, apresentam-se no ANEXO B1.(Fase de Investigação Preliminar), Tabela B.1.1 (Fontes FRX – Limites de detecção (isótopos de cádmio, ferro e amerício)).

Na figura 4.18 apresenta-se a localização das 4 amostras de solo e das leituras FRX realizadas.

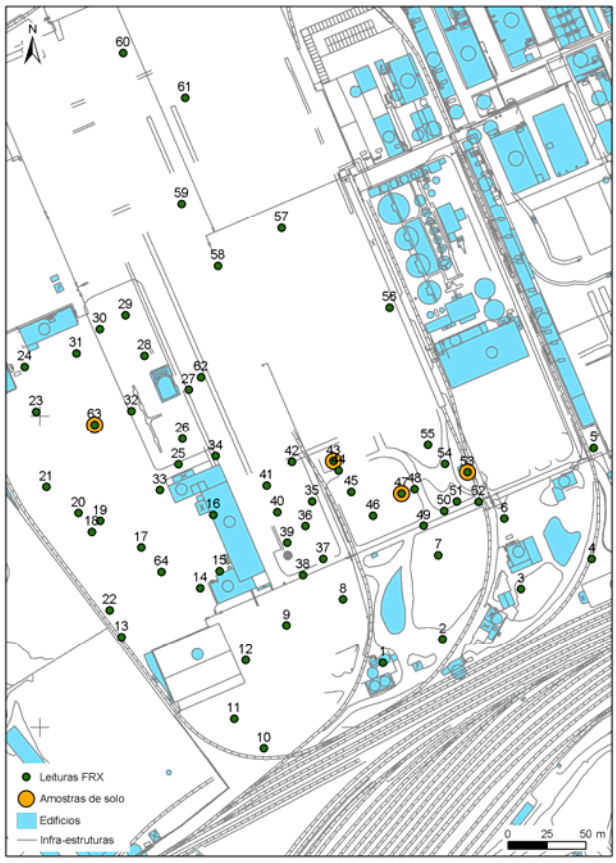


Figura 4.18 – Localização das medições expeditas FRX

As leituras de metais pesados efectuadas com o aparelho XLi 700 foram realizadas segundo os seguintes procedimentos:

- Remoção de uma pequena camada superior do solo;
- Colocação do aparelho no solo e activação da radiação durante 90 segundos,
- Leitura dos valores medidos para os diferentes elementos detectados
- Registo dos valores lidos,
- Registo das coordenadas cartográficas do local de medição com auxilio de um equipamento GPS TRIMBLE *Geoexplorer 3*,
- Em cada 20 medições lidas, procedeu-se à recolha de uma amostra superficial do solo, para aferição posterior dos resultados medidos,
- A amostra superficial do solo foi recolhida com o auxilio de uma espátula de aço inoxidável, e acondicionada em sacos com capacidade para cerca de 50gr de solo, fornecidos juntamente com o equipamento.

Na figura 4.19 ilustra-se o equipamento utilizado e os procedimentos de leitura e amostragem do solo superficial com o aparelho NITON XLi.



Figura 4.19 – Medição expedita de metais no solo (NITON XLi)

Foram realizadas um total de 83 medições *in situ*, das quais 64 leituras efectivas. O equipamento NITON XLi700 utilizou as 3 fontes de energia (Cádmio - 109 (^{109}Cd), Ferro - 55 (^{55}Fe) e Amerício - 241 (^{241}Am)).

Foram detectados, pelo isótopo Cádmio - 109 (109Cd), os seguintes 15 elementos (*in* WEBER/QUIMIPARQUE, 2004a): Mo, Zr, Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr_{total}; Sr, Se, As, Hg e o Rb, dos quais apenas 10 (o Mo, Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Cr, Se, As e Hg) são referidos nos critérios canadianos de Ontário [*Apendix 2 – Table A: Surface soil and groundwater criteria for a potable groundwater contition (A9) in* OMEE (1997)] tal como se apresenta na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Critérios Ontário para os elementos detectados por FRX

Elemento	Uso Comercial/Industrial (mg/kg)	Uso Residencial (mg/kg)
As	40	20
Co	80	40
Cr	750	750
Cu	225	225
Hg	10	10
Pb	1000	200
Mo	40	40
Ni	150	150
Se	10	10
Zn	600	600

(adaptado de OMEE, 1997)

Análise estatística multivariada dos valores medidos pelo método FRX

Os resultados de concentração de metais pesados lidos foram sujeitos a tratamento estatístico descritivo (análise univariada e multivariada de dados) e a tratamento geoestatístico.

Os estatísticos básicos dos valores medidos apresentam-se no Quadro B.1.1 (Leituras FRX (NITON) - Estatísticos) do ANEXO B.1 (Fase de Investigação Preliminar).

De forma a descrever o comportamento das variáveis, associações existentes entre os elementos foi realizada, com o *software* ANDAD (SOUSA & PEREIRA, 1989) a análise em componentes principais (ACP), para os 15 elementos medidos (PEREIRA, 1983). Pretendeu-se com esta metodologia descrever o modo de ocorrência/associações existentes entre os elementos detectados de forma a identificar a tipologia dos principais hot spots nesta fase de investigação. Nas figuras 4.20 e 4.21 apresenta-se, de forma gráfica, o resultado da aplicação da ACP para 66% de explicação do comportamento da informação, para os 3 primeiros eixos factoriais (F1, F2 e F3).

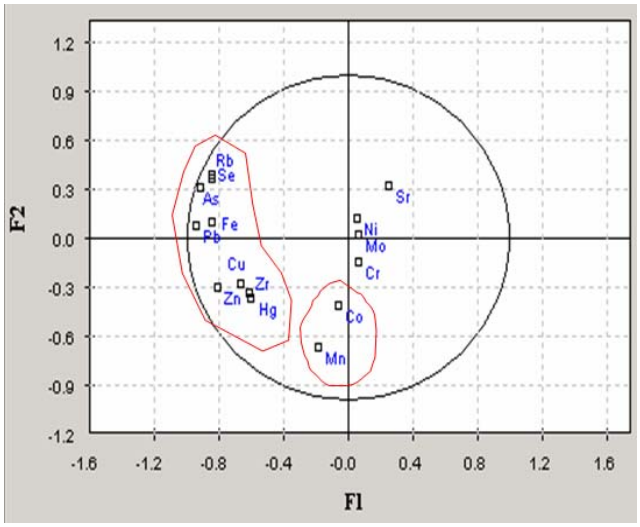


Figura 4.20 – Eixos factoriais F1 e F2 (ACP)

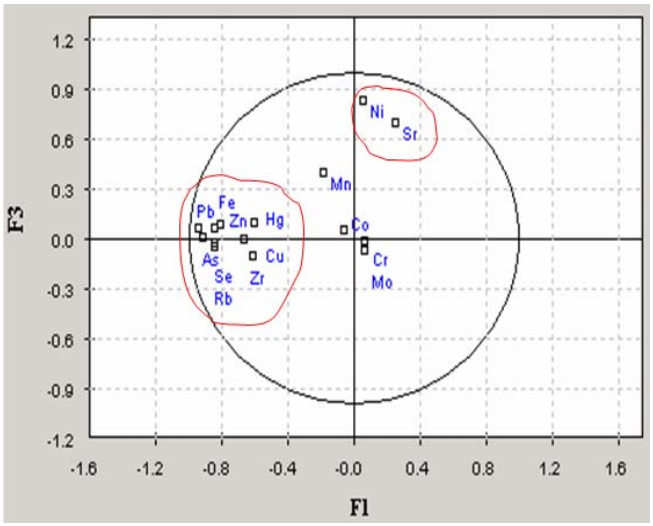


Figura 4.21 – Eixos factoriais F1 e F3 (ACP)

Na figura 4.20, o eixo 1 (F1) é representado pelos elementos Pb, As, Rb, Fe, Zn, Cu, Zr e Hg Quando o teor de um dos elementos aumenta a tendência é para que os restantes elementos associados aumentem também. O Co, o Mn e o Hg apresentam-se correlacionados com o eixo 2 (F2) (extremo inferior do gráfico) podendo deduzir-se que, associados a teores elevados de Co e Mn poderão aparecer também valores elevados de Hg, Zr, Zn e Cu. O Cr. Os elementos Mo e Ni apresentam-se como elementos independentes não estando correlacionados com nenhum dos eixos, no entanto, pela observação da figura 4.21 verifica-se que pode existir

alguma correlação entre os elementos Ni e Sr. Pode dizer-se pela análise das figuras que o elemento Cr não está correlacionado com os restantes elementos.

Em termos resumidos pode dizer-se que:

- os elementos Pb, As, Rb, Fe, Zn, Cu, Zr e Hg ocorrem genericamente associados;
- associados a teores elevados de Co e Mn poderão aparecer valores elevados de Hg, Zr, Zn e Cu;
- o Cr, o Mo e o Ni apresentam-se como elementos independentes.

Modelação geoestatística para mapeamento dos metais pesados medidos por FRX

Para a estimação da dispersão espacial da concentração dos metais pesados medidos na superfície do terreno, foi utilizado o método geoestatístico da *krigagem normal*. Este método dá-nos o mapeamento da dispersão média espacial dos elementos poluentes no solo, de forma a orientar a futura campanha de prospecção, na fase exploratória de investigação.

Nas figuras 4.22 a 4.26 apresentam-se os mapas estimados do padrão superficial de distribuição para as concentrações, em partes por milhão (ppm), de 10 dos 15 metais pesados medidos. A estimação foi realizada com o *software* ArcGIS, módulo *Geostatistical Analyst*, (ESRI, 2003). O ajustamento dos respectivos variogramas foi realizado de forma automática através do *software* utilizado.

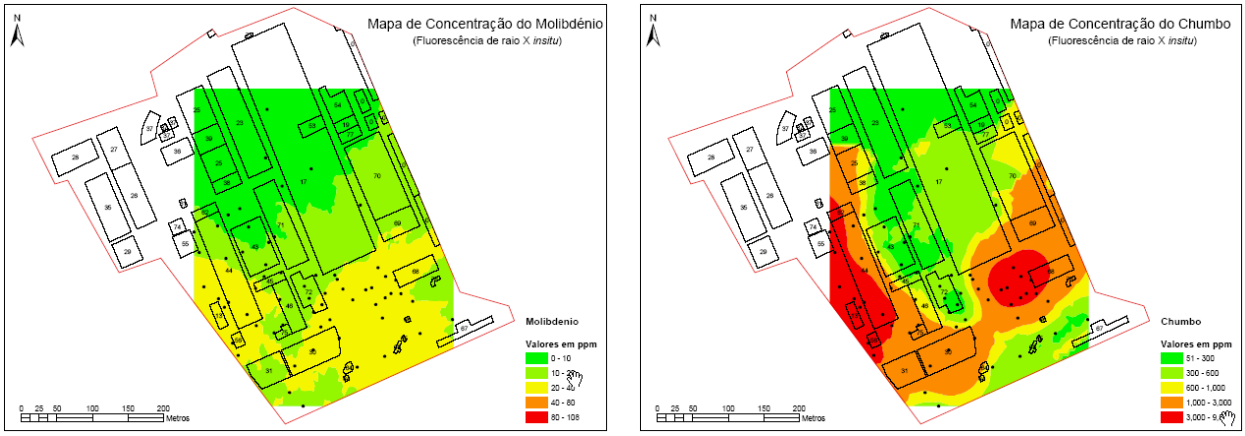
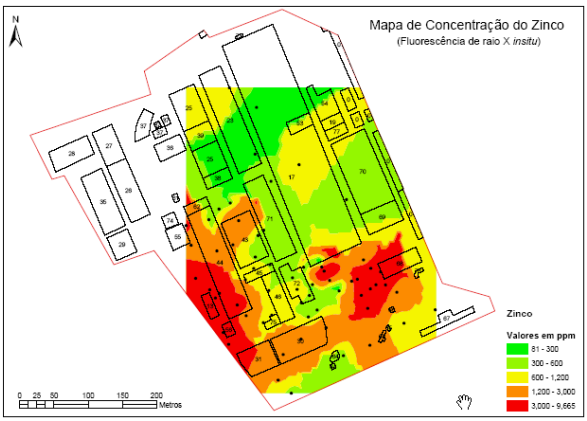


Figura 4.22 – Mapas estimados da concentração Mo e Pb



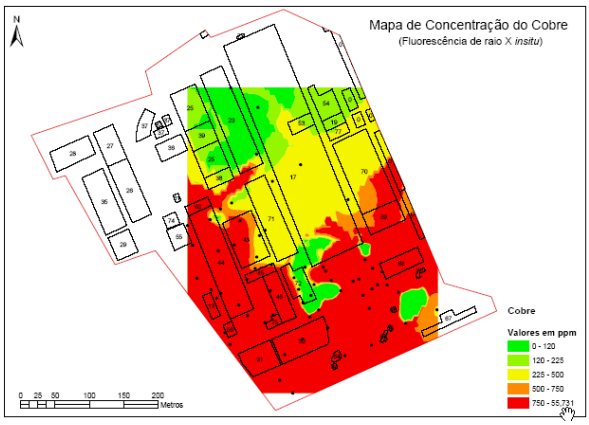
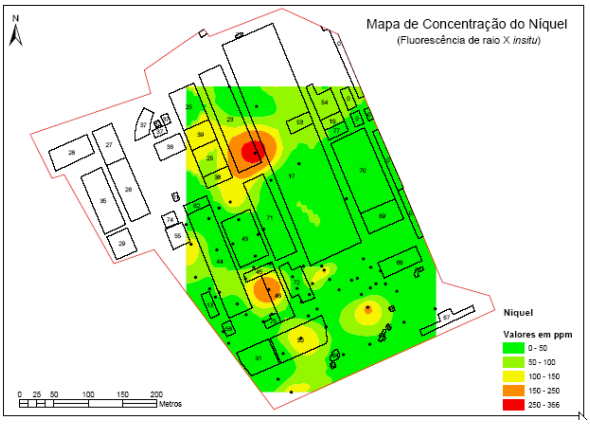


Figura 4.23 – Mapas estimados da concentração Zn e Cu



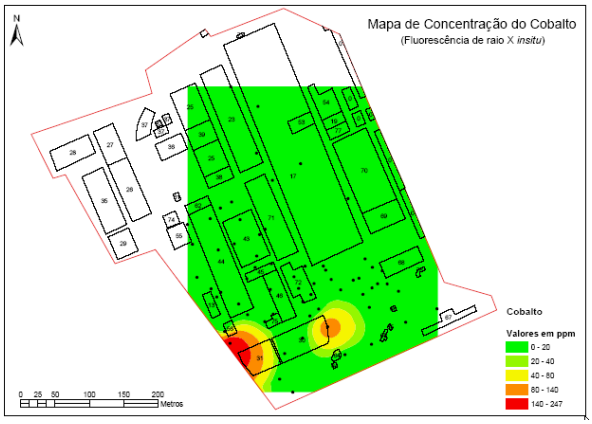
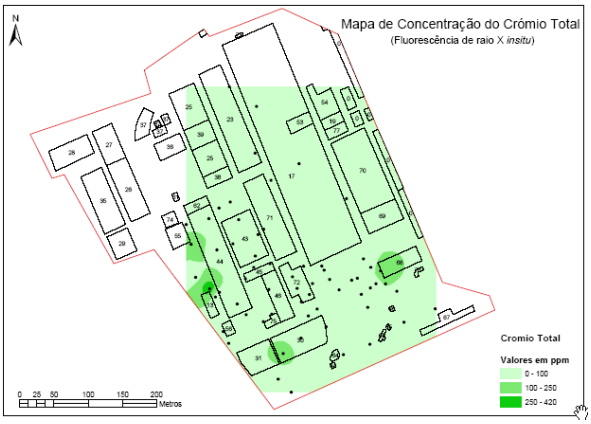


Figura 4.24 – Mapas estimados da concentração Ni e Co



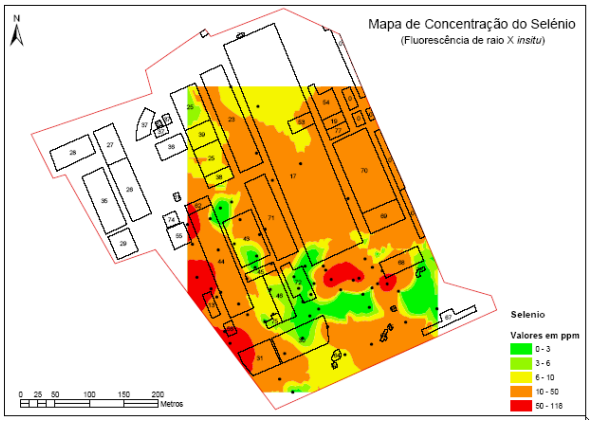
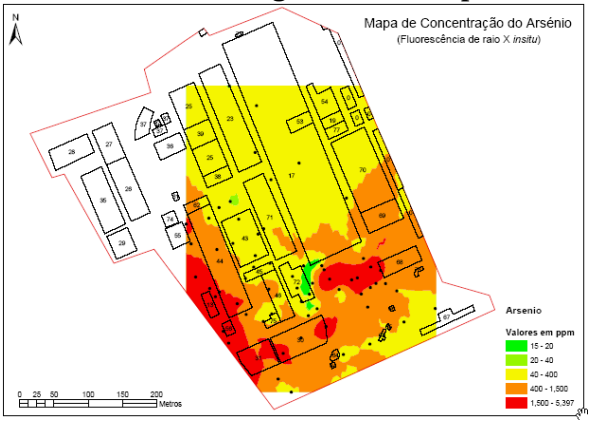


Figura 4.25 – Mapas estimados da concentração Cr_{total} e Se



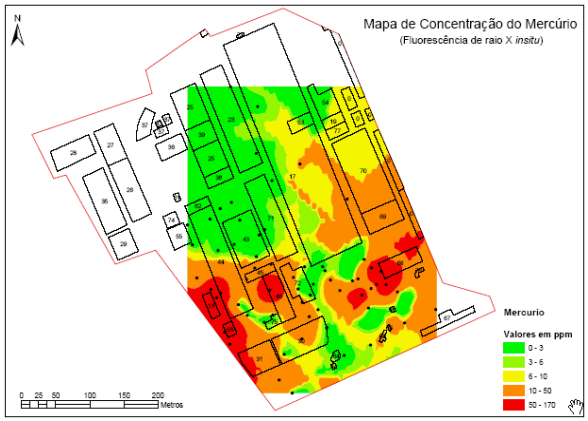


Figura 4.26 – Mapas estimados da concentração As e Hg.

A análise dos mapas estimados de concentração dos elementos químicos, tendo como referencial os critérios de Ontário para *Uso comercial/Industrial* permitiu concluir que apenas os elementos Cr_{Total} e Mo ocorrem em valores inferiores aos de referência. Relativamente aos restantes verifica-se que são excedidos nos seguintes casos:

- Cu – ocorre de forma generalizada à superfície do solo excepto na zona Norte da área de estudo
- Zn – ocorre generalizado na zona Sul
- Pb e As – ocorrência generalizada, com realce para as zonas Sul e ocidental
- Hg – em muitos locais das zonas Sul e Ocidental
- Se - em muitos locais das zonas Sul e Central
- Co e Ni – em raros locais.

A aferição dos resultados, através das determinações analíticas realizadas nas 4 amostras superficiais de solo recolhidas, permitiu concluir que os valores medidos pelo aparelho devem ser interpretados como valores semi-quantitativos e não como concentrações absolutas dos metais existente nos solos, na medida em que os teores medidos nas amostras de solo estão, nalguns casos, muito abaixo dos valores medidos *in situ*. Refere-se também que não foi encontrado o elemento Hg nas 4 amostras de solo analisadas em laboratório.

Despistagem de compostos orgânicos voláteis - COV's

Para a prospecção de COV's foram realizadas 44 leituras para a determinação de compostos orgânicos voláteis numa área de 20ha. Quanto ao método de análise, as leituras foram efectuadas com um aparelho da marca *Photovac* modelo 2020, calibrado com isobutileno (100ppm) segundo as instruções do aparelho.

As leituras de COV's foram realizadas segundo os seguintes procedimentos:

- Remoção de uma pequena camada superior do solo;
- Colocação da sonda do aparelho a uma distância de 1cm (no máximo) do solo e aspiração da amostra durante 5 a 10s;
- Registo do valor obtido.

Adicionalmente foram também realizadas determinações em condutas; introduziu-se a sonda do aparelho em orifícios existentes nas tampas de acesso às mesmas.

Para todos os pontos de amostragem analisados o valor obtido foi zero ppm, excepto no caso das leituras efectuadas nas condutas. Na figura 4.27 apresenta-se um exemplo dos procedimentos de leitura e amostragem de COV's do solo medidos com o aparelho *Photovac 2020.*



Figura 4.27 – Leitura de COV's do solo medidos com o aparelho *Photovac 2020*

4.2.1.4. Modelo Conceptual de Contaminação 1

O modelo de contaminação teve por base a definição de um modelo conceptual de contaminação do tipo: *fonte-trajecto-alvo*

sendo:

- a fonte – pontual ou difusa, tida como o foco ou origem da contaminação;
- o trajecto - ou meio de transferência da contaminação, que funciona simultaneamnte como receptor primário da contaminação e como meio transmissor;
- o alvo – tido como receptor específico da contaminação

A aplicação deste modelo teve por objectivo genérico a identificação preliminar das fontes potenciais de contaminação do local, a caracterização do meio biofísico como meio receptor e transmissor de contaminação e a identificação dos principais alvos ou receptores de contaminação.

Caracterização das Fontes

- Foram identificadas como principais fontes de contaminação os terrenos cuja ocupação histórica revelou a existência de unidades fabris com produção de substâncias tóxicas ou armazenamento e manuseamento das mesmas. Estas zonas concentram-se principalmente na zona sul e ocidental da área de estudo, em particular, a zona ocidental na medida em que esta serviu de local de deposição de resíduos de pirites, e outros, durante o período laboral das unidades fabris;
- Os elementos químicos detectados e com valores acima dos limites de referência de Ontário ocorrem, na sua generalidade, na zona Sul e ocidental da área em estudo.

Quanto à tipologia dos potenciais elementos químicos a estudar concluiu-se que:

- Não foram encontrados COV's nos terrenos (excepto no interior de 2 das condutas existentes) o que elimina a necessidade de recorrer a procedimentos de prospecção e amostragem de solos e águas específicos para compostos voláteis nas fases de investigação posteriores;
- Os potenciais elementos químicos inorgânicos detectados na camada superficial do solo, e a considerar na fase de investigação exploratória são: o Cu, o Pb, o As, o Zn, o Se, o Co, o Ni e o Hg (embora este último não tenha sido detectado nas análise realizadas às amostras de solo recolhidas para a aferição dos valores medidos).

Caracterização do Trajecto

Nesta fase de investigação preliminar foi possível identificar dois tipos de substrato:

- Um superficial de origem antrópica, constituído por materiais de aterro relativo a materiais de demolição das infra-estruturas existentes e a resíduos de pirite com mistura de materiais remobilizados do substrato, em especial, areias. A espessura desta camada superficial varia entre os 0 e os 2m e parece aumentar de Sul para Norte.
- Um mais profundo, aqui designado por "substrato", de grande variabilidade granulométrica, desde formações muito grosseiras (seixo grosseiro) a outras de menor diâmetro (areia fina a média), sendo provável a ocorrência de lentículas argilosas.

Quanto à caracterização do meio hidrogeológico concluiu-se que:

- os terrenos são constituídos por um aquífero livre, superficial, que apresenta níveis hidrostáticos entre os 2 e os 7m de profundidade;

- o sentido do fluxo das águas subterrâneas no local faz-se de SSW para NNE, no sentido do rio Tejo;
- o meio é muito permeável o que faz prever elevada dispersão dos poluentes, dependendo da mobilidade dos contaminantes presentes.

Caracterização do Alvo

Considerou-se como alvo ou receptor do modelo conceptual de contaminação a população como elemento residente e como trabalhador comercial/industrial, tendo por base o documento "Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS)" da Agência Ambiental do Governo Norte Americano (USEPA, 1989a). A titulo ilustrativo apresenta-se na Figura 4.28 um bloco diagrama esquemático do modelo preliminar conceptual de contaminação (modelo conceptual 1).

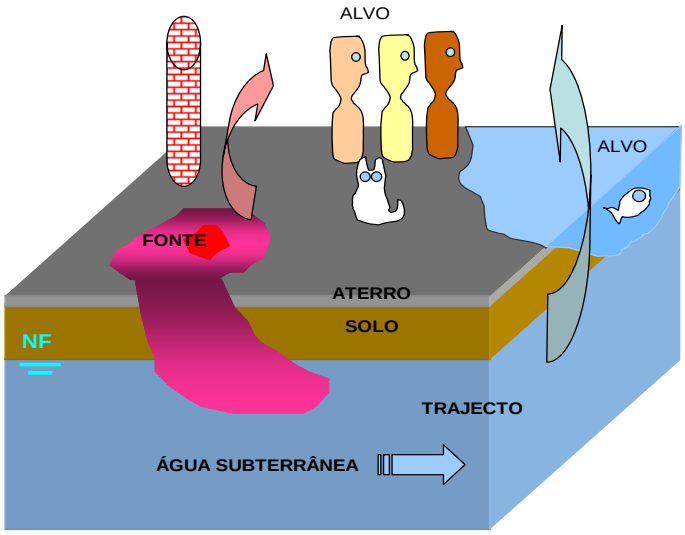


Figura 4.28 – Bloco diagrama do modelo conceptual Preliminar de contaminação 1

4.2.1.5. Plano de prospecção e amostragem

O número de pontos de amostragem de solos previsto para o estudo da contaminação dos solos nos 30ha de terreno da QUIMIPARQUE baseou-se em estudos probabilistas (GILBERT, 1987) para a estimação do número de amostras de solos a realizar para a detecção de focos de contaminação (*hot spots*) de acordo com a forma e o espaçamento da malha de amostragem e nas características do local, tendo em conta o conhecimento prévio dos potenciais focos de contaminação.

Os resultados obtidos pelos métodos de prospecção indirecta, nomeadamente, o mapeamento superficial dos potenciais elementos químicos nos solos e a identificação das áreas de maior condutividade dos terrenos serviram para orientar o plano de prospecção de solos e águas.

Assim, para os 30ha da área de estudo, o plano de amostragem de solos considerou a abertura de 52 poços de amostragem, com uma malha regular ajustada de forma a cobrir, não só, as principais zonas de ocorrência das maiores concentrações estimadas de metais pesados nos solos, como também as áreas onde se observaram os maiores valores de condutividade do meio, resultado da interpretação dos dados de resistividade eléctrica e de prospecção electromagnética.

Os locais de abertura dos poços foram ajustados de forma a evitar, tanto quando possível, a necessidade de destruição mecânica de zonas de pavimentos de betão, estradas e outras infra-estruturas detectadas tais como caves e condutas subterrâneas.

Na figura 4.29 apresenta-se o plano de prospecção de solos proposto para a fase de investigação exploratória, com a abertura de 41 poços.

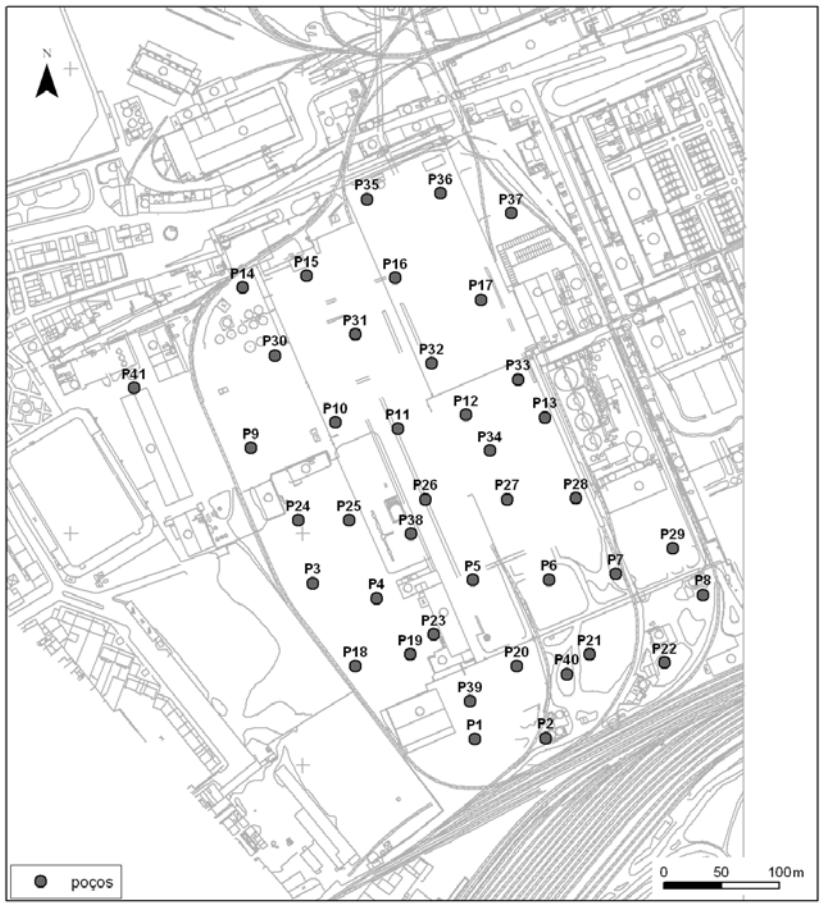


Figura 4.29 – Plano de prospecção e amostragem de solos

A abertura dos poços, com recurso a retro-escavadora até uma profundidade média de 4

metros, corresponde à zona de solo não saturado.

Relativamente às águas subterrâneas, e tendo por base o conhecimento das características hidrogeológicas dos terrenos (a direcção e sentido do fluxo do aquífero), bem como os resultados da prospecção geofísica electromagnética, propôs-se um total de 8 furos de sondagem (com instalação de piezómetros de 10m de comprimento) na fase de investigação. Na figura 4.30 apresenta-se o plano, para a amostragem e monitorização de águas subterrâneas, para as duas fases posteriores de investigação.

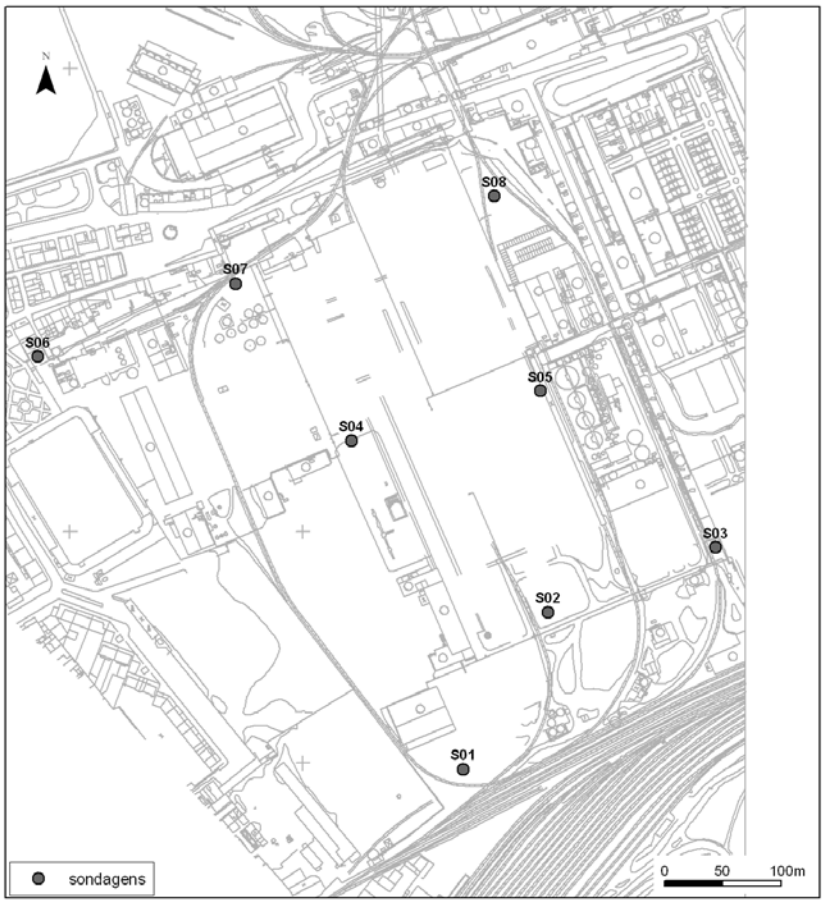


Figura 4.30 – Plano para a amostragem de águas subterrâneas

4.2.2.Fase de Investigação Exploratória

A fase de investigação exploratória teve por objectivo genérico a confirmação da hipótese da contaminação com base na investigação preliminar, a determinação da natureza e concentração das substâncias contaminantes, a definição do padrão de distribuição espacial da contaminação para os solos e para as águas, a avaliação do estado de contaminação tendo como base os valores de referência previamente estabelecidos e o refinamento do modelo conceptual de contaminação.

Assim, e com base no modelo conceptual de contaminação 1 e no plano de investigação *in situ* de solos e águas definido na fase anterior, foram realizadas as seguintes tarefas:

(i) Abertura de poços; recolha, acondicionamento e transporte das amostras de solo;
(ii) Realização de sondagens a trado, com instalação de piezómetros e recolha, acondicionamento e transporte de amostras de águas subterrâneas;
(iii) Realização e interpretação de perfis litológicos;
(iv) Caracterização geotécnica dos solos;
(v) Determinações analíticas de poluentes expectáveis no *solo* e nas águas subterrâneas
(vi) Modelação geoestatística para a caracterização das manchas de contaminação de solos
(vii) Caracterização do aquífero
(viii) Caracterização da pluma de contaminação de águas
(ix) Refinamento do modelo conceptual de contaminação

4.2.2.1. Abertura de poços e recolha de amostras

A abertura dos 41 poços para recolha de amostras de solo foi realizada com retro-escavadora, até profundidades entre os 3 e os 4m. Na figura 4.31 apresenta-se, a titulo ilustrativo, o trabalho de abertura dos poços de prospecção. Para cada local investigado foi realizada a descrição dos terrenos atravessados (*in* WEBER/QUIMIPARQUE, 2004b).



Figura 4.31 – Abertura de poços de prospecção para solos

Sempre que se identificaram variações nos estratos litológicos do terreno ou, alterações das suas características organolépticas, consideraram-se, para a recolha de material, horizontes de amostragem distintos e, em cada um dos estratos ou níveis identificados, foi irecolhida uma amostra de solo.

Na figura 4.32 apresenta-se, a título ulustrativo, um exemplo da sub-divisão do terreno em estratos (ou níveis - A, B e C). Na figura 4.33 apresenta-se o modo de medição da base do aterro, profundidade dos poços e profundidade do nível freático, em cada poço.

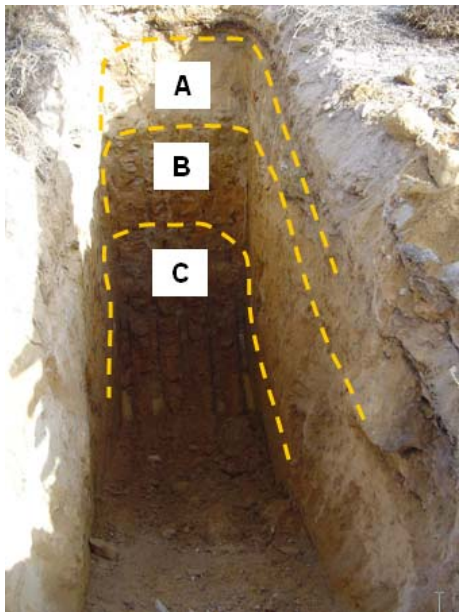


Figura 4.32 – Registo dos estratos de terreno atravessados



Figura 4.33 – Medição da base do aterro, profundidade do NF e base do poço

Foram recolhidas, segundo os procedimentos descritos em 3.2.2.1, um total de 62 amostras de solo (e nalguns casos de resíduos) das quais 37 no nível superficial (a partir dos 15cm abaixo das camadas não naturais de aterro), denominado por “nível A”, 20 amostras no “nível B” e apenas 4 amostras no “nível C” – acima do nível freático ou na base do poço realizado.

Na figura 4.34 ilustram-se os procedimentos utilizados para a recolha de uma amostra de solo no “nível A” e na figura 4.35 os procedimentos de divisão e homogeneização das amostras.



Figura 4.34 – Recolha de amostra de solo (nível A)



Figura 4.35 – Divisão e homogeneização das amostras de solo

Em alguns locais não foi possível a recolha de amostra (entre os 0.5 e os 2m de profundidade) visto apenas terem sido encontrados materiais resultantes da antiga actividade industrial ou materiais de aterro que resultaram do desmantelamento das instalações, no ano de 2001. Nas figuras 4.36 e 4.37 apresentam-se exemplos da tipologia dos materiais de aterro identificados.



Figura 4.36 – Resíduos de actividade industrial



Figura 4.37 – Aterro de inertes

No ANEXO B.2 (Fase de Investigação Exploratória), Quadro B.2.1.apresenta-se o resumo dos poços realizados, com descrição das profundidades atingidas em cada poço, a profundidade a que foi encontrado o nível freático e o número de amostras recolhidas (para os níveis A, B e C).

4.2.2.2. Sondagens a trado, monitorização e recolha de amostras

Foram realizadas 8 sondagens a trado oco com instalação de piezómetros, localizadas conforme programado no plano definido na fase de investigação preliminar.

Os piezómetros foram construídos com tubo em PVC de 51mm e ligações de rosca, tendo sido utilizado tubo não ranhurado até 1m abaixo do nível freático e tubo ranhurado nos restantes metros, sempre igual ou superior a 4m. A parte superior dos piezómetros foi protegida com a cravação de um tubo PVC de 125mm de diâmetro e 1 metro de comprimento. O desenvolvimento dos furos por realizado por bombagem a grande fluxo.

A profundidade média das sondagens e piezómetros foi estimada com base nos parâmetros expostos no Quadro 4.1.

Quadro 4.1 – Parâmetros utilizados na estimação do comprimento dos piezómetros

Parâmetro	Profundidade (m)
Profundidade expectável do nível freático	2 - 3
Variação sazonal	1 - 2
Influência das mares	1 - 2
Profundidade abaixo do ralo, para melhor funcionamento da bomba	3
Total	**7 a 10**

Além da instalação dos piezómetros as sondagens realizadas foram aproveitadas para reconhecimento geológico e recolha de amostras de solo, por cravação de um amostrador tipo SPT (*Standard Penetration Test*). Para cada local prospectado foram realizados os respectivos *Logs* de sondagens (*in* WEBER/QUIMIPARQUE, 2004b) e recolhidas 4 amostras de solo conforme o Quadro 4.2.

Quadro 4.2 – Características das sondagens de água

Sondagem	Comprimento (m)	Profundidade Nível Freático (m)	Amostras solos recolhidas
S01	9.0	4.54	S01A
S02	9.0	5.19	S02A
S03	9.0	5.51	S03A e S03B
S04	7.0	4.38	-
S05	7.5	não disponível	-
S06	7.5	2.86	-
S07	7.0	3.95	-
S08	7.5	3.70	-

As sondagens foram realizadas sem recurso a água, de modo a evitar contaminação cruzada entre amostras de diferentes níveis de profundidade. A recolha das amostras de água seguiu os procedimentos descritos em 3.2.2.1. Além da instalação dos piezómetros, as sondagens realizadas foram aproveitadas para reconhecimento geológico e recolha de 4 amostras de solo,

por cravação de um amostrador tipo SPT (*Standard Penetration Test*). Para cada local prospectado foram realizados os respectivos *Logs* de sondagens (*in* WEBER/QUIMIPARQUE, 2004b).

No ANEXO B.2 apresenta-se, no Quadro B.2.2 o resumo das sondagens realizadas, com referência à profundidade do nível freático e às amostras recolhidas. Na figura 4.38 apresentam-se alguns dos aspectos dos trabalhos de campo realizados.



Aspecto da furação com trado oco



Lavagem dos amostradores de solo



Aspecto dos solos atravessados em S01



Aspecto da instalação de piezometro



Equipamento para recolha de amostras



Recolha de amostra de água

Figura 4.38 –Procedimentos de prospecção e amostragem de águas

4.2.2.3. Realização e interpretação de perfis litológicos

Foram realizados um total de 4 perfis litológicos com informação obtida nos trabalhos de investigação mecânica (poços e sondagens). A localização dos perfis e respectiva interpretação apresenta-se nas figuras 4.39, 4.40 e 4.41, respectivamente.

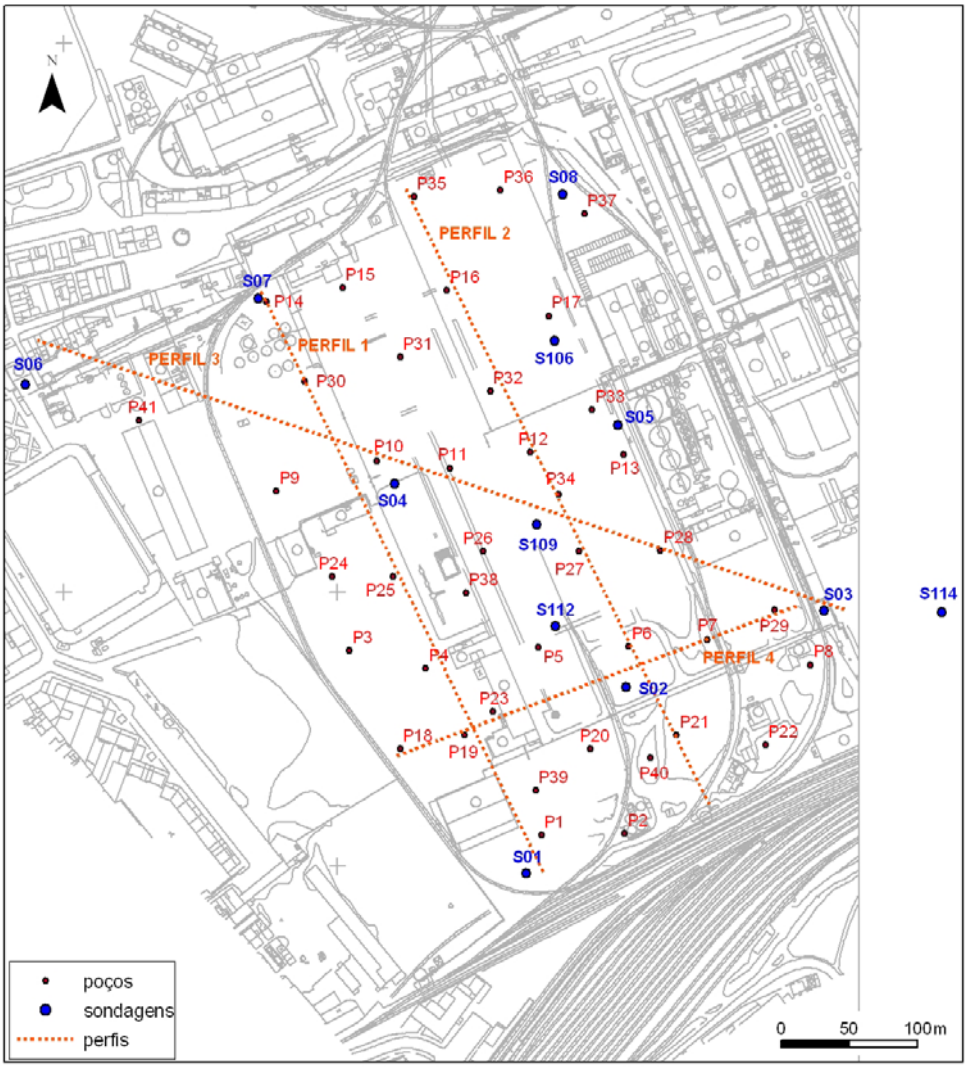


Figura 4.39 – Localização dos perfis litológicos realizados

Dois dos perfis (P1 e P2) têm orientação genérica NNW-SSE (longitudinais), um terceiro perfil (P3) oblíquo (WNW-ESE) e um quarto (P4) de orientação ENE-WSW (transversal à área de estudo).

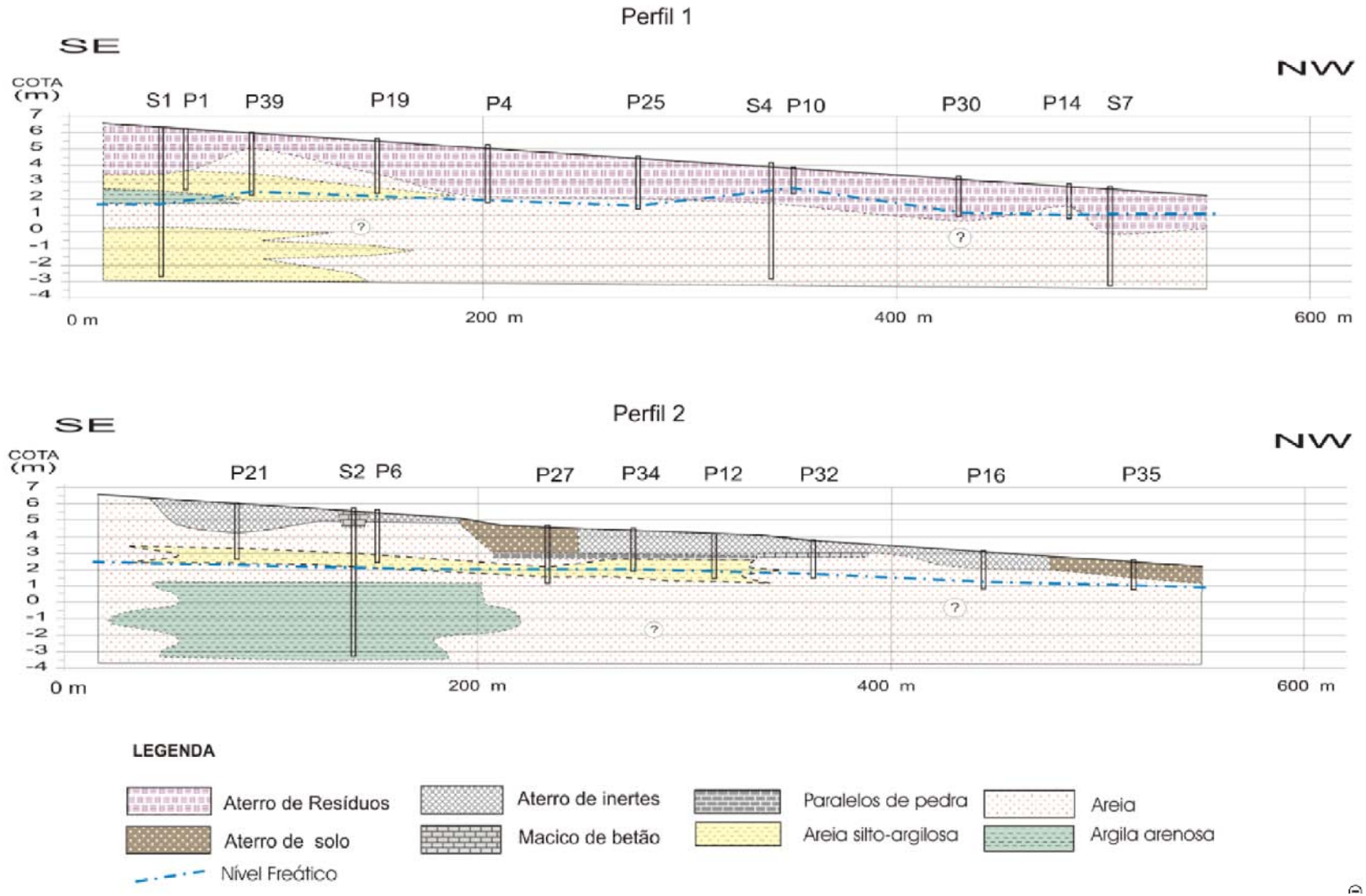


Figura 4.40 – Interpretação dos perfis litológicos realizados (Perfil 1 e 2)

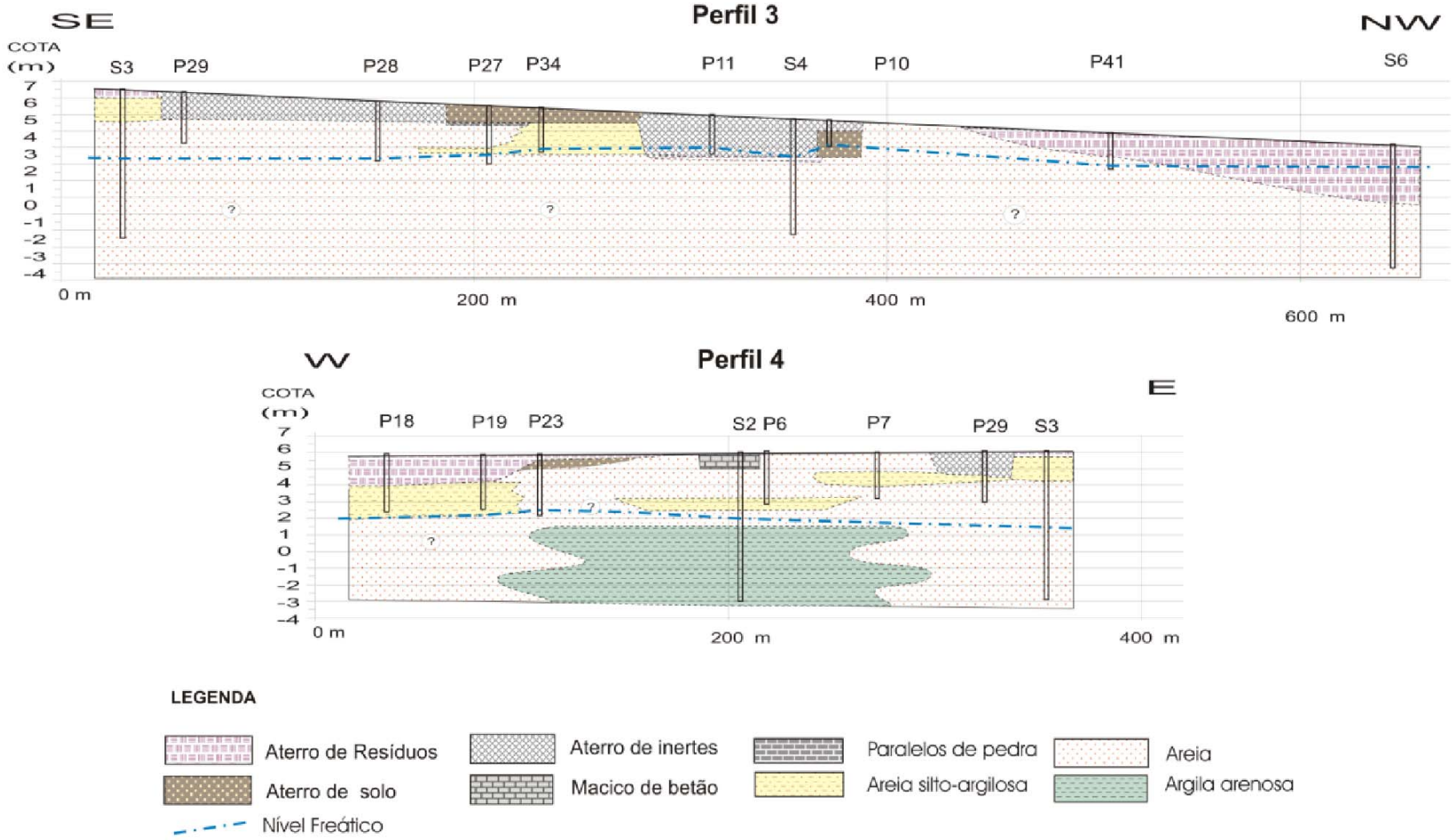


Figura 4.41 – Interpretação dos perfis litológicos realizados (Perfil 3 e 4)

Em termos sumários podem referir-se os seguintes aspectos:

- O perfil 1 (longitudinal) exibe elevada espessura da camada de resíduos de pirite que serve de aterro à área mais ocidental da área de estudo, que oscila entre 2 e 3m. No essencial, as formações naturais são areias ou areias silto-argilosas;
- O perfil 2 (longitudinal) apresenta também elevada espessura média de materiais de aterro, ainda que menor que o anterior (1 a 2m), e mais irregular. Neste caso, os materiais que compõe o aterro são predominantemente compostos por entulhos de inertes e solos *in situ* remobilizados;
- Em profundidade observa-se a presença de lentículas argilosas (perfis 2 e 4) com maior frequência na zona mais meridional da área de estudo, ainda que o conteúdo argiloso não deva ultrapassar em média os 20%.
- Os níveis freáticos evoluem de SSE para NNW entre as cotas +2.5m e +1m, apresentando uma maior variabilidade no perfil 1;

4.2.2.4. Caracterização geotécnica dos solos

Da totalidade das 65 amostras de solos recolhidas durante a fase de investigação exploratória (62 amostras dos poços e 3 amostras de sondagens), foram seleccionadas 6 amostras (P17B, P22B, P28B, S01A, S02A e S03B) para a caracterização geotécnica dos terrenos que constituem a área de estudo. Foram realizados ensaios granulométricos e de limites de *Atterberg* (Limites de Liquidez e de Plasticidade) (*in* WEBER/QUIMIPARQUE, 2004c). A classificação geotécnica de solos, segundo as normas da ASTM D 2487–66T, é apresentada no Quadro 4.3.

Quadro 4.3 – Classificação geotécnica dos solos

Amostra	Prof. (m)	Granulometria (%)			Coef.		Limites de Atterberg (%)			K_{est} (cm/s)	Classificação (ASTM D 2487–66T)
		<2u*	#200	#4	Cu	Cc	LL	LP	IP		
S01A	3.3	13	32	100	4	0.3	26	NP	NP	10^{-6}	SM – Areia siltosa
S02A	3.3	27	47	100	3	0.3	20	NP	NP	10^{-6}	SM – Areia siltosa
S03B	4.3	5	2	100	2	1	NP	NP	NP	10^{-2}	SP – Areia mal graduada
P17B	2.2	10	14	100	5	2	19	NP	NP	10^{-6}	SM – Areia siltosa
P22B	2.3	22	28	100	12	2	25	20	6	10^{-7}	SC-SM – Areia argilo-siltosa
P28B	3.2	4	6	94	3	1	NP	NP	NP	10^{-2}	SP – Areia mal graduada

NP – Não Plástico; LL – Limite de Liquidez; LP – Limite de Plasticidade; IP – Índice de Plasticidade C_u – Coeficiente de Uniformidade; C_c – Coeficiente de Curvatura; #200 – Peneiro malha 0.074 mm; #4 – Peneiro malha 4.76 mm; K_{est} – Permeabilidade estimada. * - Valor obtido em ensaio *TerraAttesT*.

As 6 amostras seleccionadas para o estudo de classificação geotécnica representam na sua generalidade a área em estudo, localizando-se sobretudo na zona Sul, onde existe maior heterogeneidade da litologia dos terrenos e contaminação. Em profundidade, os níveis litológicos em análise encontram-se distribuídos entre os 2.2 e os 4.3m de cota, imediatamente abaixo da camada superficial constituída por aterro e acima do nível de solo submerso.

Em termos de classificação dos solos, de acordo com as normas acima citadas, 50% das amostras são constituídas por areias siltosas (SM), 30% por areias mal graduadas e 15% por areias argilo-siltosas. Refira-se que as argilas presentes nas amostras são consideradas de baixa plasticidade (CL).

Para a estimativa da permeabilidade das unidades litológicas foram usadas as curvas de *Breddin* e correlações definidas na bibliografia (BARBEL & SAWER *in US Army Corps of Engineering*, 1993).

4.2.2.5. Determinações analíticas de poluentes

Foram determinadas, para as 65 amostras de solo (62 amostras correspondentes a 41 poços de prospecção e 3 amostras recolhidas em sondagens), as concentrações de um total de 56 elementos químicos, orgânicos e inorgânicos, em amostras de solo colhidas nos poços de prospecção e sondagens, determinados nos laboratório *Analytico* (na Holanda) (ensaio *TerrAttesT®*) e no laboratório alemão *Umweltlabor Westpfalz* (ULW) e as 4 amostras superficiais de solo, recolhidas com o intuito de aferir os valores de concentração de metais lidos com o aparelho de Fluorescência de Raios X (FRX) da NITON (*in* WEBER/QUIMIPARQUE, 2004b).

Da mesma forma foram determinadas as concentrações dos elementos químicos, orgânicos e inorgânicos, para as 8 amostras de água recolhidas nos 8 piezómetros (*in* WEBER/QUIMIPARQUE, 2004b).

Nos ANEXOS A.1 e A.2 apresenta-se a listagem dos elementos químicos, orgânicos e inorgânicos, analisados pelo ensaio *TerrAttesT®* e respectivos métodos analíticos utilizados e no ANEXO A.3. a listagem de parâmetros químicos analisados pelo laboratório alemão, métodos analíticos e respectivos limites de detecção. No ANEXO A.4 apresentam-se os

valores de referência das Normas Canadianas de Ontário, utilizados neste estudo.

Como síntese dos resultados analíticos, apresentam-se no ANEXO B.2 - Quadro B.2.3 (amostras de solo) e Quadro B.2.4 (amostras de água), os estatísticos básicos calculados para os elementos químicos identificados nas amostras de solos e nas amostras de água, na fase de investigação exploratória.

4.2.2.6. Análise exploratória de dados

O principal objectivo da análise estatística multivariada dos dados é descrever a informação de forma a inferir sobre a sua variabilidade, distribuição, correlação entre as várias variáveis e respectivo comportamento entre si.

Assim, com o intuito de descrever o comportamento dos elementos químicos entre si foi realizada a análise em componentes principais (ACP), considerando apenas 9 dos 56 elementos químicos detectados: o As, o Ba, o Pb, o Cd, o Co, o Cu, o Ni, o Hg e o Zn, na medida em que os restantes não apresentam variabilidade no modo de ocorrência (ou ocorrem rara e pontualmente, ou apresentam teores constantes e muito baixos), não sendo portanto objecto de interesse para investigação na medida em que apresentam comportamento independente, relativamente aos restantes elementos). Nas figuras 4.42 e 4.43 apresenta-se, de forma gráfica, o resultado da aplicação da ACP para uma percentagem de explicação cumulativa de 30% para o eixo F1, 55% para os eixos F1 e F2 e de 66% para os eixos F1, F2 e F3.

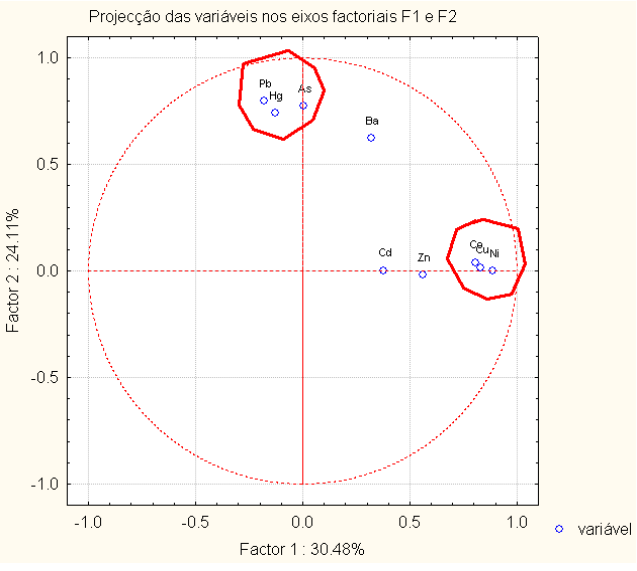


Figura 4.42 – Eixos factoriais F1 e F2 (ACP)

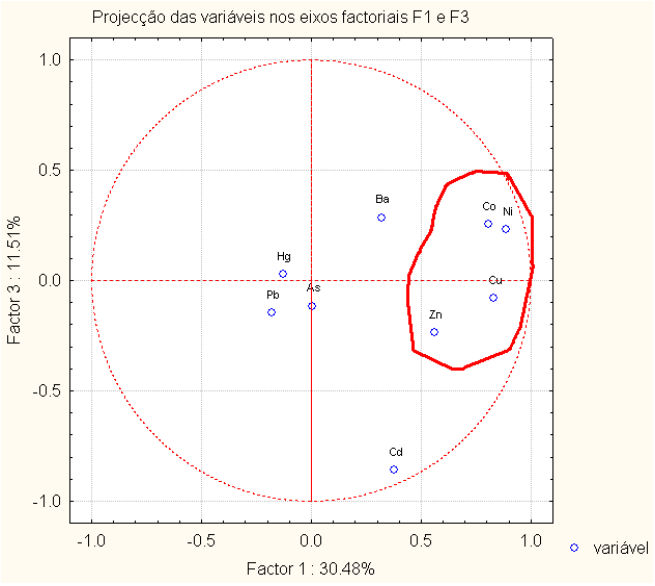


Figura 4.43 – Eixos factoriais F1 e F3 (ACP)

As coordenadas das variáveis nos eixos factoriais F1, F2 e F3, apresentam-se no Quadro 4.4.

Quadro 4.4 – Coordenadas das variáveis nos eixos factoriais F1, F2 e F3

Variável	Eixo 1 (F1)	Eixo 2 (F2)	Eixo 3 (F3)
As	0.006320	**0.772565**	-0.115758
Ba	0.319364	0.621230	0.284721
Pb	-0.178370	**0.797434**	-0.147940
Cd	0.379992	0.003016	**-0.858624**
Co	**0.807052**	0.039311	0.256389
Cu	**0.832518**	0.016262	-0.081066
Ni	**0.888656**	-0.001545	0.231939
Hg	-0.129416	**0.741107**	0.027568
Zn	0.560585	-0.018142	-0.235989

Pela leitura do Quadro 4.4 e pela interpretação das figuras 4.42 e 4.43 podem tecer-se os seguintes comentários:

- Os elementos químicos Pb, Hg e As encontram-se associados e aparentam ser independentes tanto da associação Cu, Ni e Co, como dos elementos Zn e Cd;
- Da mesma forma se pode afirmar que o Cu, o Co e o Ni aparecem associados e fortemente relacionados com o eixo F1, podendo por vezes a estes estar associada também a ocorrência de Zn;
- Relativamente ao Ba, este elemento ocorre de forma generalizada, independentemente das associações químicas presentes.

4.2.2.7. Caracterização da contaminação dos solos

Pretendeu-se quantificar a pluma de solo contaminado para um determinado poluente, para os valores de referência definidos no caso de uso residencial e de uso comercial/industrial e a identificação das respectivas zonas de incerteza associadas, de forma a estimar a extensão e forma da mancha de solos contaminados e programar a segunda campanha de investigação *in situ* de solos, na fase subsequente de investigação detalhada.

Tendo em vista efectuar o tratamento diferenciado para dois horizontes do terreno, as amostras foram agrupadas para 2 níveis de profundidade:

a) um nível superior, até aos 2.5m de profundidade;

b) um nível inferior, abaixo dos 2.5m de profundidade.

O limite de separação do nível superior e inferior do terreno teve por base a informação dos perfis litológicos no que respeita a homogeneidade do substrato, a composição média argilosa dos níveis amostrados e a profundidade média do nível freático.

Análise estatística - Nível superior do terreno (até aos 2.5m de profundidade)

Das 65 amostras de solo (62 amostras correspondentes a 41 poços e 3 a amostras recolhidas em sondagens), 44 pertencem ao nível superior do solo (inferior a 2.5m de profundidade) (*in* WEBER/QUIMIPARQUE, 2004b).

Em 10 dos poços foram recolhidas 2 amostras (A e B) acima dos 2.5m de profundidade. Nesta fase do estudo, optou-se por assumir, de forma conservadora, os valores mais elevados de concentração dos poluentes para a profundidade média das 2 amostras. Assim, obteve-se um conjunto de 34 amostras relativas ao nível superior do terreno.

Na figura 4.44 apresenta-se, em gráfico, a profundidade média de amostragem das 34 amostras correspondentes ao nível superior do terreno. As amostras identificadas no gráfico como "PAB" resultam da agregação dos resultados de duas amostras A e B (*in* WEBER/QUIMIPARQUE, 2004b).

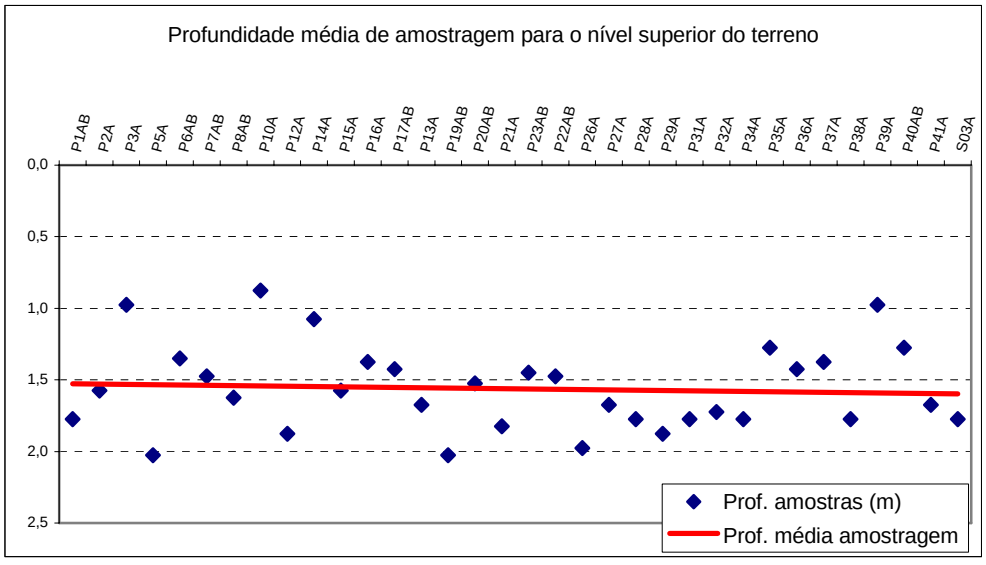


Figura 4.44 – Profundidade das amostras para o nível superior do terreno

No Quadro B.2.5 do ANEXO B.2 (Fase exploratória), apresentam-se os estatísticos básicos calculados para o nível superior do terreno, no conjunto das 34 amostras. A sua análise

permite tecer algumas considerações acerca das variáveis em estudo para o nível superior do solo:

- A variabilidade da maioria dos elementos químicos é elevada o que traduz dificuldade para a estimação de valores;
- Apenas os elementos As, Ba, Cu, Pb e Sb apresentam concentrações acima dos valores de referência;
- os elementos Cd, Co, Mo, Sn e Ag ocorrem abaixo dos valores de referência.

Nível superior do terreno - Estimação da morfologia das manchas de contaminação

Para a estimação da morfologia da mancha de solos contaminada com os principais poluentes utilizou-se o método de estimação da *Krigagem Morfológica ou da Indicatriz* (tal como descrito em 3.3.2.), para os elementos químicos cujos teores se encontram acima dos valores de referência indicados pelas normas canadianas de Ontário. Foi utilizado o *software geoMS*.

De forma a visualizar a distribuição das concentrações dos elementos químicos dos solos, acima dos respectivos valores de referência, apresentam-se, nas figuras 4.45 a 4.51, os mapas da área de estudo com a localização das amostras cujos teores de metais pesados se encontram acima dos valores de referência, para uso residencial e comercial/industrial, no nível superior do terreno.

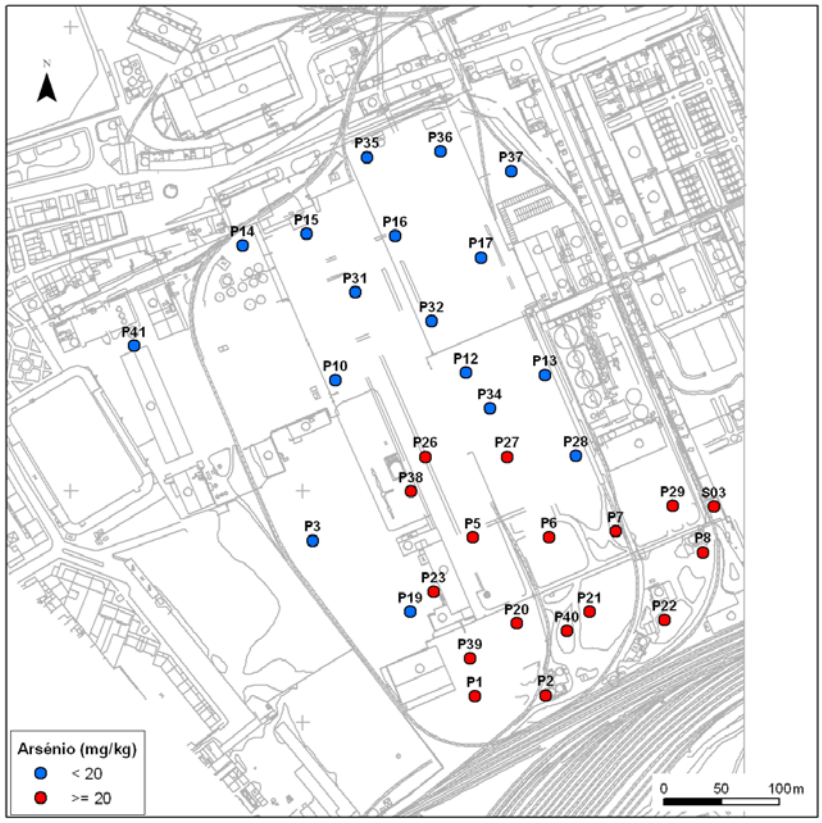


Figura 4.45 – Nível superior – Solo – As>=20mg/kg (uso residencial)

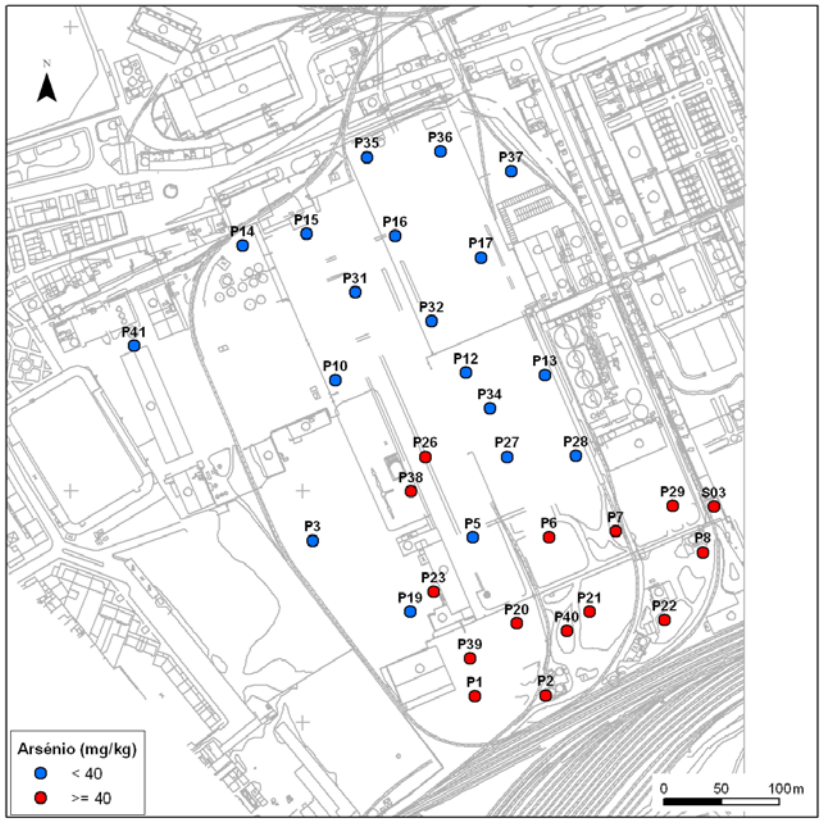


Figura 4.46 – Nível superior – Solo – As>=40mg/kg (uso comercial/industrial)

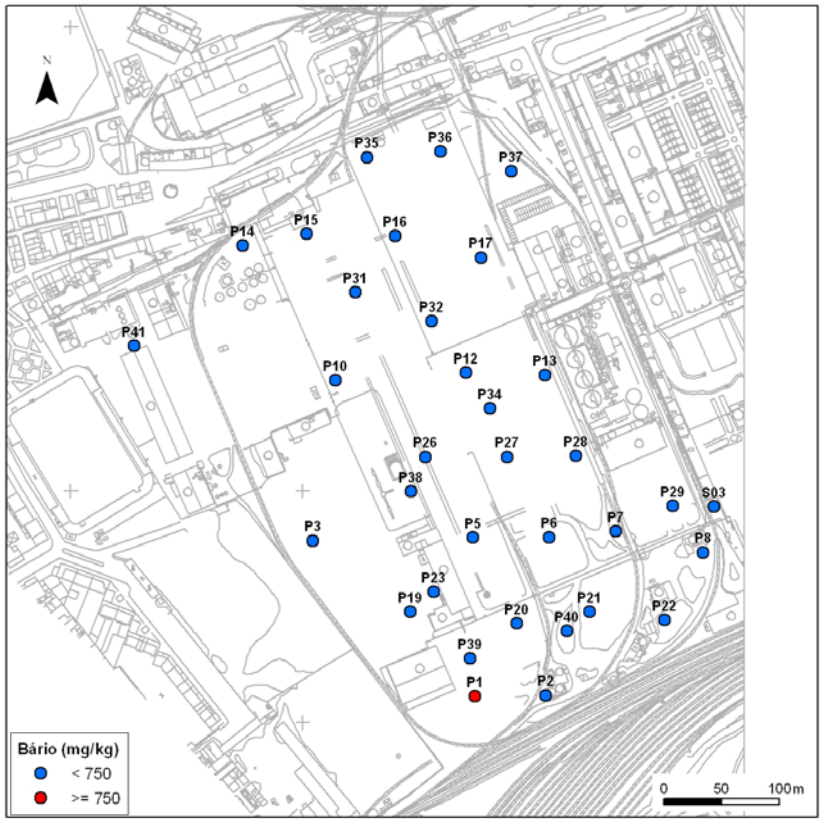


Figura 4.47 – Nível superior – Solo – Ba>=750mg/kg (uso residencial e comercial/industrial)

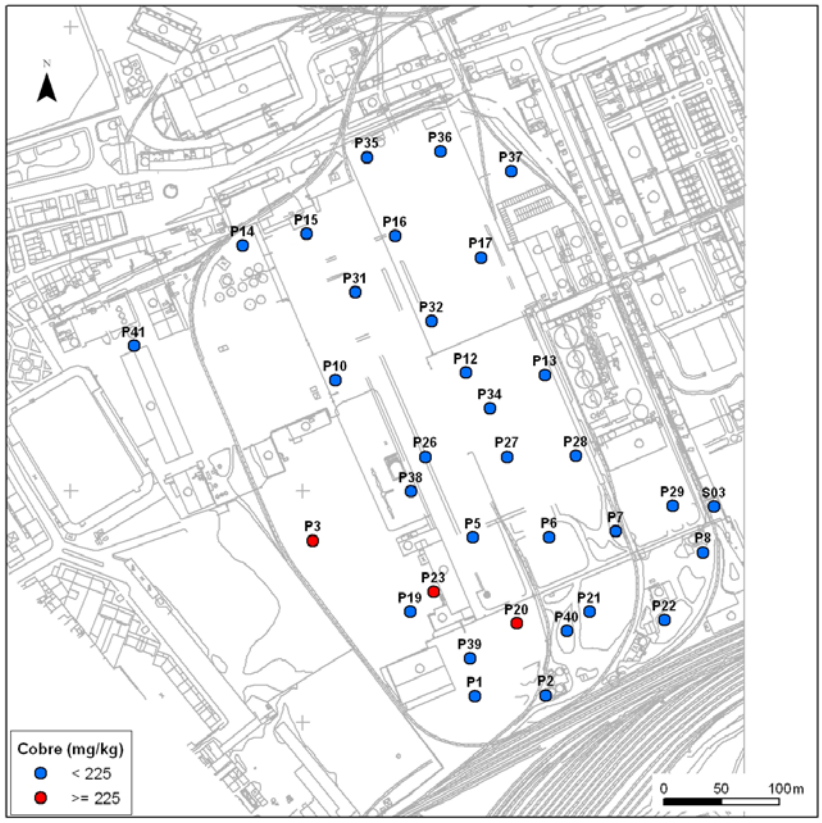


Figura 4.48 – Nível superior – Solo – Cu>=225mg/kg (uso residencial e comercial/industrial)

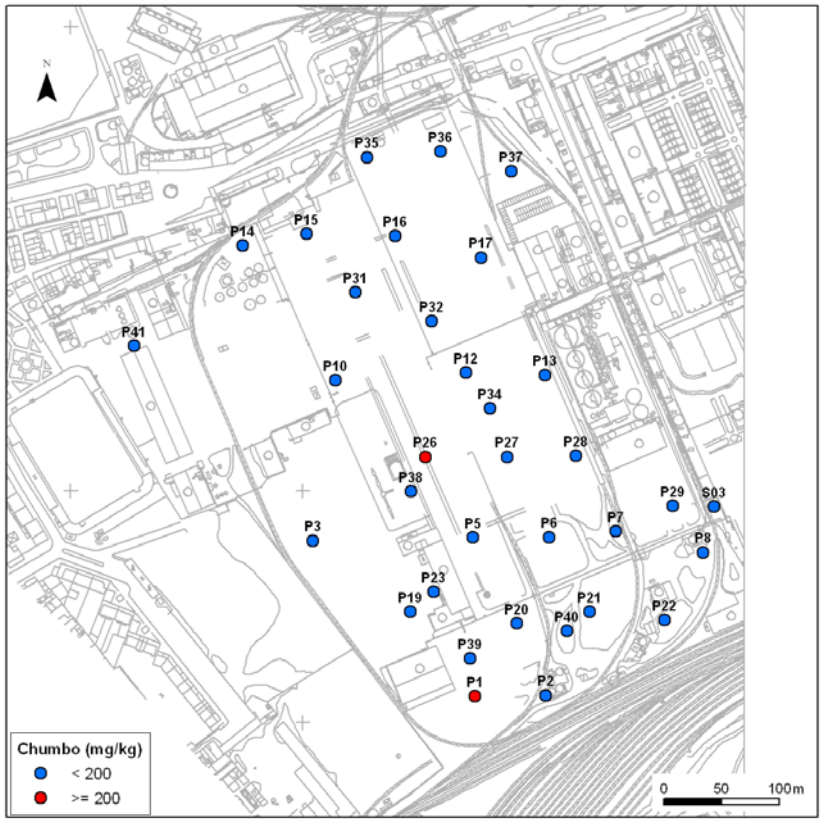


Figura 4.49 – Nível superior – Solo – Pb>=200mg/kg (uso residencial)

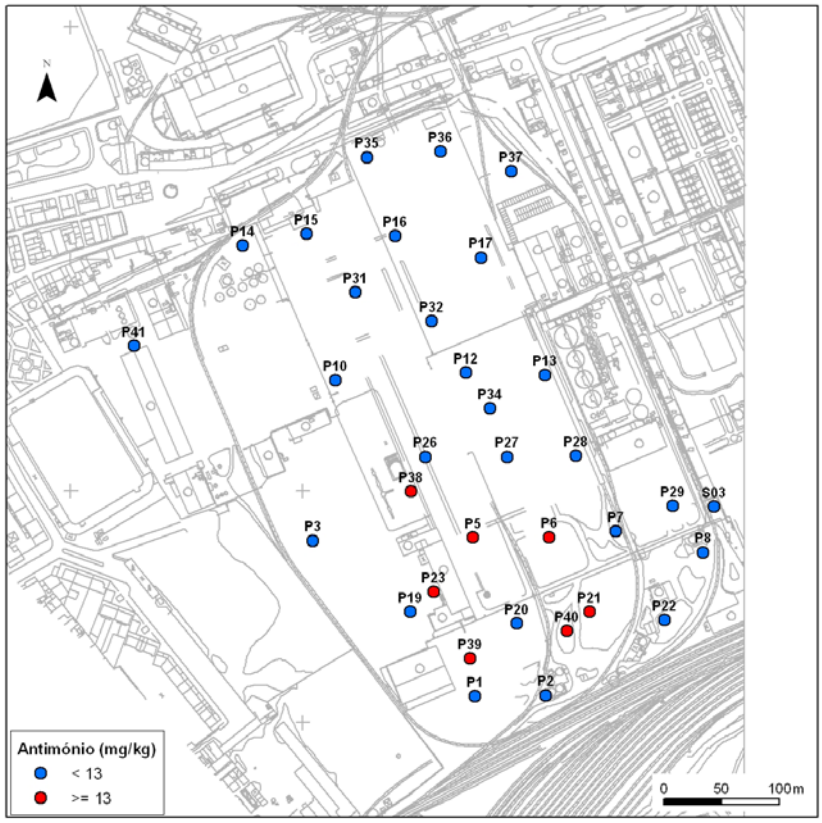


Figura 4.50 – Nível superior – Solo – Sb>=13mg/kg (uso residencial)

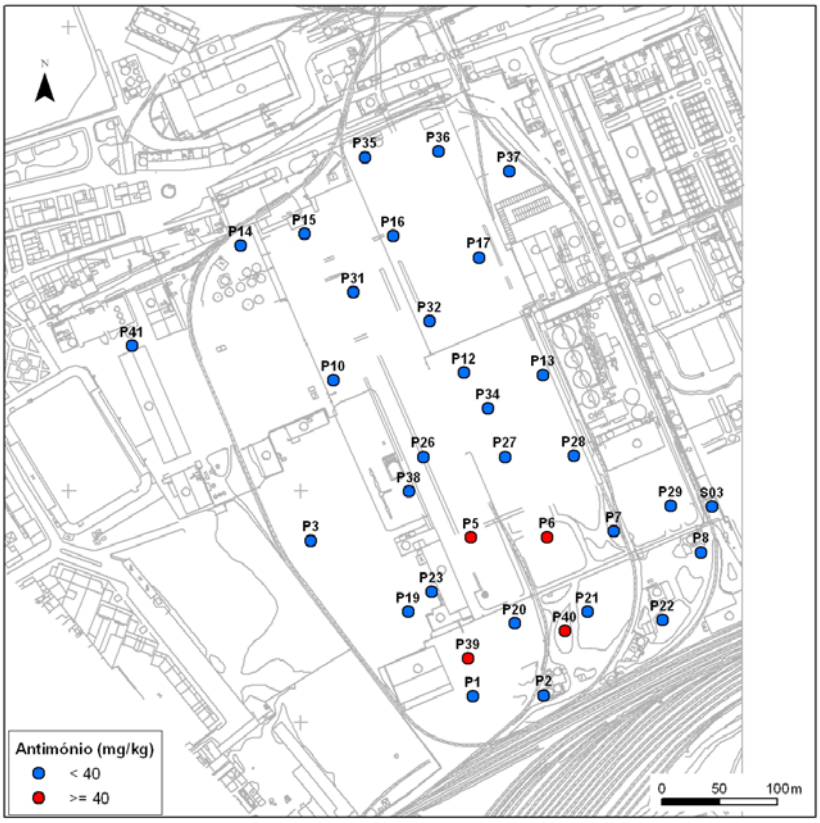


Figura 4.51 – Nível superior – Solo – Sb>=40mg/kg (uso comercial/industrial)

Para o conjunto de dados disponível (*in* WEBER/QUIMIPARQUE, 2004b), verificou-se que apenas os elementos As, Ba, Cu, Pb e Sb apresentam concentrações acima dos valores de referência. Dos elementos significativos presentes nas amostras apenas o As apresenta expressão espacial, isto é, os restantes elementos ocorrem isoladamente, não sendo possível a sua estimação espacial: o Ba ocorre apenas numa 1 amostra; o elemento Cu, em 3 amostras; o Pb em 2 amostras e o Sb ocorre em 7 amostras, para o valor de referência de uso residencial, e apenas em 4 amostras, acima da referência para uso industrial/comercial. Os elementos Cd, Co, Mo, Se e Ag ocorrem com pouca frequência e abaixo dos valores de referência.

Assim, para a avaliação do grau de contaminação dos solos no nível superior do terreno, procedeu-se à estimação dos teores de concentração da variável As, para os valores de referência de uso residencial e industrial/comercial.

Estimação do teor de arsénio para Uso Residencial (As>20mg/kg)

Com auxílio do *softwar*e de geoestatística *geoMS* a variável *As* foi transformada em variável

indicatriz, tal como descrito em 3.3.2.1. Na figura 4.52 apresenta-se o semi-variograma experimental para a variável As>=20mg/kg.

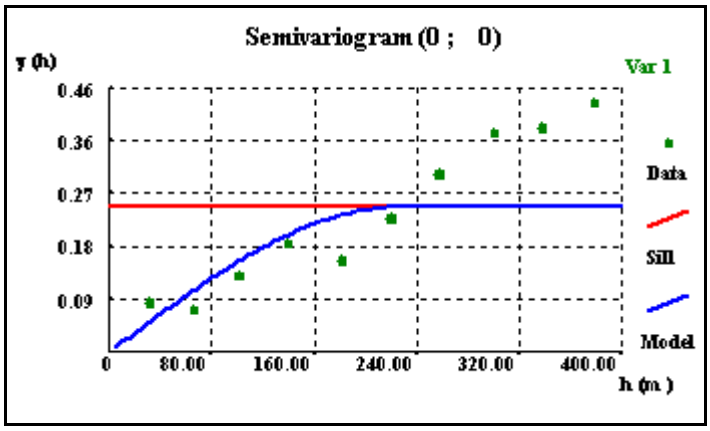


Figura 4.52 – Semi-variograma experimental para As>=20mg/kg (nível superior do terreno)

No Quadro 4.5 apresentam-se os respectivos parâmetros de ajustamento do modelo esférico do variograma experimental de As>=20mg/kg.

Quadro 4.5 – Parâmetros do variograma (As>=20mg/kg) – nível superior

Variável	Amplitude (m)	Efeito pepita (C0)	Variância (C0 + C1)	modelo
As>=20mg/kg	225	0	0.25	esférico

Foi estimada uma malha regular de 225 por 209 *pixels* (47025 blocos estimados) com um espaçamento de 2.5m, para uma área total de 293906m^2. Na figura 4.53 apresenta-se o mapa de probabilidades de ocorrência de As>=20mg/kg estimado para o nível superior do terreno e a localização das respectivas amostras de solo utilizadas, bem como as infra-estruturas existentes.

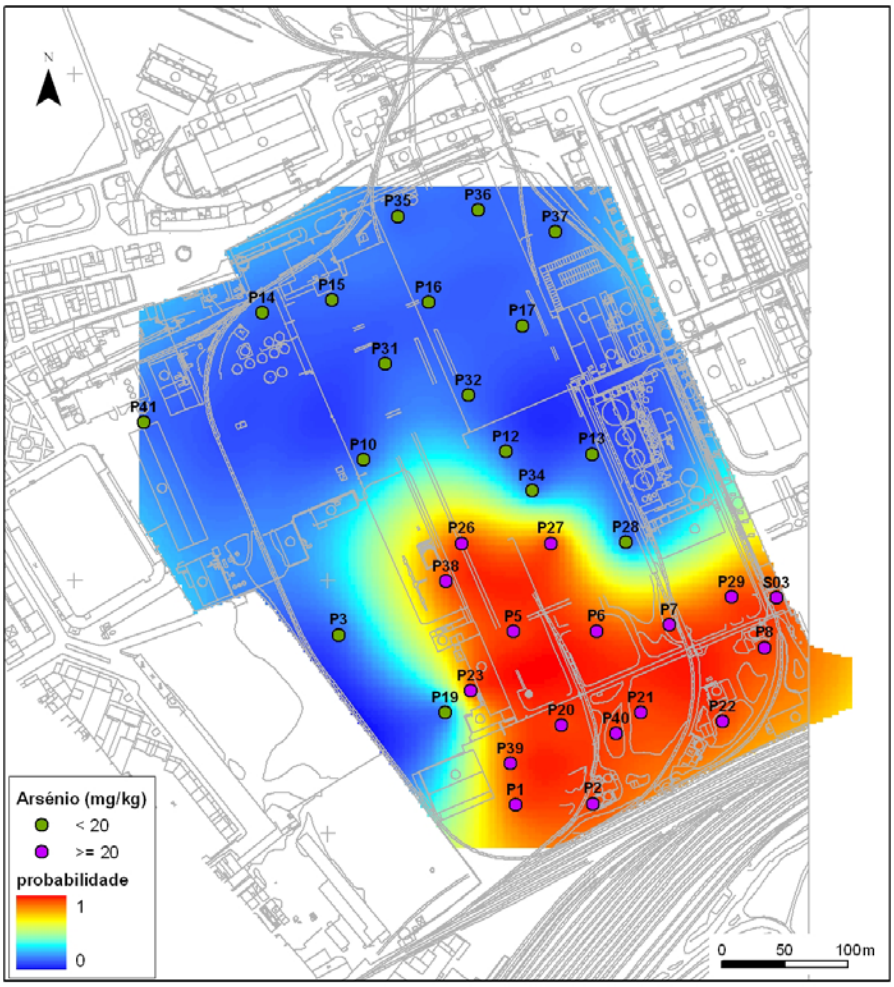


Figura 4.53 – Probabilidade de As>=20mg/kg - nível superior (uso residencial)

Os estatísticos e a distribuição dos valores de probabilidade estimados para o nível superior do terreno apresentam-se na figura 4.54.

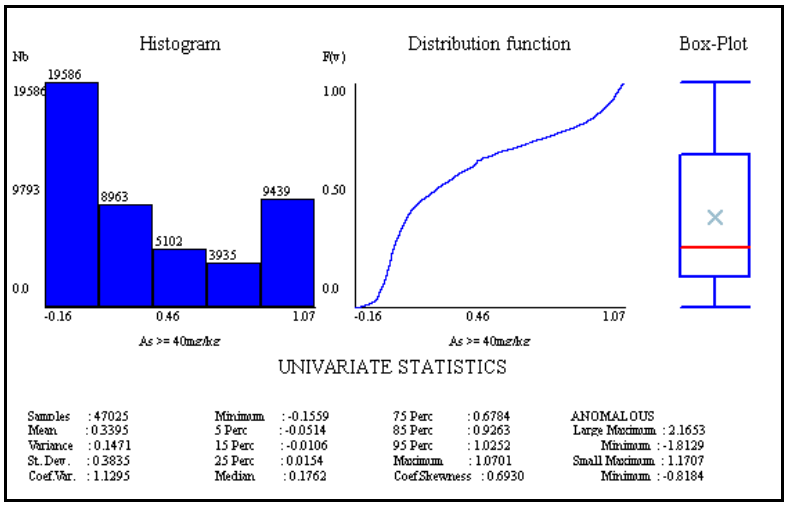


Figura 4.54 – Estatísticos do mapa de probabilidades As>=20mg/kg

O valor da média (≈ 0.33) representa a proporção de pontos estimados acima de 20mg/kg de As.

Os mapas de probabilidade são transformados em mapas binários, tal como descrito em 3.3.2.2., e o resultado são mapas que representam a morfologia das manchas de contaminação do solo, cujos teores estão acima do valor de referência considerado. Na figura 4.55 apresenta-se o mapa de contaminação dos solos para teores de arsénio superiores ao valor de referência para uso residencial (As>=20mg/kg) e o zonamento das respectivas áreas de incerteza.

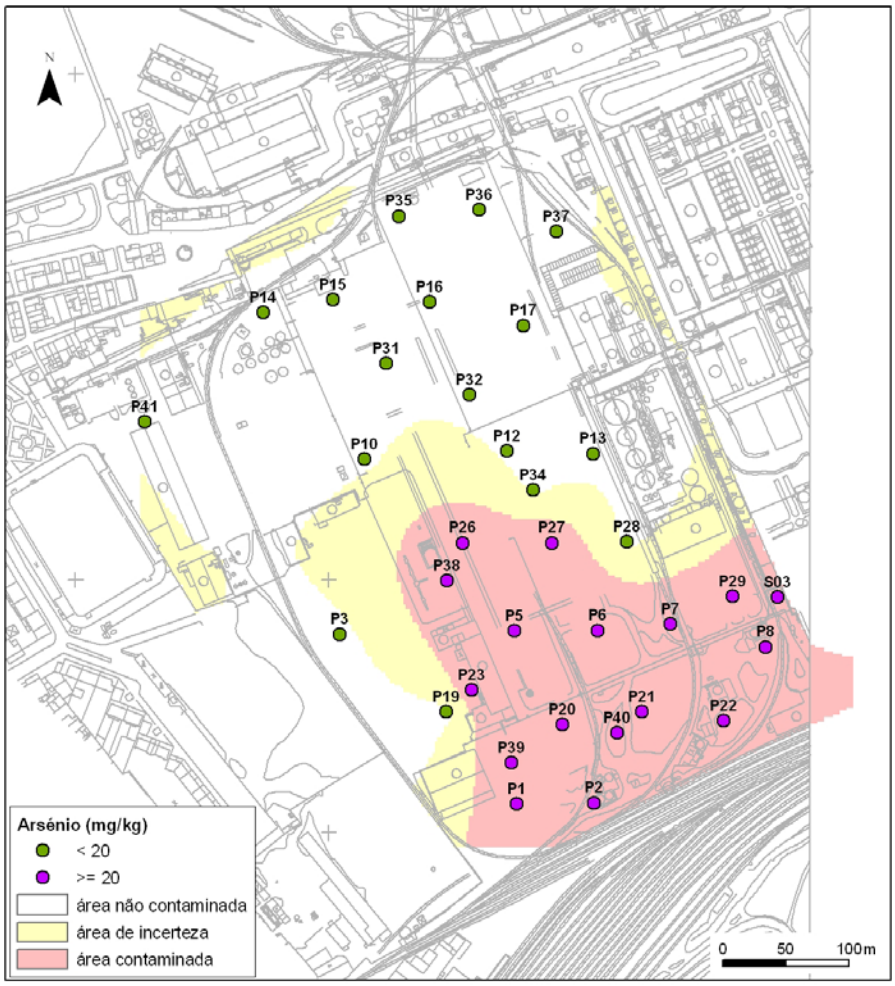


Figura 4.55 – Mancha de solos com As>=20mg/kg – nível superior (uso residencial)

Observa-se que, no nível superior do terreno, os solos contaminados por arsénio concentram-se na parte central e SE da área industrial, numa mancha contínua, alongada segundo a direcção NW-SE, ocupando cerca de 28% da área total estudada.

As áreas de incerteza acompanham a fronteira entre os solos não contaminados (valores de

As<20mg/kg) e os solos contaminados (teor de As>=20mg/kg), orientando desta forma os trabalhos a realizar numa fase posterior de investigação.

Estimação do teor de arsénio para Uso Comercial/Industrial (As>40mg/kg)

Tal como no caso anterior, a variável *As* foi transformada em variável indicatriz, mas neste caso para o valor de referência comercial/industrial, ou seja, para teores de As>=40mg/kg. O variograma experimental calculado para a variável As>=40mg/kg, bem como os respectivos parâmetros de ajustamento do modelo, apresentam-se na figura 4.56 e no Quadro 4.6, respectivamente.

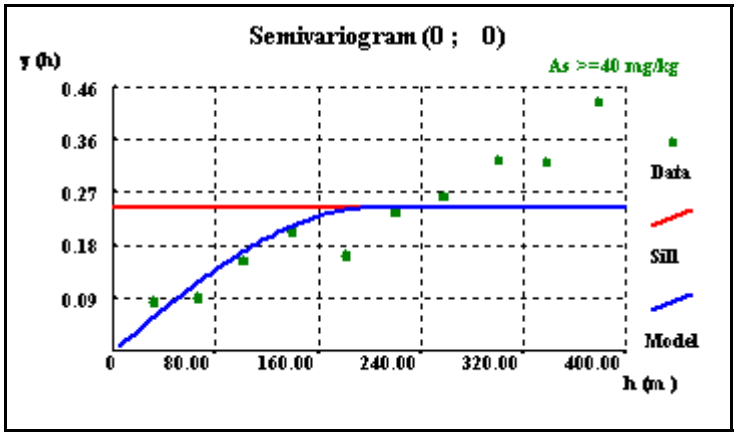


Figura 4.56 – Semi-variograma- solos nível superior (As>=40mg/kg)

Quadro 4.6 – Parâmetros do variograma (As>=40mg/kg) – nível superior

Variável	Amplitude (m)	Efeito pepita (C0)	Variância (C0 + C1)	modelo
As>=40mg/kg	200	0	0.247	esférico

Para uma variável indicatriz, o valor da amplitude do variograma representa a dimensão média ou contiguidade, do "corpo" a estimar: contaminado/não contaminado. Note-se que a amplitude do variograma para a variável As>=40mg/kg é pouco menor (200m) do que a amplitude encontrada para a variável As>=20mg/kg (225m), o que significa que as manchas de contaminação a estimar irão ser muito idênticas.

Na figura 4.57 apresenta-se o mapa de probabilidades de ocorrência do arsénio acima do valor de referência para uso industrial/comercial (As>=40mg/kg), estimado com base nas 34 amostras de solo.

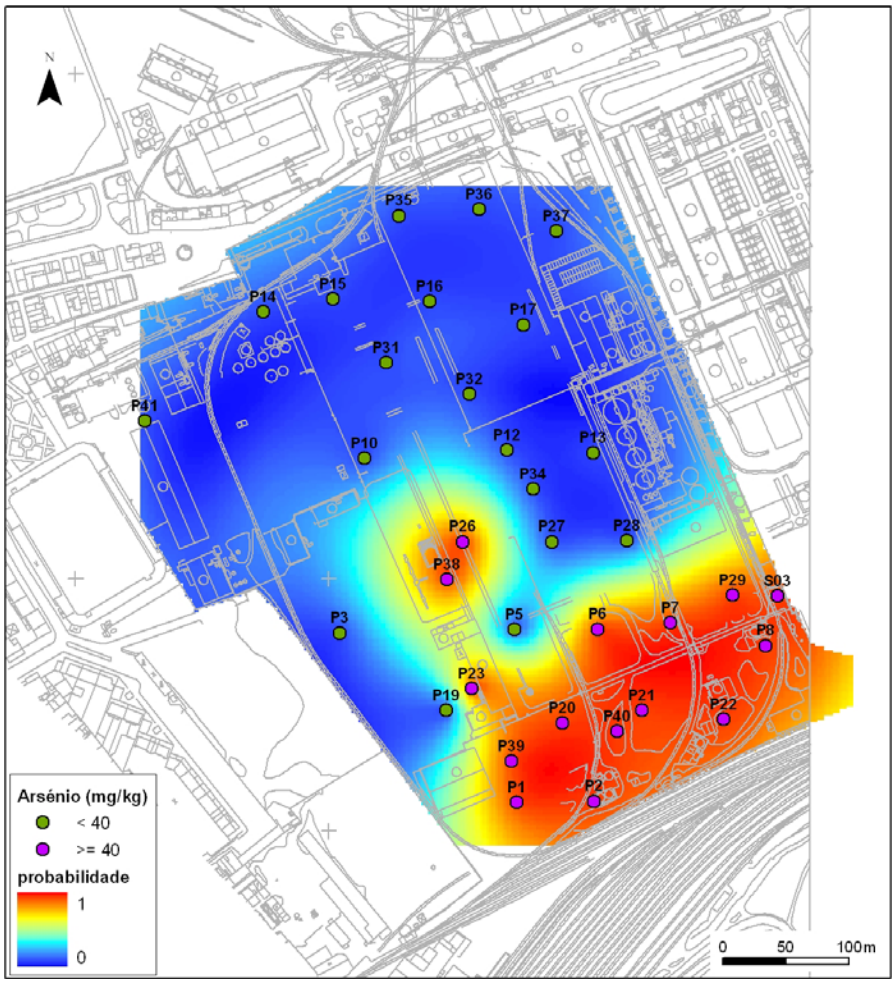


Figura 4.57 – Probabilidade de As>=40mg/kg - nível superior (uso comercial/industrial)

Na figura 4.58 apresenta-se a distribuição dos valores de probabilidade estimados e respectivos estatísticos. A média dos valores estimados ($m_{I>=40mg/kg} \approx 0.31$) representa a proporção de pontos estimados acima do valor de referência considerado (cerca de 31% da área total estimada).

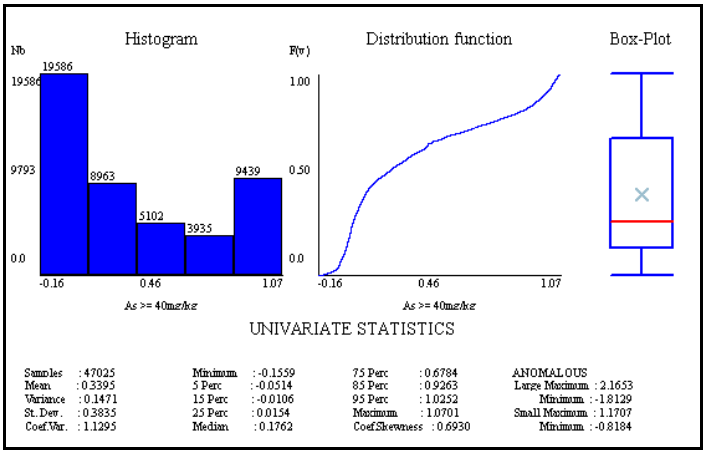


Figura 4.58 – Estatísticos do mapa de probabilidades As>=40mg/kg

A morfologia das áreas de solo com teores de As>=40mg/kg resulta da transformação do mapa de probabilidades estimado em mapa binário, com base na média ou proporção dos valores estimados acima do valor de referência. Na figura 4.59 apresenta-se o mapa de contaminação dos solos para teores de arsénio superiores ao valor de referência para uso comercial/industrial.

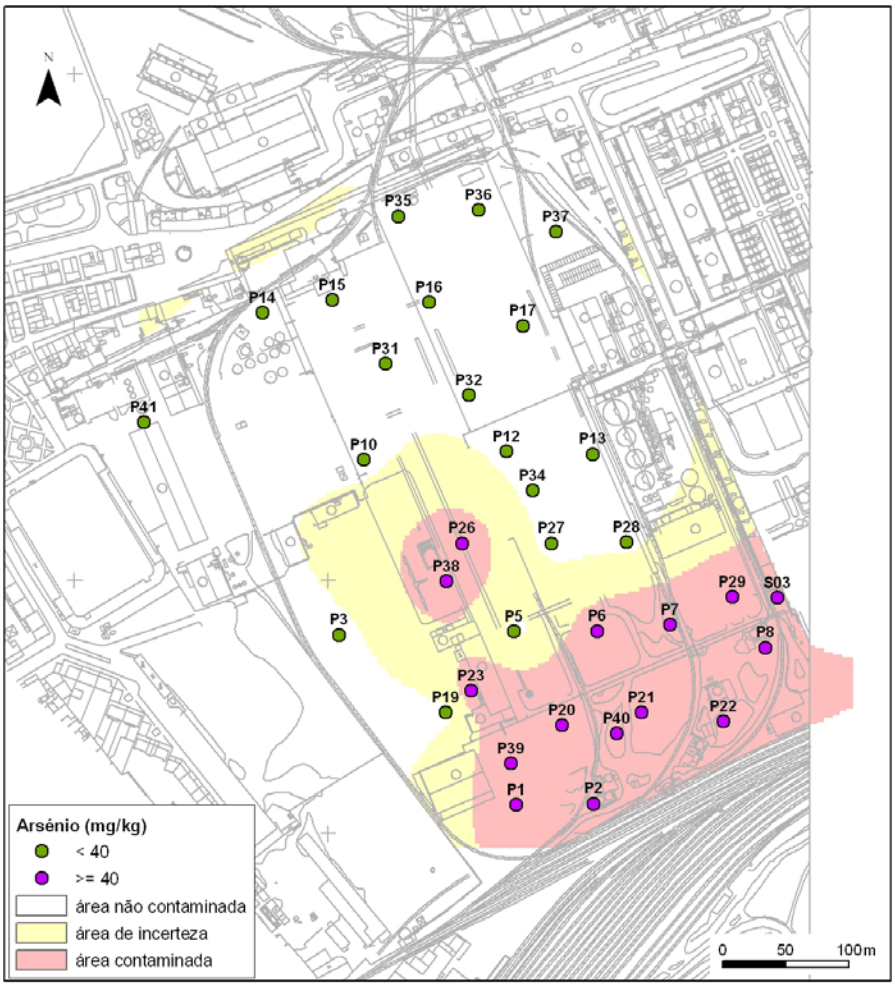


Figura 4.59 – Mancha de solos com As>=40mg/kg - nível superior (uso comercial/industrial)

Pela observação dos mapas das figuras 4.55 e 4.59 refere-se que:

- os teores de arsénio acima do valor de referência para uso comercial/industrial concentram-se na zona SE da área industrial e ocupam cerca de 22.5% da área total estudada.
- A diferença encontrada na morfologia e extensão da mancha de contaminação é reduzida e deve-se ao facto de apenas duas das amostras (poços P5 e P7) apresentarem valores de AS entre os 20mg/kg e os 40mg/kg, ou seja, todas as restantes apresentam valores iguais ou superiores a 40mg/kg;.

As zonas de incerteza estimadas em torno da mancha de contaminação para uso comercial/industrial sugerem que sejam realizados mais 2 ou três poços para amostragem dos solos nas proximidades dos P5 e P27, de forma a aferir sobre a continuidade da mancha de contaminação entre a zona sul e central oeste (figura 4.57).

Análise estatística - Nível inferior do terreno (profundidade superior a 2.5 metros)

Da totalidade das 65 amostras, 21 correspondem ao nível inferior do terreno, ou seja, encontram-se a profundidade superior aos 2.5m, até aos 4.3m (profundidade máxima de colheita das amostras de solo). A profundidade média das amostras representativas do nível inferior do terreno é de cerca de 3 metros.

No Quadro B.2.6 do ANEXO B.2 (Fase exploratória), apresentam-se os estatísticos calculados para os teores químicos das 21 amostras de solo respeitantes ao nível inferior do terreno. A análise conjunta dos resultados analíticos da concentração de elementos químicos no nível inferior do solo (*in* WEBER/QUIMIPARQUE, 2004b) e respectivos estatísticos permitiu observar que:

- os valores de concentração de metais pesados no nível inferior do terreno apresentam grande variabilidade (coeficiente de variação *cv* superior a 1);
- comparando os estatísticos do Quadro B.2.5 (Anexo B.2), relativo ao nível superior do terreno, com o Quadro B.2.6 (Anexo B.2), verifica-se que, regra geral, os teores médios dos elementos decrescem com a profundidade;
- da totalidade das 27 variáveis analisadas apenas 3 apresentam concentração acima dos valores de referência, são estas: o As – com 10 observações acima dos 20mg/kg (das quais apenas 6 acima dos 40mg/kg); o Cu – apenas 5 amostras apresentam teores acima dos 225mg/kg; o Sb – em que apenas uma amostra se encontra acima dos valores de referência.

Nível inferior do terreno - Estimação da morfologia das manchas de contaminação

Para a estimação da morfologia das manchas de solo contaminado no nível inferior do terreno, cada uma das variáveis das 21 amostras foi transformada em variável indicatriz para os elementos químicos acima dos valores de referência (tal como descrito em 3.3.2.1.). Nas

figuras 4.60 a 4.63, apresentam-se os mapas da área de estudo com a localização das amostras correspondentes ao nível inferior do terreno, cujos teores de metais pesados se encontram acima dos valores de referência considerados para uso residencial e comercial/industrial.

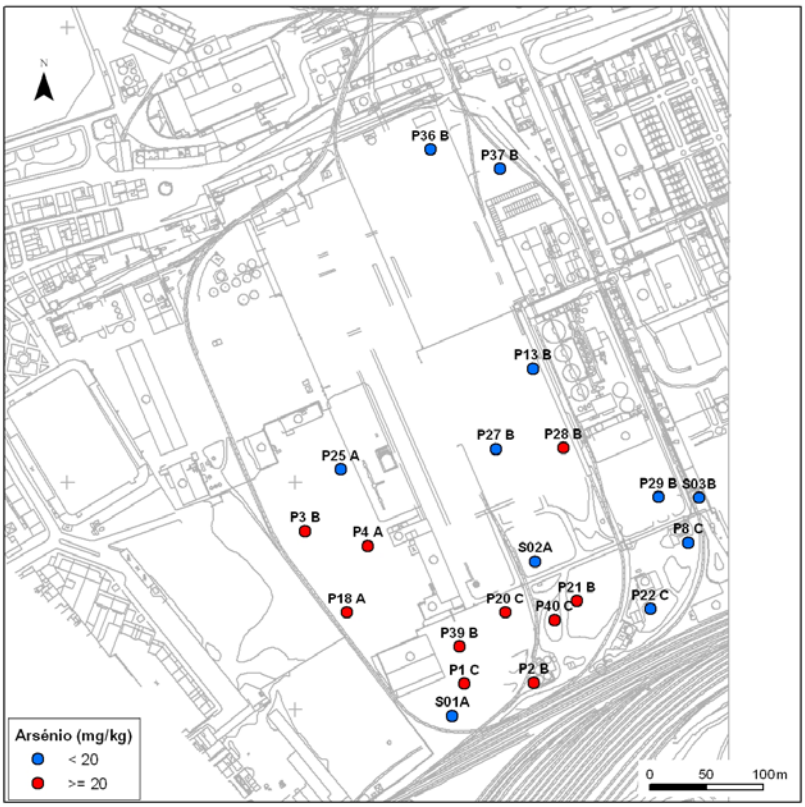


Figura 4.60 – Nível inferior - Solo - As>=40mg/kg (uso residencial)

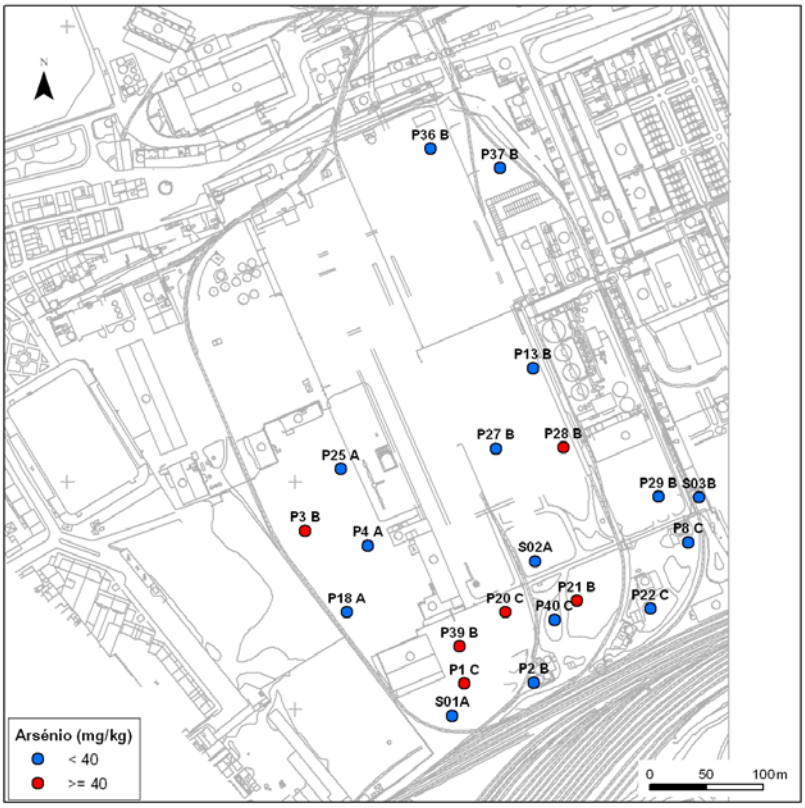


Figura 4.61 – Nível inferior - Solo - As>=40mg/kg (uso comercial/industrial)

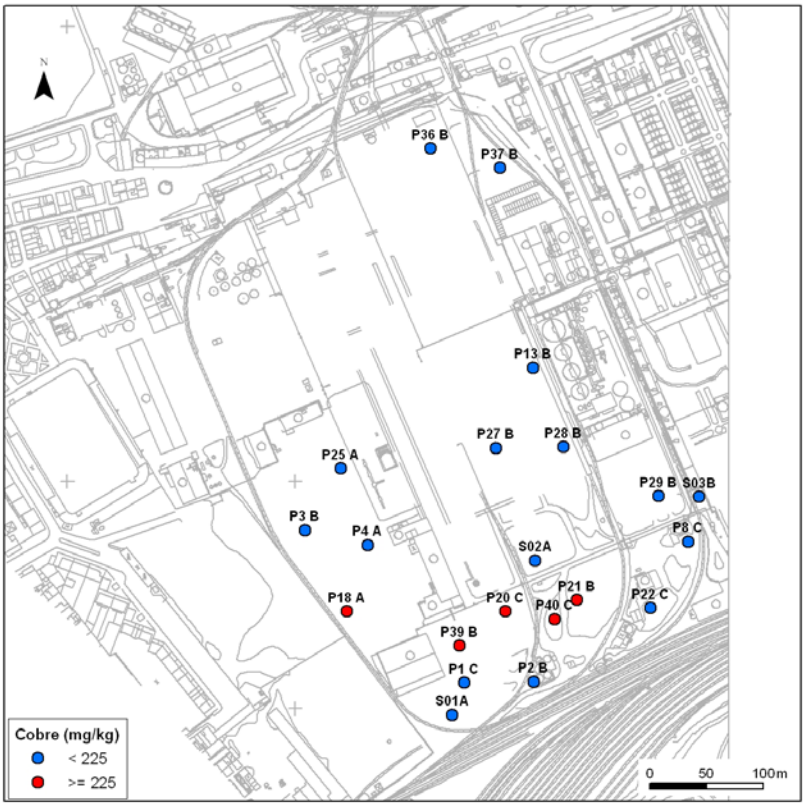


Figura 4.62 – Nível inferior - Solo - Cu>=225mg/kg (uso residencial e comercial/industrial)

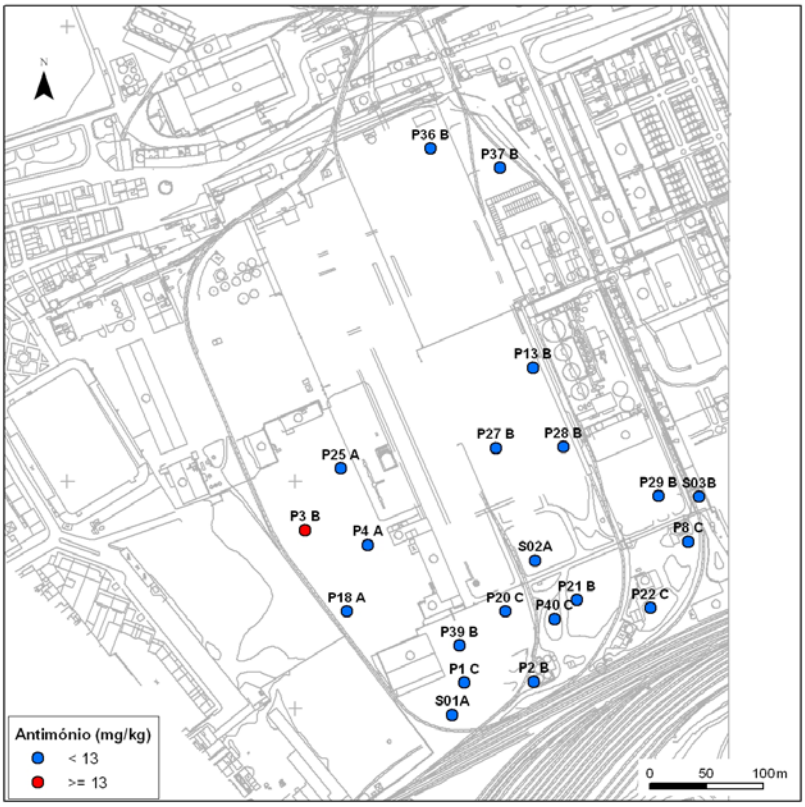


Figura 4.63 – Nível inferior - Solo - Sb>=40mg/kg (uso residencial)

Observa-se que apenas o elemento químico As apresenta ocorrência generalizada na área (com 10 observações acima dos 20mg/kg) e assim, tal com para o nível superior do terreno, apenas se procedeu à estimação do elemento químico As, para os valores de referência de uso residencial e comercial/industrial.

Estimação do teor de arsénio para Uso Residencial (As>=20mg/kg)

Para a estimação da morfologia da mancha de contaminação de solo para uso residencial, a variável As, medida nas 21 amostras de solo, foi transformada em variável indicatriz e calculado o respectivo variograma experimental. O ajustamento do variograma foi realizado através de um modelo esférico, tal como ilustrado na figura 4.64.

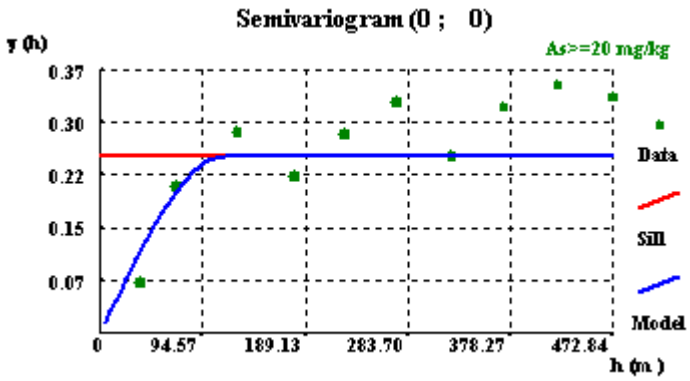


Figura 4.64 – Semi-variograma experimental para As>=20mg/kg (nível inferior)

Os parâmetros de ajustamento do variograma, utilizados para a krigagem morfológica, apresentam-se no Quadro 4.7.

Quadro 4.7 – Parâmetros do variograma (As>=20mg/kg) – nível inferior

Variável	Amplitude (m)	Efeito pepita (C0)	Variância (C0 + C1)	modelo
As>=20mg/kg	115	0	0.249	esférico

Para a estimação por krigagem utilizou-se uma malha regular de 225 por 209 *pixels* e um espaçamento de 2.5m, numa área total de 293906m^2

Na figura 4.65 apresenta-se o mapa de probabilidades de ocorrência de As>=20mg/kg estimado para o nível inferior do terreno.

Na figura 4.66 apresenta-se o mapa morfológico de contaminação obtido para o nível inferior do terreno, para teores de As acima do valor de referência para uso residencial.

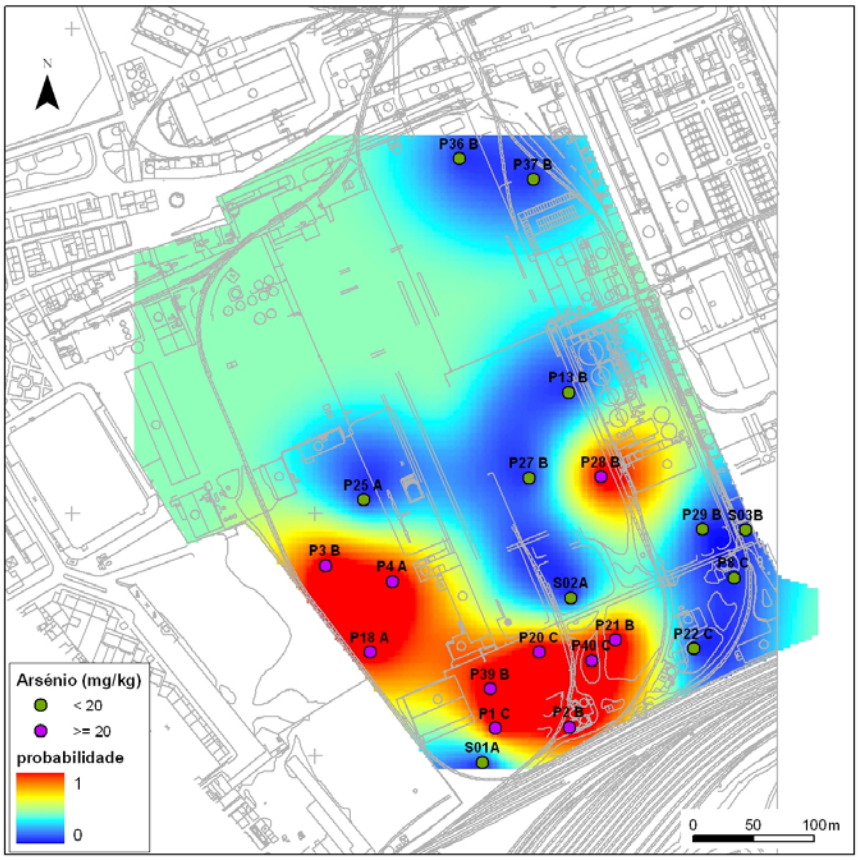


Figura 4.65 – Probabilidade de As>=20mg/kg – nível inferior (uso residencial)

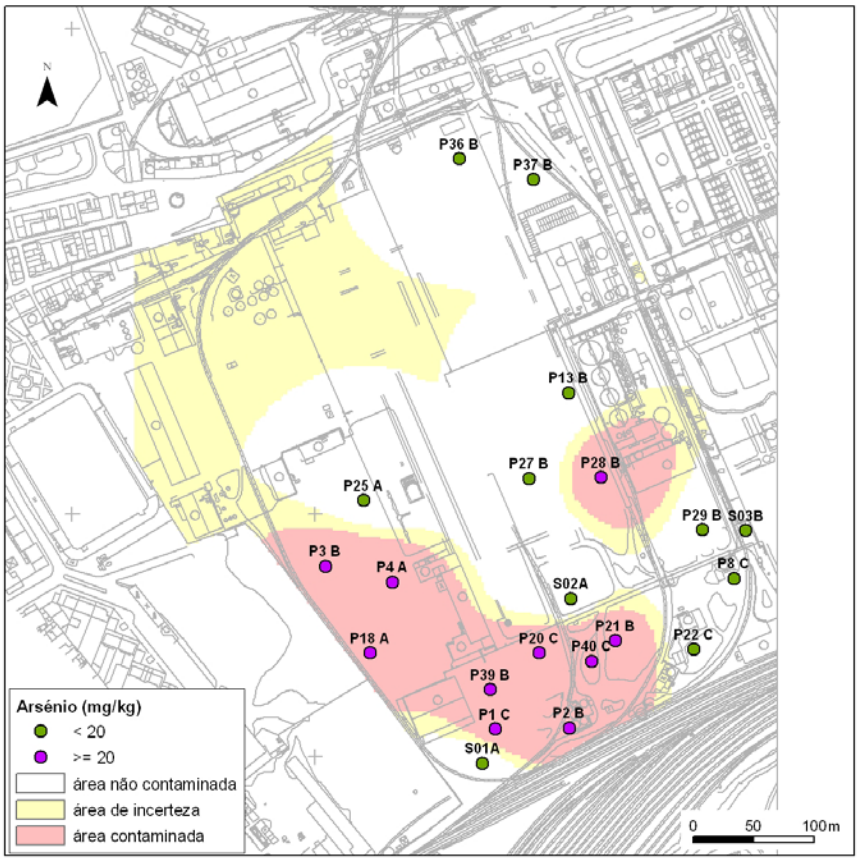


Figura 4.66 – Mancha de solos com As>=20mg/kg – nível inferior (uso residencial)

Pela análise dos mapas das figuras observa-se o seguinte:

- Existem duas manchas de solo contaminado – uma menor, isótropa, a Este, e uma outra, mais extensa, alongada segundo a direcção NW-SE, que se estende à zona sul da área de estudo;
- redução e deslocamento aparente da pluma de contaminação em As de S-SE para W (relativamente ao nível superior do terreno) que poderá ser explicada por diversos factores, nomeadamente:
    - factores intrínsecos das condições do meio que afectam a mobilidade e disponibilidade do As nos solo, em particular, a ocorrência de enxofre e de óxidos e hidróxidos de Fe derivados dos resíduos de pirite (localizados preferencialmente na parte WSW da área de estudo)
    - a existência de compostos fosfatados na área (fábrica de fosfato dicálcico, localizada na parte Este da zona em estudo e antiga produção de ácido fosfórico).

Não apenas estes, como também outros factores intrínsecos do meio referidos em BATISTA (2003), tais como o potencial redox, a textura dos solos, o teor em argila, o pH, o teor em matéria orgânica, e outros, vão ter um papel determinante na mobilidade e disponibilidade do As nos solos (ADRIANO, 1986; KABATA-PENDIAS *&* PENDIAS, 1985; *in* BATISTA, 2003).Trata-se de aspectos que deverão ser desenvolvidos em trabalhos futuros.

Neste nível do solo, a extensão da pluma de contaminação do solo em As é de cerca de 18% da área total estudada.

Estimação do teor de arsénio para Uso Comercial/Industrial (As>=40mg/kg)

Apenas 6 das 21 amostras apresentam teores de As superiores aos valores de referência para uso industrial/comercial, o que impossibilita a análise estrutural desta variável visto não ser possível ajustar um modelo ao variograma experimental calculado (figura 4.67).

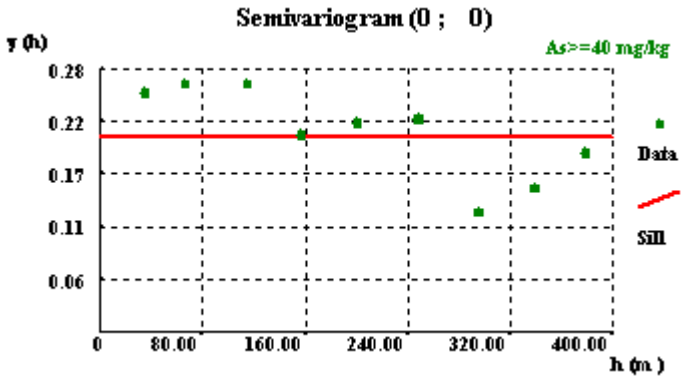


Figura 4.67 – Variograma experimental para As>=40mg/kg (nível inferior)

Assim, apenas com a informação disponível, não foi possível estimar a dispersão do As no solo para teores acima de 40mg/kg e no horizonte pretendido.

Integração dos níveis de terreno contaminados com as características do terreno

Com vista a relacionar as concentração de As nos solos com a composição argilosa do substrato foram integrados, através do *software* ArcGIS v.8.1 (ESRI, 2003), os seguintes mapas para dois níveis do terreno (nível 1– até aos 2.5 m profundidade e nível 2 – dos 2.5 a 4.3m de profundidade):

(i) mapas estimados de solos contaminados com As>=20mg/kg
(ii) mapas estimados da fracção argilosa nos solos (acima de 6% e de 10% de argila)
(iii) topografia e infra-estruturas existentes no ano de 2003

Estimação da fracção argilosa nos solos

Para a estimação dos mapas com fracção argilosa acima de 10% e acima de 6% foi utilizado o método da krigagem da indicatriz. Para o nível superior do terreno a variável *% argila*, das 34 amostras de solo, foi transformada em variável indicatriz, para os valores de corte de 6% de argila e 10% de argila.

Igualmente para o nível inferior, foram criadas as variáveis indicatriz % de argila >= 6% e % de argila >= 10%, para a totalidade das 21 amostras deste horizonte.

Os variogramas calculados para cada uma das variáveis apresentam-se nas figuras 4.68 e 4.69.

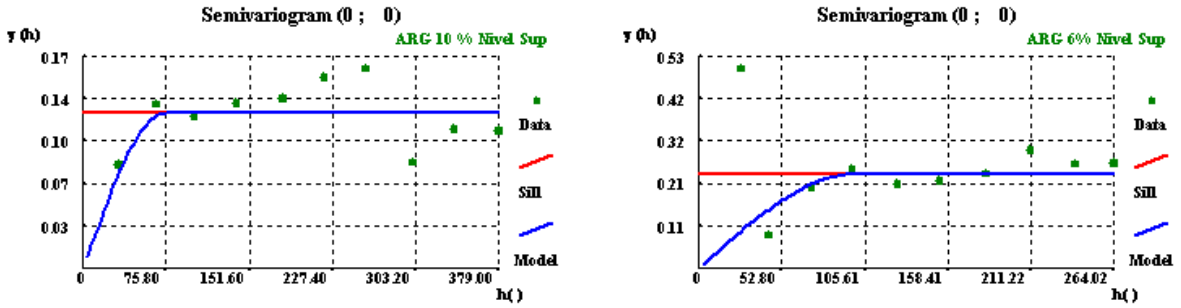


Figura 4.68 – Variogramas omni-direccionais – nível superior %argila>=10% e % argila>=6%

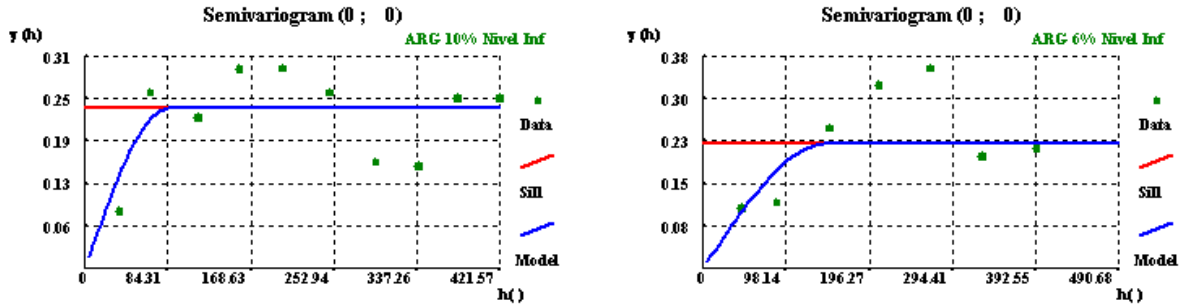


Figura 4.69 – Variogramas omni-direccionais – nível inferior %argila >= 10% e % argila >= 6%

Os parâmetros de ajustamento dos modelos dos variogramas apresentam-se no Quadro 4.8.

Quadro 4.8 – Parâmetros dos variogramas para krigagem morfológica dos teores em argila

Nível do terreno	Variável indicatriz	Modelo	Amplitude (m)	Efeito pepita (C0)	Variância (C0 + C1)
Superior	ARG>= 10%	esférico	75	0	0.125
	ARG>= 6%	esférico	100	0	0.236
Inferior	ARG>= 10%	esférico	85	0	0.236
	ARG>= 6%	esférico	145	0	0.222

Tal como se pode prever pela leitura das amplitudes dos variogramas, as manchas de solo argiloso a estimar no nível superior do terreno são sensivelmente menores do que as manchas a estimar no nível inferior.

A estimação das manchas de solo com teores de argila superiores a 6% e superiores a 10% realizada através do *software geoMS*.

Nas figuras 4.70 e 4.71 apresenta-se, em bloco diagrama, a integração dos mapas morfológicos de % de argila nos solos, os mapas de probabilidade de ocorrência de arsénio acima de 20mg/kg, a topografia do terreno, os poços e sondagens de prospecção e as infra-estruturas existentes.

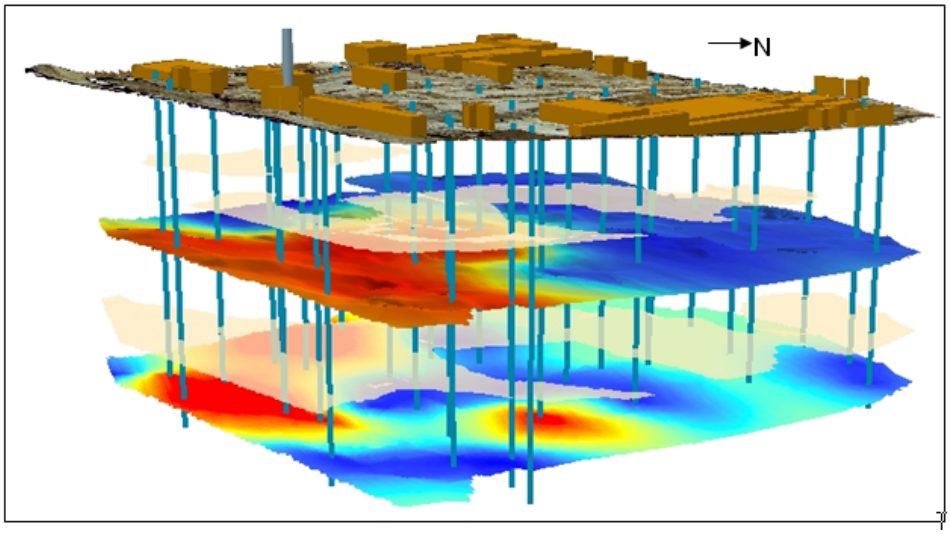


Figura 4.70 – Modelo 3D integração solos >= 6% argila e probabilidade As>=20mg/kg

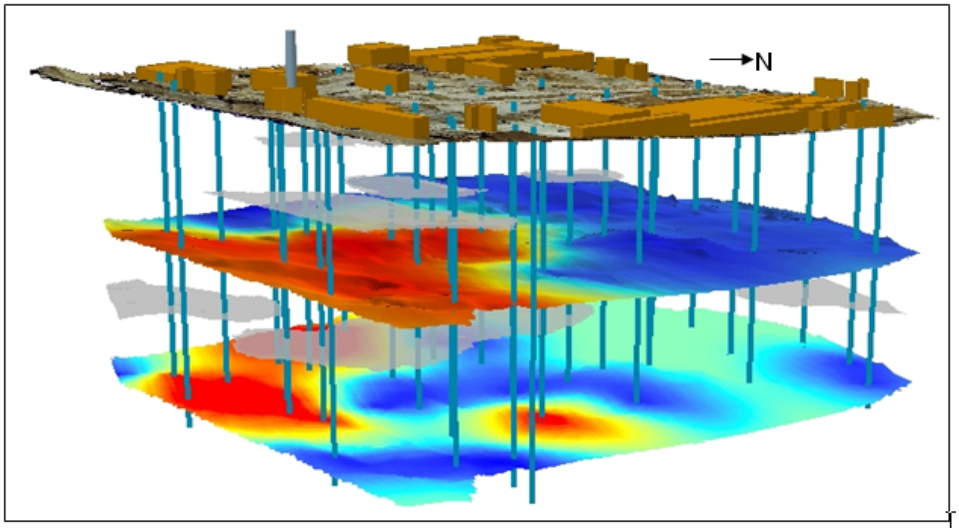


Figura 4.71 – Modelo 3D integração solos >= 10% argila e probabilidade As>=20mg/kg

Como se pode observar pelas figuras anteriores, embora seja difícil de estabelecer uma relação perfeita entre a forma das manchas de contaminação e a composição argilosa do solo, verifica-se que existe razoável coincidência espacial entre a probabilidade de ocorrência de teores de As acima de 20mg/kg e as unidades mais argilosas, em especial na zona sul da área de estudo.

De facto, dois dos factores que mais influenciam a mobilidade e disponibilidade do As são a

textura dos solos e os minerais argilosos. Estes últimos, além de possuírem elevada capacidade de adsorpção para o As, são frequentemente ricos em óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, também com elevada capacidade de adsorpção para o As (BATISTA, 2003) o que leva a que a mobilidade dos compostos de arsénio seja maior nos solos arenosos do que nos solos argilosos e, consequentemente, este elemento se concentre preferencialmente na fracção mais argilosa dos solos (% argila >= 10%), tal como se verifica nas referidas figuras.

Conclusões sobre a contaminação dos solos

Como síntese do estudo da contaminação dos elementos químicos analisados no solo refere-se que:

- Para o nível superior do terreno foram utilizadas 34 amostras de solo, colhidas a profundidades entre os 0.45 e os 2.5m; enquanto que para o nível inferior foram utilizadas 21 amostras, colhidas entre os 2.5m de profundidade e os 4.3m;

Relativamente aos elementos químicos analisados nas amostras recolhidas do nível superior verificou-se que:

- os elementos As, Ba, Cu, Pb e Sb apresentam concentrações acima dos valores de referência; no entanto, apenas o arsénio apresenta padrão de distribuição espacial para os teores acima dos valores de referência, enquanto que os elementos Ba, Cu, Pb, e Sb ocorrem isoladamente, não sendo possível a sua estimação espacial;
- os elementos Cd, Co, Mo, Se e Ag ocorrem com pouca frequência e abaixo dos valores de referência.

Quanto às determinações analíticas das amostras recolhidas no nível inferior do terreno, pode dizer-se que:

- os valores de concentração de metais pesados no nível inferior do terreno apresentam grande variabilidade;
- regra geral, os teores médios dos elementos decrescem com a profundidade;
- apenas 3 dos 56 elementos químicos identificados apresentam concentração acima dos valores de referência:
    - As – com 10 observações acima dos 20mg/kg (dos quais apenas 6 acima dos 40mg/kg);
    - Cu – apenas 5 amostras apresentam teores acima dos 225mg/kg;

- Sb – apenas uma amostra acima do valor de referência.

Contaminação do solo em arsénio (uso residencial)

- No nível superior do terreno os solos contaminados por arsénio concentram-se na parte central e SE da área industrial, numa mancha contínua, alongada segundo a direcção NW-SE, e ocupam uma extensão de cerca de 28% da área total estudada;
- No nível inferior do terreno, a morfologia das áreas contaminadas varia em relação ao nível superior: observam-se 2 manchas de solo contaminado – uma menor, isótropa, a Este (localizada nas proximidades de uma fábrica de fosfato dicálcico, ainda activa) e uma mais extensa, alongada segundo a direcção NW-SE, que se estende a Oeste à zona Sul da área de estudo, onde predominam os resíduos de pirite. A área ocupada pelas manchas de solo contaminado é de cerca de 18% da área total estudada;
- Na fase de investigação detalhada os poços a realizar deverão localizar-se junto aos limites das manchas de contaminação estimadas de forma a aferir a concentração dos elementos poluentes nas zonas de incerteza morfológica.

Contaminação do solo em arsénio (uso comercial/industrial)

- No nível superior do terreno os teores de arsénio acima do valor de referência para uso comercial/industrial concentram-se na zona SE da área industrial e ocupam cerca de 22.5% da área total estudada ;
- A diferença encontrada na morfologia e extensão da mancha de contaminação para os valores de referência residencial e comercial/industrial é reduzida e deve-se ao facto de apenas duas das amostras (poços P5 e P27) apresentarem valores de AS entre os 20mg/kg e os 40mg/kg, ou seja, todas as restantes apresentam valores iguais ou superiores a 40mg/kg;
- As zonas de incerteza estimadas em torno da mancha de contaminação para uso comercial/industrial sugerem que sejam realizados mais 2 ou três poços para amostragem dos solos nas proximidades dos poços P5 e P27, de forma a aferir sobre

a continuidade da mancha de contaminação entre a zona Sul e central Oeste da área de estudo;

- O As concentra-se preferencialmente na fracção mais argilosa dos solos (teores em argila >=10%);
- Não foi possível estimar, no nível inferior, a mancha de solo contaminado para As>=40mg/kg.

4.2.2.8. Caracterização do aquífero e pluma de contaminação das águas

Nesta fase de investigação exploratória pretendeu-se desenvolver e verificar através dos primeiros resultados analíticos, o modelo conceptual de funcionamento hidrogeológico do local de estudo e a caracterização química das suas águas.

A instalação dos 8 piezómetros na área permitiu:

- O melhor conhecimento da geologia do aquífero;
- A definição do sentido de fluxo local;
- Aferir sobre a intensidade e magnitude da influência das marés no local;
- Confirmar a existência de plumas de contaminação em alguns locais expectáveis.

Caracterização das unidades hidrogeológicas

Com base na interpretação dos perfis litológicos (ver figura 4.41) concluiu-se que, em termos hidrogeológicos, o local é constituído por um aquífero livre de areias médias, que apresentam grande variabilidade quanto ao teor em siltes, sendo que em algumas zonas estas surgem em maior expressão, parecendo ocorrer uma camada a maior profundidade com elevado teor argiloso, tal como se descreve no Quadro 4.9.

Quadro 4.9 – Coluna hidrogeológica simplificada

Espessura (m)	Descrição	Condutividade hidráulica k (cm/s)
0-3	Resíduos de pirite e de demolição	$10E^{-5}$
1-2	Areias mal calibradas	$10E^{-2}$
0-2	Areias silto-argilosas	$10E^{-6}$
1-3	Areias mal calibradas	$10E^{-2}$
0-4	Argilas arenosas	$10E^{-7}$

Os valores de condutividade hidráulica *K* (cm/s) apresentados para os diferentes tipos de materiais correspondem a valores médios estimados com base no conhecimento das formações geológicas.

Determinação do sentido de fluxo das águas subterrâneas

Para a determinação do sentido de fluxo no local foram feitas medições da profundidade do nível freático em várias datas, como se apresenta no Quadro 4.10.

Quadro 4.10 – Informação dos piezómetros e respectivos níveis freáticos medidos

Piezómetro	Cota	NF1	NF2	NF3	NF4	Variação maré
S01	6.75	1.81	1.75	1.51	1.52	0.01
S02	6.00	0.31	0.31	0.20	0.24	0.04
S03	6.20	0.49	0.48	0.40	0.40	0
S04	4.75	-0.03	-0.12	-0.25	-0.17	0.08
S05	4.88	nd	2.18	2.33	2.22	-0.11
S06	4.25	0.59	0.55	-0.12	0.19	0.31
S07	3.75	-0.78	-1.65	-0.77	-0.35	0.42
S08	4.00	-0.15	-0.23	-0.26	-0.16	0.1

NF1 17 a 21/06, NF2 30/06, NF3 17/08 (Baixa-mar), NF4 17/08 (Preia-mar) ; nd – não determinado

Com recurso ao *software ArcGIS* 8.1 (ESRI, 2003), módulo *Geostatistical analysis*, foi feita uma estimação, pelo método da krigagem normal, das profundidades do nível freático medido em Agosto, para a Baixa-mar (NF3) e para a Preia-mar (NF4). Nas figuras 4.72 e 4.73 apresentam-se os mapas estimados do nível freático em Agosto, durante o período de Baixa-mar e de Preia-mar, respectivamente.

As medições realizadas em Agosto (NF3 e NF4) permitiram constatar o seguinte:

- o nível freático é influenciado pela variação das marés na zona Noroeste da área de estudo (S06 e S07), o que se deve à maior proximidade desta zona ao estuário.
- na zona Noroeste da área foi detectada uma variação de 0.31 e 0.42m do nível freático, nos piezómetros S06 e S07, entre a preia-mar (3.7m) e a baixa-mar (0.7m).

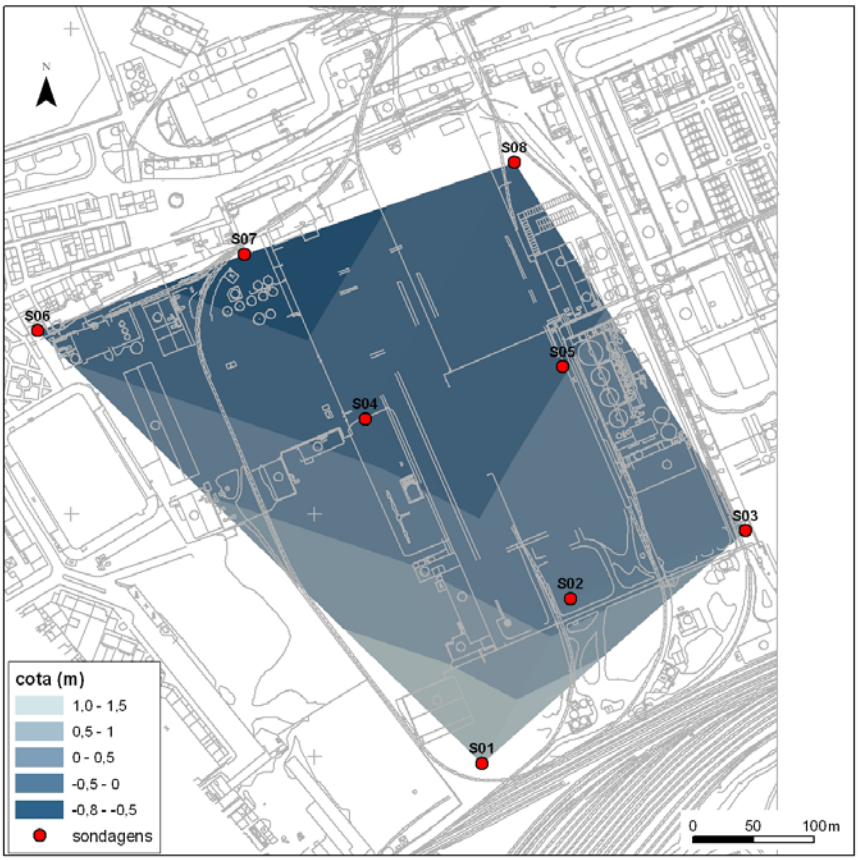


Figura 4.72 – Cota do nível freático em 17-08-2004 – Baixa-mar



Figura 4.73 – Cota do nível freático em 17-08-2004 – Preia-mar

A análise das figuras anteriores (correspondentes às medições de 17 de Agosto – Baixa-mar e Preia-mar, respectivamente), permitiu as seguintes considerações:

- o fluxo tem o sentido geral NNW, verificando-se uma acentuada inflexão do sentido de fluxo para NW durante a baixa-mar;
- o gradiente hidráulico (i) é bastante baixo, cerca de 0.005 (entre o S01 e o S07).

A titulo meramente indicativo, estimou-se em cerca de $2m^3$/dia o volume de água que passa por uma secção transversal à área de estudo (400m) com uma profundidade de 10m. O caudal de água calculado para um regime estacionário de fluxo é baixo, o que se deve em grande medida ao baixo gradiente hidráulico, próprio de uma zona de estuário.

De forma resumida pode concluir-se que:

- As velocidades de fluxo do aquífero são baixas o que poderá contribuir para a menor dispersão de potenciais plumas de contaminação. Esta situação é ainda amplificada pela influência provada das marés na hidrodinâmica do local;
- Embora não se tenham realizado ensaios para o cálculo da condutividade hidráulica do aquífero foi possível estimar, através do conhecimento da geologia local, valores de permeabilidade (k) entre os 10-2cm/s (para as formações mais grosseiras) e 10-7 cm/s (para as mais finas).

Também foi possível perceber um abaixamento generalizado do nível freático correspondente a uma possível influência sazonal.

Caracterização da contaminação das águas subterrâneas

A partir da análise das determinações analíticas efectuadas nas amostras recolhidas nos 8 piezómetros (*in* WEBER/QUIMIPARQUE, 2004b), verifica-se que existe uma elevada concentração de metais na generalidade dos piezómetros, o que revela uma forte disseminação da contaminação na área de estudo.

Para os metais As, Cd, Co, Pb, Hg, Se e Zn, são vários os locais em que os teores dos elementos químicos ultrapassam em uma ou mesmo duas ordens de grandeza os valores de referência, nomeadamente: o As (18000μg no S04), o Cd (120μg no S02), o Co (3200μg no S02), o Pb (1100μg no S07), o Hg (2.2μg no S02), o Se (1900μg no S07) e o Zn (23000μg nos S07 e S08).

Nas figuras 4.74 a 4.82 apresentam-se as concentrações dos principais elementos químicos determinados nas amostras de água recolhidas nos 8 piezómetros das sondagens.

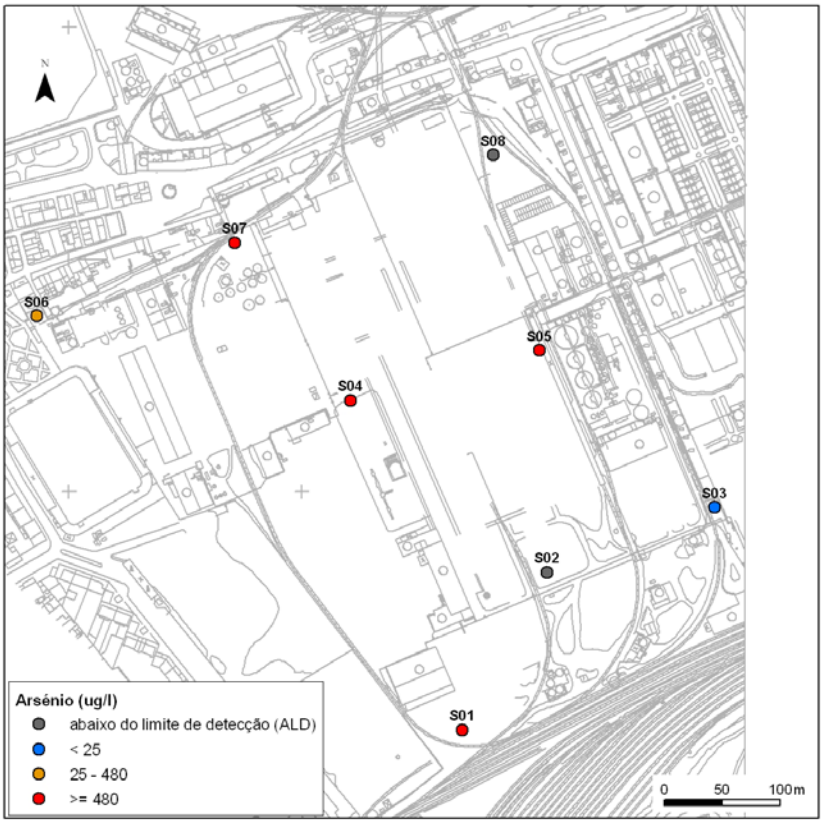


Figura 4.74 – Teores de As nas águas (uso residencial e comercial/industrial)

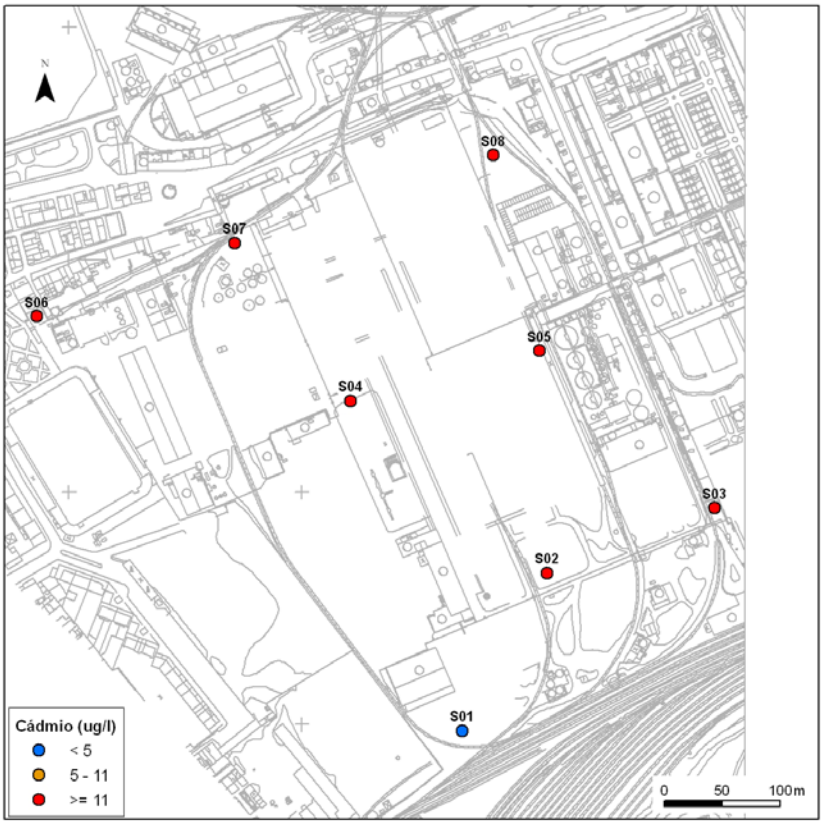


Figura 4.75 – Teores de Cd nas águas (uso residencial e comercial/industrial)

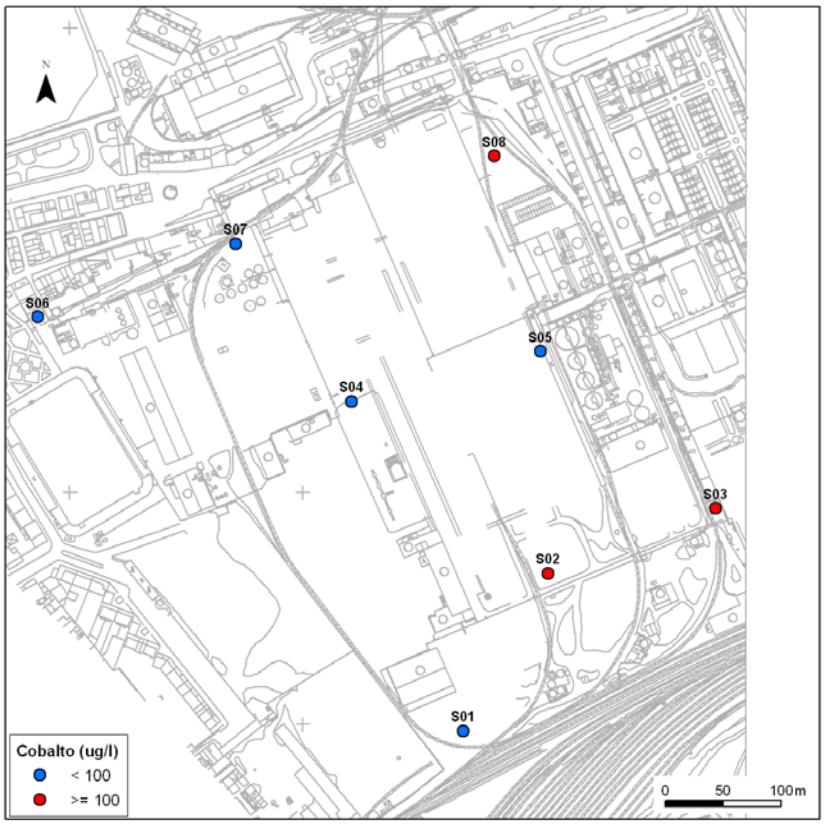


Figura 4.76 – Teores de Co nas águas (uso residencial e comercial/industrial)

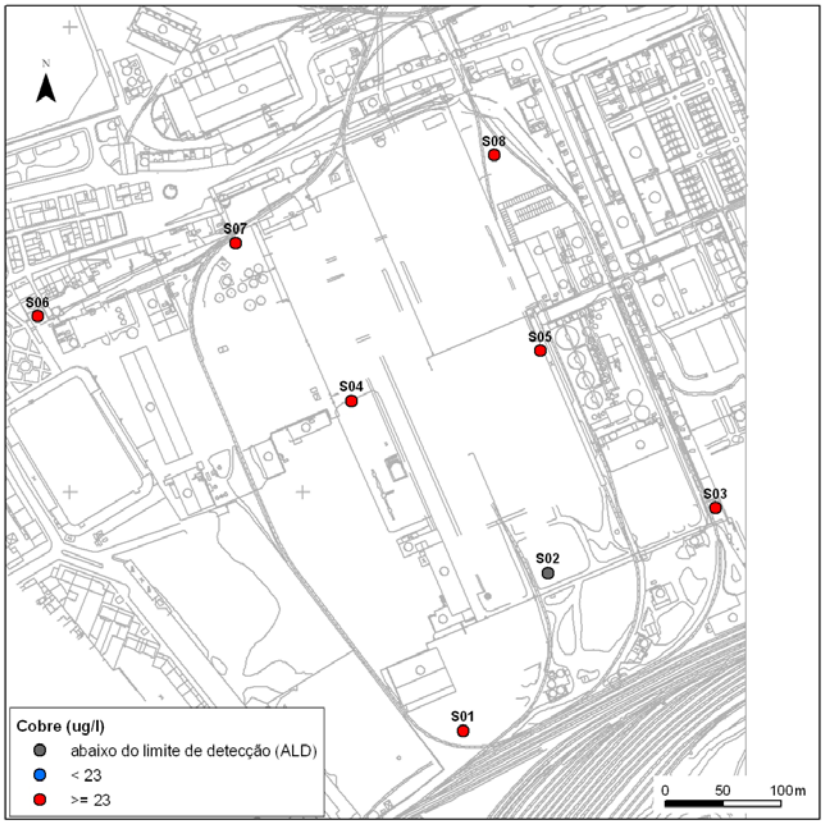


Figura 4.77 – Teores de Cu nas águas (uso residencial e comercial/industrial)

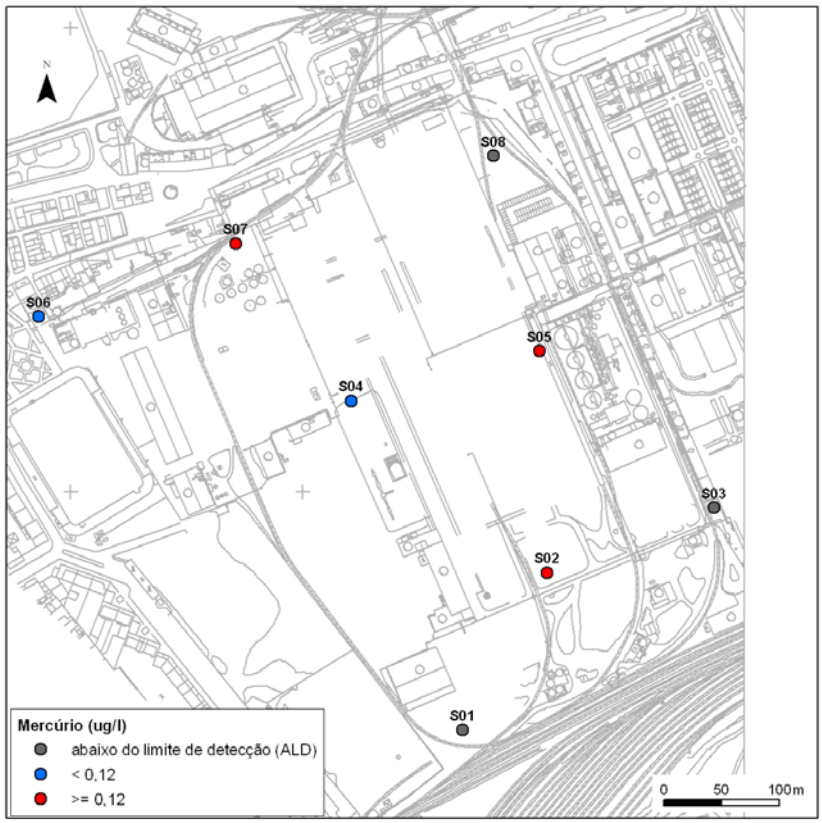


Figura 4.78 – Teores de Hg nas águas (uso residencial e comercial/industrial)

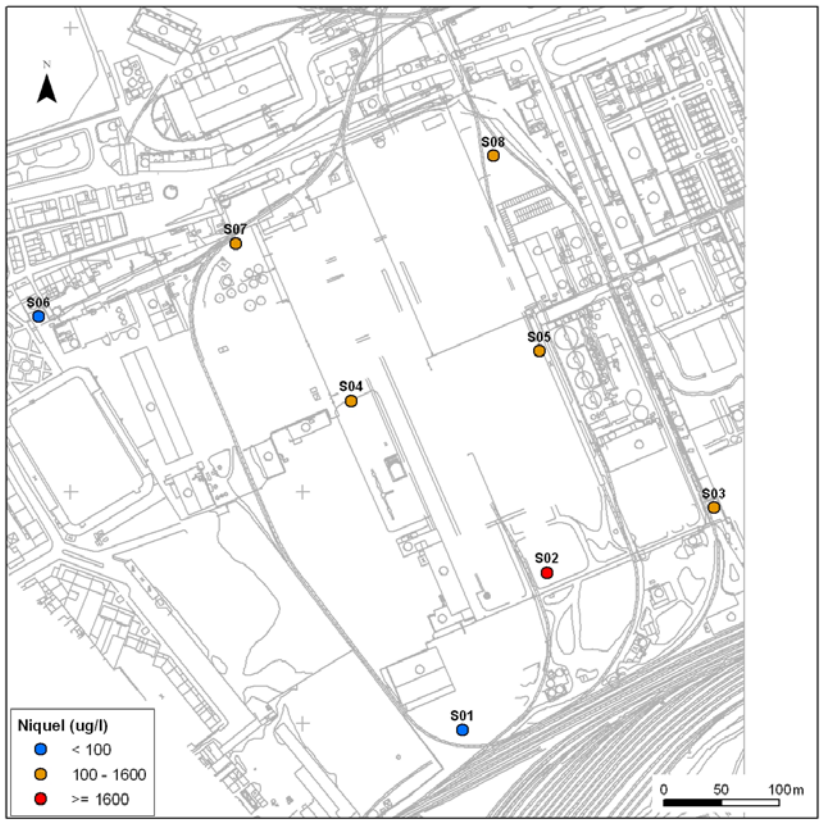


Figura 4.79 – Teores de Ni nas águas (uso residencial e comercial/industrial)

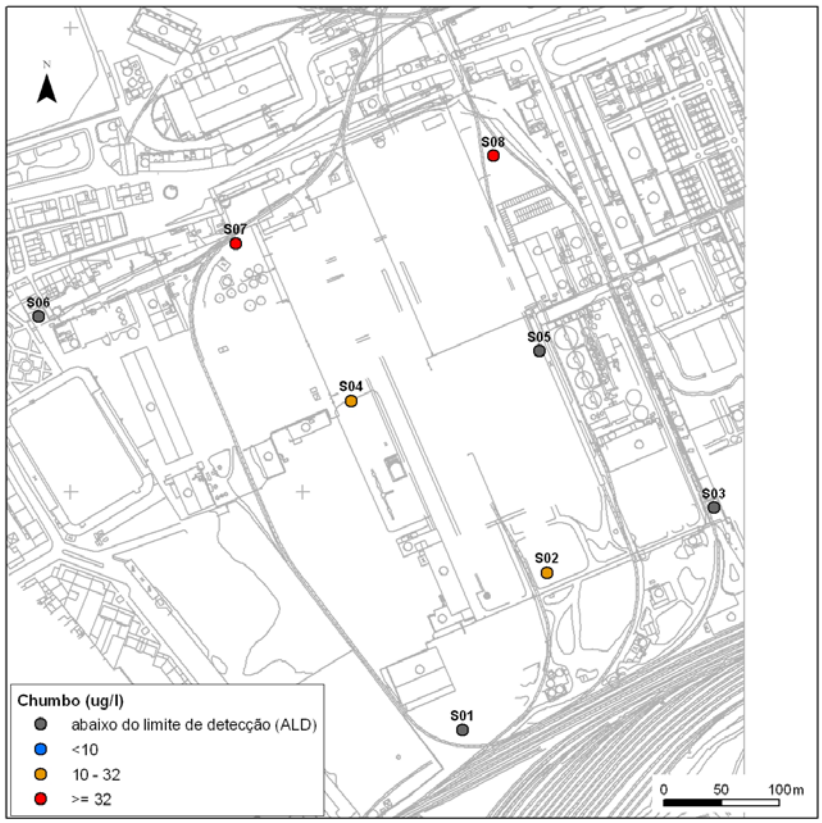


Figura 4.80 – Teores de Pb nas águas (uso residencial e comercial/industrial)

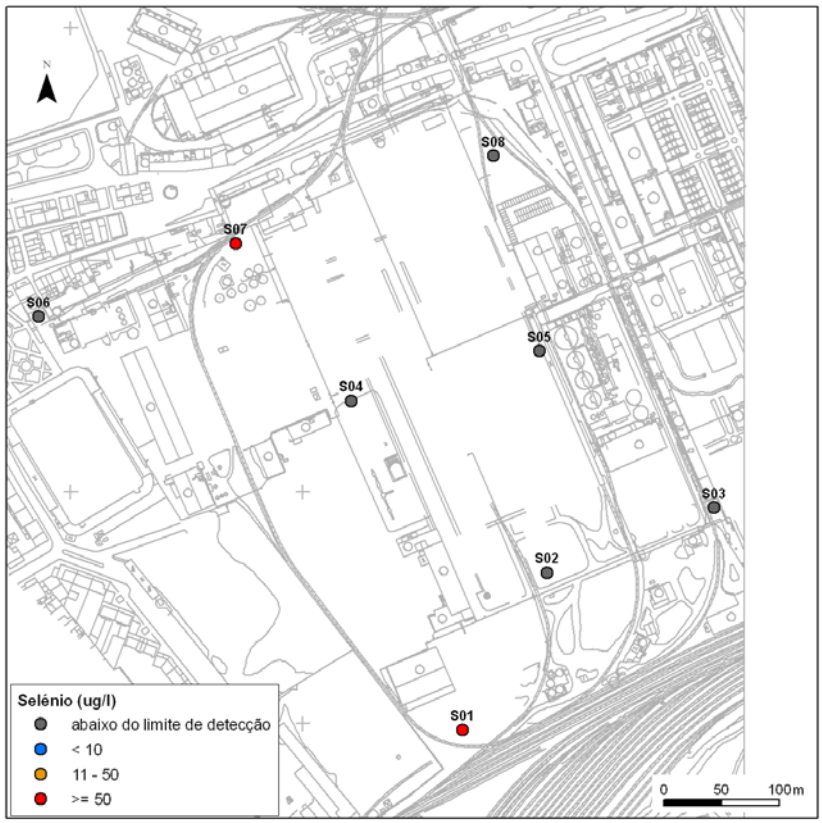


Figura 4.81 – Teores de Se nas águas (uso residencial e comercial/industrial)

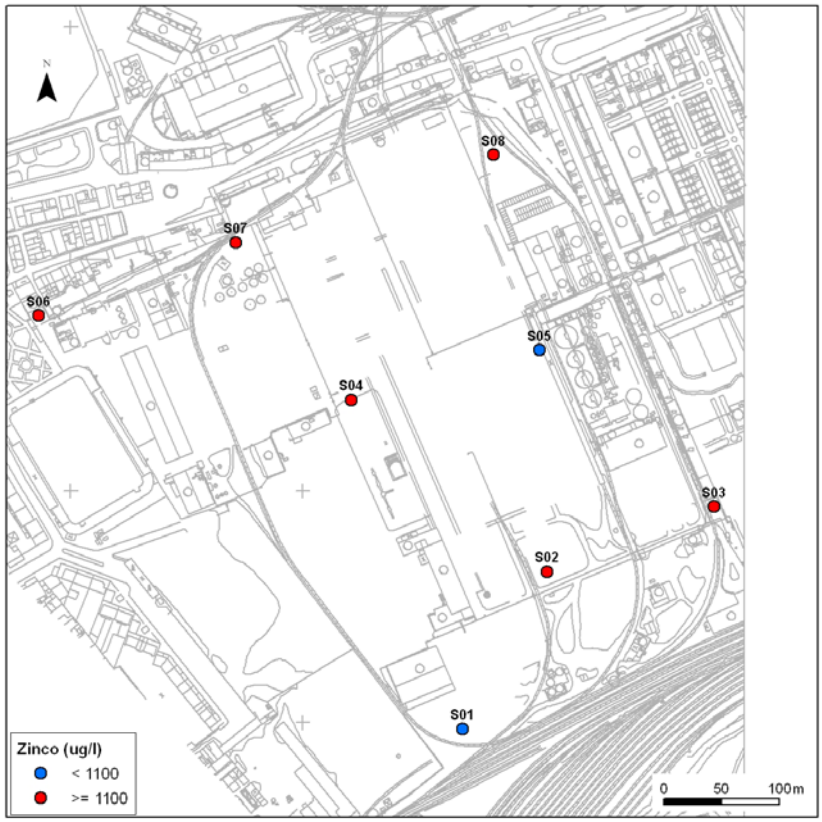


Figura 4.82 – Teores de Zn nas águas (uso residencial e comercial/industrial)

Como se pode observar pelas figuras, em termos de localização das maiores concentrações de metais salientam-se os piezómetros S02 (localizado sobre uma fonte de poluição) e os S07 e S08 nas zonas mais a jusante das fontes de poluição. Os parâmetros físicos medidos *in situ* (pH e condutividade eléctrica) apresentam-se no Quadro 4.11.

Quadro 4.11 – Parâmetros físicos medidos *in situ*

Piezómetro	Cond1	Cond2	Cond3	pH1	pH2	pH3
S01	9.65	6.40	5.80	4.65	6.00	5.50
S02	11.50	10.60	8.52	3.30	3.80	3.36
S03	0.90	0.93	0.57	3.30	3.63	3.57
S04	6.80	6.83	6.22	3.50	3.84	3.67
S05	nd	>20	11.60	nd	6.30	5.84
S06	0.90	0.89	0.64	6.30	6.56	6.50
S07	7.14	6.54	3.83	2.42	2.34	2.64
S08	4.00	4.30	3.31	3.90	3.80	3.94

Cond1 e pH1 17 a 21/06, Cond2 e pH2 30/06 e Cond3 e pH3 17/08 ; nd - não determinado

Nas figuras 4.83 e 4.84 ilustra-se a localização dos valores de pH e condutividade eléctrica medidos, para 2 datas distintas – mês de Junho e mês de Agosto, respectivamente.

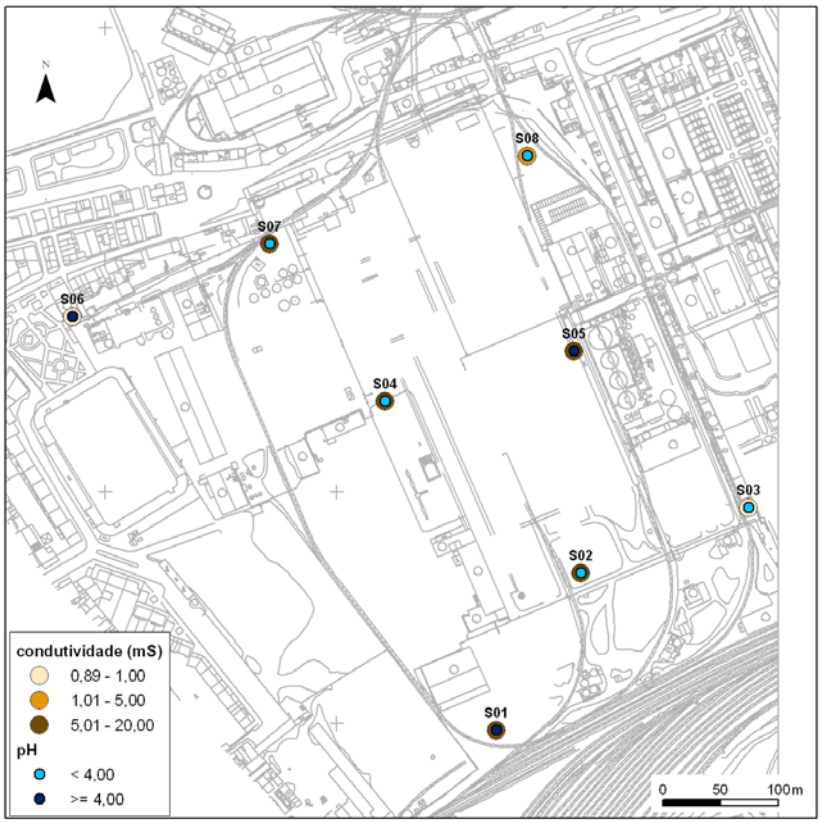


Figura 4.83 – Parâmetros físicos da água medidos *in situ* a 30 de Junho 2004

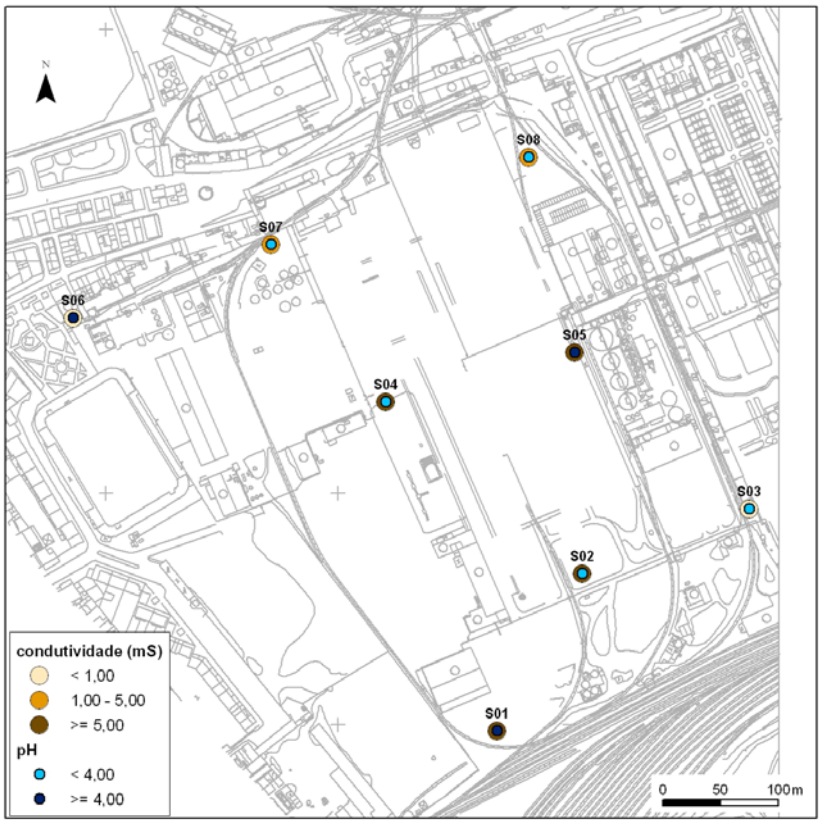


Figura 4.84 – Parâmetros físicos da água medidos *in situ* a 17 de Agosto 2004

Pela análise das figuras, destaca-se a ocorrência de pH muito baixos, inferiores a 4, na generalidade dos piezómetros que se encontram a jusante das fontes de poluição (S02, S03, S04, S07 e S08), o que contrasta com valores de pH próximos de 6 medidos nos restantes piezómetros (refira-se que o piezómetro S06, dado o seu posicionamento marginal, não se encontra no trajecto das fontes de contaminação identificadas, pelo que não é considerado nesta análise). Os baixos valores de pH são típicos de lixiviação de óxidos metálicos resultantes da ustulação das pirites. Todas as condutividades eléctricas medidas são elevadas (1.00mS), com excepção dos piezómetros S06 e S03, provavelmente por estarem mais afastados das fontes de contaminação e não se encontrarem no trajecto das mesmas, ao contrário do S08.

4.2.2.9. Refinamento do modelo conceptual de contaminação

Modelo geológico conceptual

O conhecimento geológico obtido com a execução dos trabalhos realizados durante a fase de investigação exploratória permitiu refinar o modelo preliminar de contaminação 1.

Com base no refinamento dos perfis litológicos e da informação dos *logs* das sondagens, pode observar-se a existência de uma sequência multi-camada, com cerca de 10m de espessura, composta por, do topo para a base:

a. Uma camada superficial composta por resíduos de pirite com cerca de 2 a 3m de espessura, a Oeste, e por aterros de entulhos de demolição e solos remexidos, a Este, com cerca de 1 a 2m de espessura;

b. Uma camada de areias soltas, quase sem finos, com cerca de 2m de espessura;

c. Uma intercalação de areias silto-argilosas com espessura variada entre 0m (a Norte) e 2m (a Sul);

d. Uma nova camada contínua de areias com poucos finos, com 1 a 2m de espessura;

e. Finalmente uma camada argilo-arenosa, na base de coluna amostrada, localmente, com 4 ou mais metros de espessura, provavelmente confinada à zona mais meridional de área de estudo.

A figura 4.85 evidencia os tectos das principais camadas acima descritas.

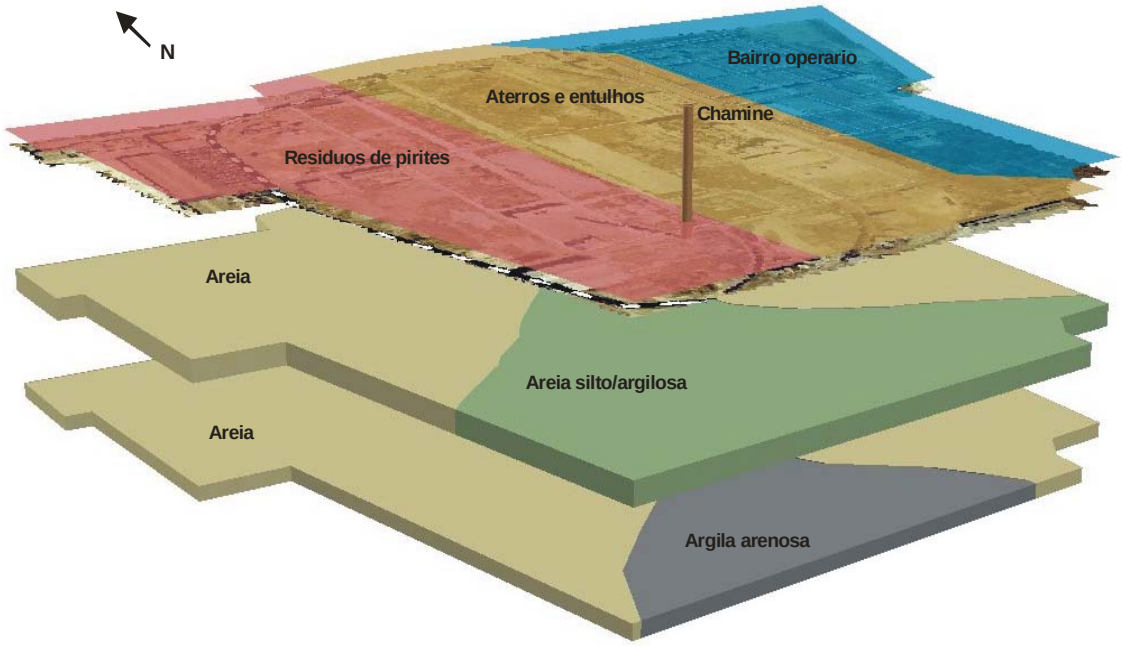


Figura 4.85 – Diagrama esquemático das camadas litológicas

Modelo hidrogeológico conceptual

Em conformidade com o acima exposto podia dizer-se que ocorre um complexo hidrogeológico que funciona basicamente como um aquífero livre, com camadas preferenciais de escoamento correspondentes aos estratos com menor teor em finos (siltes e argilas).

O sentido de fluxo das águas subterrâneas parece compor-se de dois vectores; um, inicial, com direcção SSW-NNE, inflectindo; dada a proximidade do estuário do Tejo, na direcção SSE-NNW.

O nível freático evolui entre os 3m de profundidade e o nível do mar, verificando-se nas zonas mais a Norte uma nítida influência das marés.

A condutividade hidráulica das formações mais permeáveis deverá rondar os 10^{-2}cm/s enquanto que as lentículas mais argilosas deverão exibir uma permeabilidade da ordem dos 10^{-6} a 10^{-7}cm/s.

O gradiente hidráulico é muito reduzido (i <= 0.005) o que deverá condicionar fortemente o escoamento, admitindo-se que em toda a secção transversal à área em estudo, e até à profundidade de 10m, o caudal escoado não ultrapasse os $2m^3$/dia.

Modelo de contaminação 2

Como resultou do exposto anteriormente relativamente ao modelo hidrogeológico pode referir-se que:

- a contaminação gerada pela actividade industrial, no que se refere à lixiviação dos resíduos depositados na superfície do terreno ou a derrames pontuais, não encontrou grande obstáculo à sua infiltração nas camadas inferiores, em particular nos estratos mais arenosos;
- o contacto com o nível freático elevado proporcionou disseminação generalizada dos contaminantes no aquífero com concentrações particularmente elevadas nos trajectos favorecidos pelo sentido de fluxo das águas subterrâneas (SSW-NNE);
- por outro lado, a fraca velocidade de circulação provocada pelo baixo gradiente hidráulico não favorece a dispersão dos poluentes, que tendem a manter-se durante muito tempo nos locais onde residem.

4.2.2.10. Plano de amostragem para a fase de investigação detalhada

Os resultados obtidos na fase de investigação exploratória permitiram confirmar e caracterizar o estado de contaminação dos solos e águas subterrâneas da área industrial e definir o plano de trabalhos necessários para, numa fase de investigação detalhada, proceder à avaliação do risco associado à tipologia e extensão da contaminação.

O refinamento do modelo conceptual de contaminação permitiu uma melhor caracterização dos seguintes elementos:

- as fontes de contaminação: (i) com a identificação espacial de locais na superfície do terreno, origem da contaminação – áreas onde se detectou a existência de concentrações anómalas de elementos químicos nefastos, consequência da deposição de resíduos, derrames acidentais, ruptura de condutas e outros processos, derivados do manuseamento e produção de substâncias químicas, nefastas para a saúde e para o ambiente; e (ii) a determinação da tipologia dos contaminantes existentes;
- o trajecto – ou meio biofísico atravessado – através do conhecimento da estrutura, características geotécnicas e hidrogeológicas dos terrenos, de forma a estimar o

potencial de infiltração e trajecto das substâncias contaminantes;

- o alvo – essencialmente em termos de saúde humana.

Quanto à tipologia dos contaminantes existentes nos solos e nas águas

- nos solos – apenas o As, o Ba, o Cu, o Pb e o Sb; apresentam concentrações acima dos valores de referência, sendo o Arsénio aquele que ocorre com maior expressão;
- nas águas - apenas o As, o Cd, o Co, o Pb, o Hg, o Se e o Zn ocorre em concentrações que ultrapassam os valores de referência.

A identificação da tipologia dos contaminantes existentes permitiu restringir a gama de elementos químicos a analisar na fase de investigação detalhada: o As, o Ba, o Cd, o Cu, o Co, o Pb, o Hg, o Se, o Sb e o Ni.

Os limites morfológicos das áreas estimadas de contaminação dos solos serviram para a localização dos poços de prospecção mecânica, do plano de investigação da fase detalhada.

Assim, foi possível definir, para a fase de investigação detalhada, o plano de trabalhos, que se apresenta nas figuras 4.86 e 4.87, respectivamente.

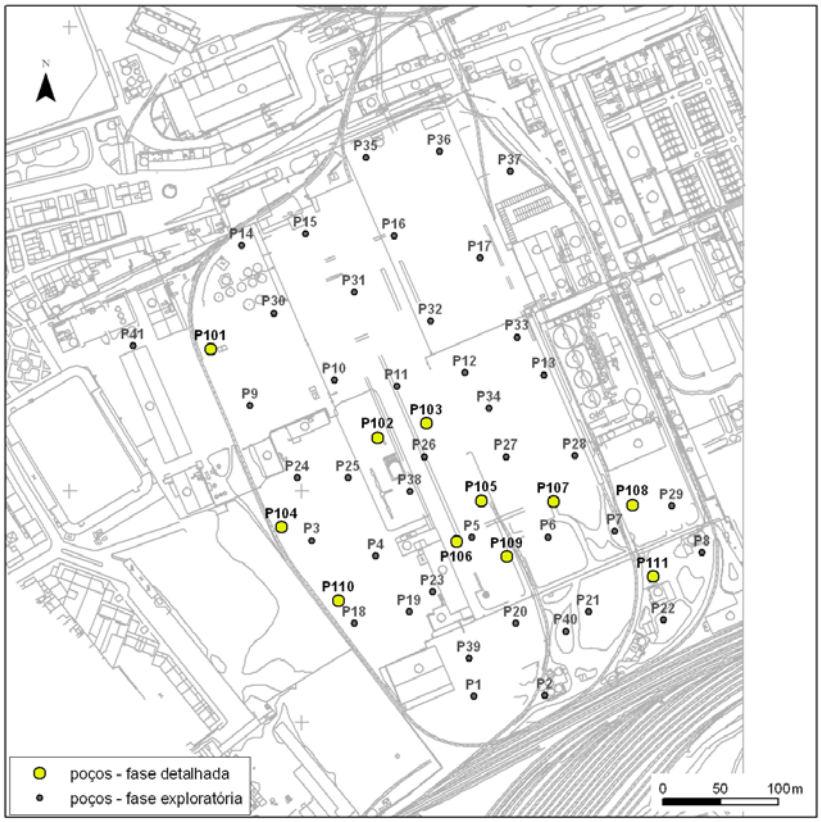


Figura 4.86 – Localização de poços (fase detalhada)

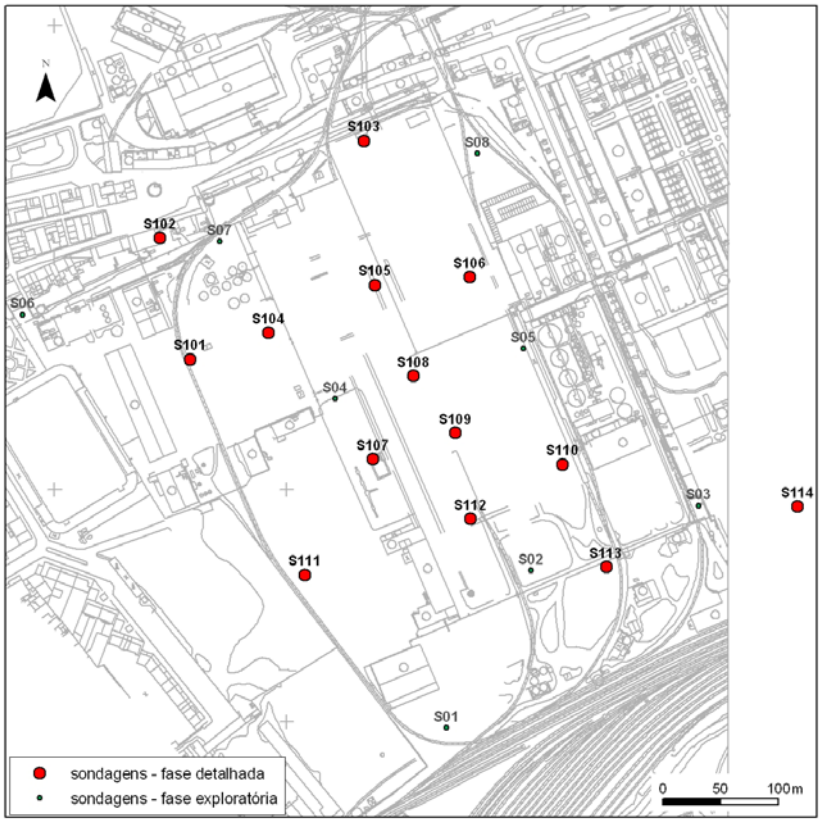


Figura 4.87 – Localização de furos de sondagens (fase detalhada)

4.2.3.Fase de Investigação Detalhada

Na sequência dos resultados obtidos na fase de investigação exploratória, e em conformidade com a metodologia proposta no capítulo 3, na hipótese da existência de contaminação, verifica-se a necessidade de proceder ao refinamento dos trabalhos de forma a confirmar a extensão da contaminação nos solos e nas águas e programar a fase posterior de avaliação do risco para a saúde humana, face à magnitude, exposição e tipologia dos poluentes presentes.

A fase de investigação detalhada teve por objectivo pormenorizar o estado de contaminação dos terrenos, avaliar os riscos inerentes para a saúde e para o ecossistema e, no caso de se concluir que os mesmos são inaceitáveis, estabelecer as bases para a elaboração de um Plano de Descontaminação da área, com vista à sua ocupação futura. Assim, nesta fase de investigação foram concretizadas as seguintes metas:

- Refinamento do Modelo de contaminação (Modelo de contaminação 3);
- Determinação do volume de solo para remediação, para os níveis de referência considerados (normas de Ontário);
- Determinação do volume dos materiais de aterro existentes na área;

- Modelação do fluxo e dinâmica do aquífero a nível local e caracterização da qualidade das águas subterrâneas;
- Elaboração da Análise de Risco, em face da previsível ocupação futura dos terrenos.

Para o refinamento do estudo dos solos e das águas foram realizados, nesta fase, um total de 11 poços, até uma profundidade máxima de 4.4m, com recolha de 23 amostras de solo, para 3 horizontes do terreno. Foram realizadas 14 sondagens até uma profundidade máxima de cerca de 14m. Em cada furo de sondagem foi recolhida uma amostra de água e medidos os parâmetros físicos *in situ* de pH, condutividade eléctrica e temperatura. Foram também recolhidas 13 amostras de solo e 2 amostras de resíduo, nos diferentes horizontes atravessados nas sondagens.

4.2.3.1. Campanha de poços

No que respeita à amostragem directa de solos foram realizados um total de 11 poços, com descrição dos respectivos terrenos atravessados (*in* WEBER/QUIMIPARQUE, 2004c), e recolhidas um total de 23 amostras de solo, das quais 10 no nível superior (A), 10 no nível intermédio (B) e 3 no nível inferior (C), mais profundo.

Tal como nos casos anteriores, a metodologia de amostragem, homogeneização, divisão e acondicionamento das amostras, seguiu os procedimentos da USEPA, (1989b).

No ANEXO B.3 apresenta-se, no Quadro B.3.1, o resumo dos 11 poços realizados na fase de investigação detalhada (P101 a P111), com referência à profundidade do poço, a espessura de aterro, se existente, a profundidade a que foi encontrado o nível freático e as profundidades das amostras de solos recolhidas, em cada um dos níveis do terreno considerados.

4.2.3.2. Campanha de sondagens

A campanha de sondagens mecânicas compreendeu a realização de 14 sondagens, até uma profundidade máxima de cerca de 14m, do tipo trado oco, com instalação de piezómetros, desenvolvimento dos furos e estabilização e a recolha de amostras de água (1 em cada sondagem). No Anexo B.3 (Fase de Investigação Detalhada) apresenta-se, no Quadro B.3.2 o resumo das 14 sondagens realizadas (S101 a S114) e respectivas medições *in situ* realizadas,

bem como a referência das amostras de água recolhidas em cada um dos piezómetros.

Além da instalação dos piezómetros, as sondagens realizadas foram aproveitadas para reconhecimento geológico e recolha de 15 amostras de solo, por cravação de um amostrador tipo SPT (*Standard Penetration Test*), até uma profundidade de amostragem máxima de 7.5m.

Das 15 amostras recolhidas, 2 são de resíduo e as restantes 13 de solo, as quais foram expedidas para laboratório acreditado. Em algumas sondagens não foi possível proceder à recolha de amostras devido, quer à elevada compacidade do solo, que não permitiu a cravação do amostrador, quer à pouca profundidade do nível freático local em relação à base do aterro de resíduos.

As operações de desenvolvimento dos furos consistiram na bombagem, a grande fluxo, para garantir a limpeza dos materiais finos do filtro de areão e do aquífero em redor deste.

O processo de amostragem das águas subterrâneas foi realizado segundo a técnica de *Low Flow Sampling* com um caudal inferior a 1 litro/min.

4.2.3.3. Determinações analíticas de poluentes no solo e águas subterrâneas

Os resultados das determinações analíticas realizadas na fase de investigação exploratória permitiram restringir a gama de elementos químicos a ser analisados, com o objectivo de focalizar os resultados e obter informação quantitativa da contaminação presente na área de estudo.

Para o conjunto das 14 amostras de águas subterrâneas recolhidas dos 14 furos de sondagem e das 36 amostras de solos, (23 provenientes dos poços de prospecção e 13 amostras de solo extraídas dos furos das sondagens), foram analisados os seguintes elementos químicos: As, Ba, Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Se e Zn. Os estatísticos dos resultados analíticos são apresentados no ANEXO B.3 (Fase de Investigação Detalhada), Quadro B.3.3 (Amostras de solo - Estatísticos (Fase Detalhada)) e Quadro B.3.4 (Amostras de água - Estatísticos (Fase detalhada)).

4.2.3.4. Caracterização das manchas de contaminação de solos

A avaliação pormenorizada da contaminação dos solos teve por objectivo final avaliar os riscos e estabelecer as fases para o plano de descontaminação. Para o efeito procedeu-se à estimação da morfologia da contaminação para vários níveis de solo "natural".

O objectivo da caracterização morfológica das áreas de solo contaminadas foi o da quantificação e delimitação espacial do volume de solos a considerar numa operação de descontaminação dos terrenos, de forma a permitir a selecção da(s) melhor(es) tecnologia(s) a adoptar no plano de remediação tendo em conta os respectivos custos e condicionalismos de operacionalidade.

Para a totalidade da área de estudo foram recolhidas e analisadas um total de 101 amostras de solo, para os diferentes níveis de profundidade, correspondentes a um total de 59 locais dos 74 prospectados (8 sondagens e 41 poços, na fase de investigação exploratória e 14 sondagens e 11 poços na fase de investigação detalhada). Das 101 amostras de solo foram utilizadas 91 para a análise da distribuição espacial da contaminação dos solos, tendo sido para este efeito excluídas 3 amostras colhidas na sondagem S114 ("amostras brancas") e 7 amostras dos níveis de resíduos (de pirite e entulho) (*in* WEBER/QUIMIPARQUE, 2004c).

A pormenorização da avaliação da contaminação dos solos efectuada nesta fase do estudo veio confirmar os resultados obtidos na fase de investigação exploratória no sentido de evidenciar o elemento As como sendo a única substância perigosa com ocorrência generalizada numa vasta área da Zona 1 industrial. Outros elementos metálicos ocorrentes na área de estudo, como o Cu, o Zn, Pb e o Sb exibem pontualmente concentrações elevadas, no entanto em zonas sobrepostas às que se encontram contaminadas por As, e em número tão escasso que não permite o seu tratamento geoestatístico. Por este motivo, e tal como na fase de investigação exploratória, a modelação geoestatística apenas incidiu sobre os resultados obtidos para o elemento químico As.

Definição dos horizontes de terreno a estimar

A avaliação da contaminação dos solos foi efectuada até profundidades próximas do nível freático, correspondendo a uma coluna de terreno com uma espessura média de 2.5 metros, variando espacialmente, de uma forma heterogénea, entre uma espessura mínima de 0.5 metros e máxima de cerca de 6 metros. Deste modo considerou-se adequado dividir essa

coluna de terreno não saturado em 3 níveis ou "camadas", limitados da seguinte forma:

- Nível A – Limitado superiormente pela interface de solo natural/aterro (resíduos de pirite, cinzas e entulhos) e inferiormente até à cota dos 3.5m.
- Nível B – contido entre as cotas 3.5 e 2.5m.
- Nível C – limitado superiormente à cota dos 2.5m e inferiormente pelo nível freático.

Na figura 4.88 apresenta-se o diagrama esquemático dos terrenos amostrados e respectiva estratificação, por níveis ou camadas.

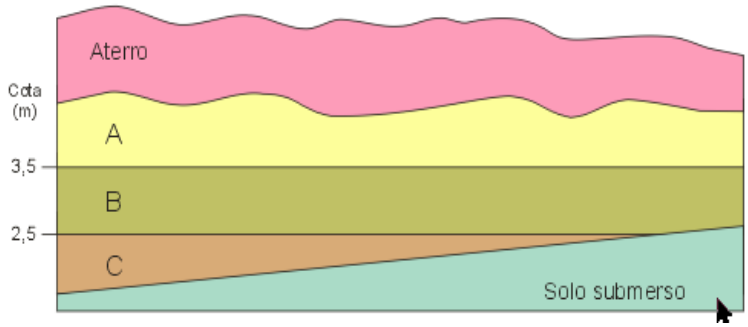


Figura 4.88 –Esquema dos níveis de terreno amostrado

Os níveis A, B e C englobam respectivamente, 37 amostras para o nível A, 32 amostras para o nível B e 22 amostras para o nível C (*in* WEBER/QUIMIPARQUE, 2004c).

Na figura 4.89 apresentam-se, graficamente, os pressupostos da divisão considerada - a topografia está representada pelas linhas a castanho, a interface aterro/solo a laranja e o nível freático a azul.

Sempre que ocorrem 2 ou mais amostras com a mesma localização espacial assume-se, para a modelação geoestatística, aquela que apresenta o valor mais alto de As. Assim, para o estudo geoestatístico da contaminação foram excluídas do horizonte A, por possuírem as mesmas coordenadas geográficas, 10 das 37 amostras (tendo ficado para a modelação 27), do horizonte B foi excluída 1 amostra (consideraram-se 31 das 32 amostras neste horizonte) e no horizonte C foi excluída 1 amostra (das 22 amostras, consideraram-se 21 neste horizonte). Nos subcapítulos seguintes descrevem-se os procedimentos efectuados para a estimação da morfologia e volume de solos contaminados por arsénio, para cada um dos horizontes considerados (A, B e C) e para os valores de referência para uso residencial e uso comercial/industrial.

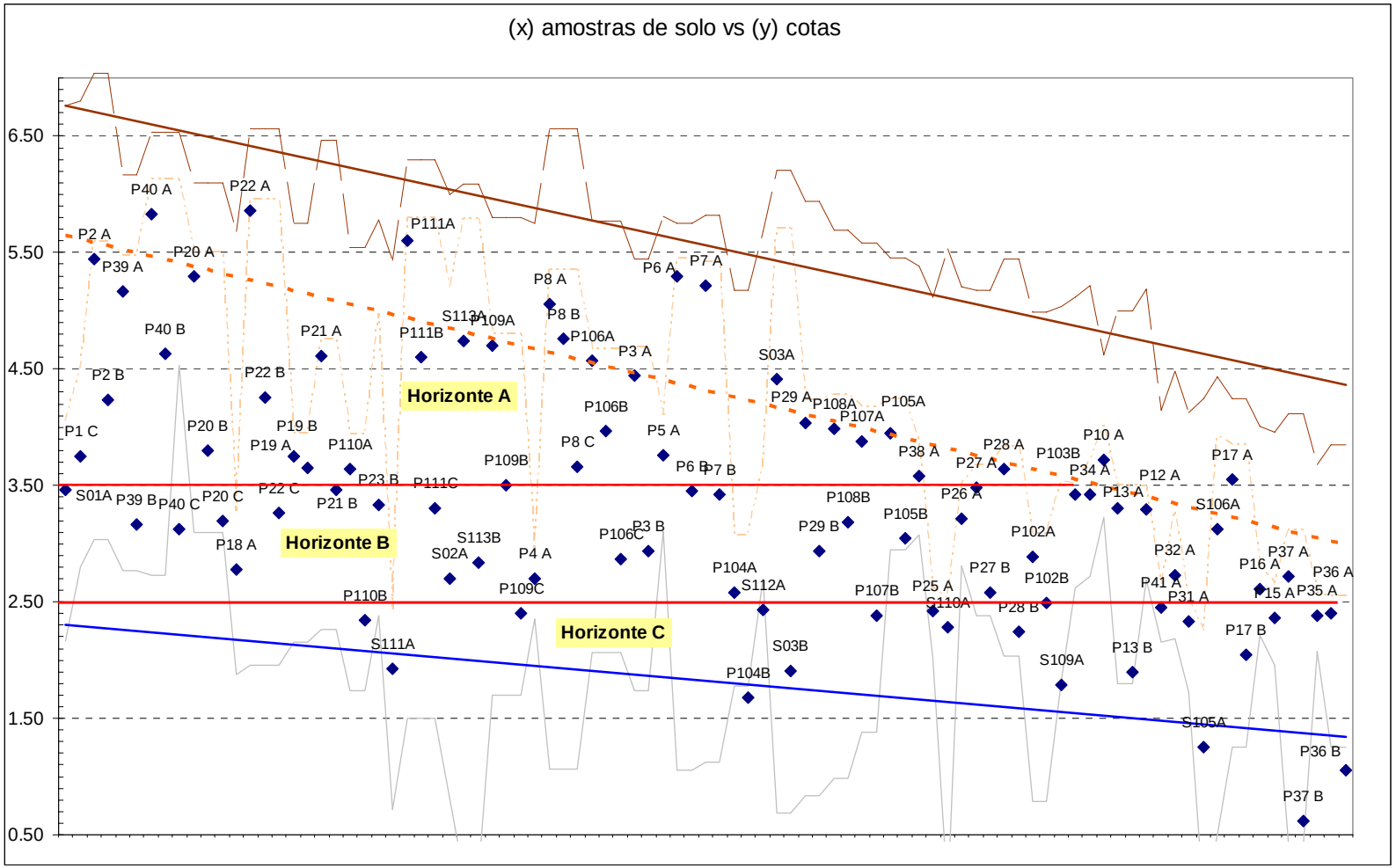


Figura 4.89 – Pressupostos considerados na divisão do terreno amostrado em níveis ou horizontes

Análise exploratória de dados

Tal como nas fases anteriores, e com o intuito de descrever o comportamento dos elementos químicos entre si foi realizada a análise em componentes principais (ACP) para a totalidade das amostras recolhidas nas 2 fases de investigação, para os 11 elementos químicos considerados.

Nas figuras 4.90 e 4.91 apresentam-se a projecção os resultados da aplicação da ACP, realizada para uma percentagem de explicação cumulativa de cerca de 56%, para os eixos F1, F2 e F2.

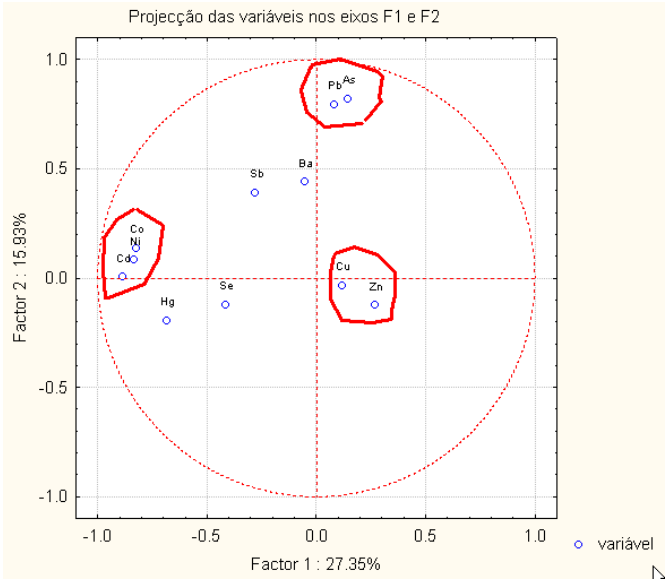


Figura 4.90 – Eixos factoriais F1 e F2 (ACP)

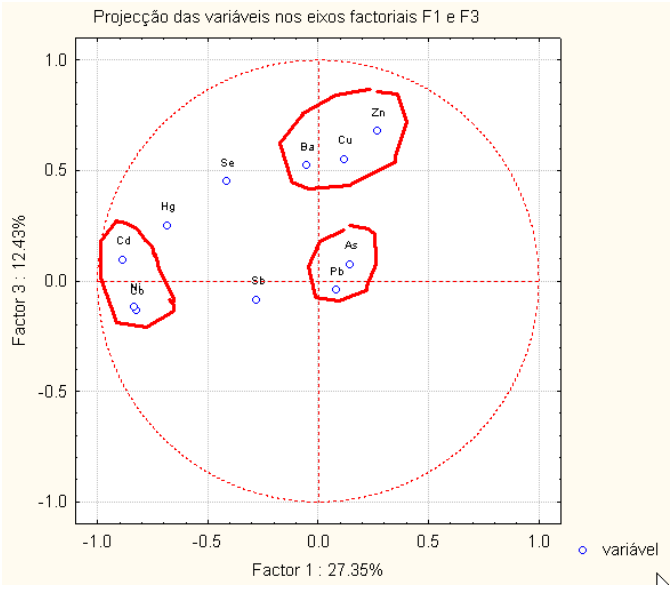


Figura 4.91 – Eixos factoriais F1 e F3 (ACP)

As coordenadas das variáveis nos eixos factoriais F1, F2 e F3, apresentam-se no Quadro 4.12.

Quadro 4.12 – Coordenadas das variáveis nos eixos factoriais F1, F2 e F3

Coordenadas das variáveis nos Eixos Factoriais			
Variável	**Eixo 1 (F1)**	**Eixo 2 (F2)**	**Eixo 3 (F3)**
Sb	-0.279843	0.393473	-0.083527
As	0.141125	**0.821417**	0.077929
Ba	-0.055693	0.442803	**0.524339**
Pb	0.079637	**0.795560**	-0.040499
Cd	**-0.889908**	0.005930	0.097394
Co	**-0.826879**	0.138154	-0.129905
Cu	0.114415	-0.030991	**0.553583**
Ni	**-0.834172**	0.084457	-0.113923
Hg	**-0.686708**	-0.191692	0.253767
Se	-0.416710	-0.120482	0.451623
Zn	0.560585	-0.018142	-0.235989

Pela leitura do Quadro 4.12 e pela interpretação das figuras 4.90 e 4.91 pode resumir-se o seguinte:

- os elementos químicos Pb e As mantêm-se associados e ocorrem sem estar correlacionados com os restantes elementos, em particular com o Cu e o Zn,
- o Cd, o Co e o Ni aparecem associados e fortemente correlacionados, podendo por vezes a estes estar associada também a ocorrência de Hg;
- o Ba ocorre de forma generalizada, podendo estar associado tanto ao Pb e ao As como ao Cu e ao Zn.

Nível A - Teores médios As

Estatísticos das amostras do nível A

Para o estudo da contaminação de arsénio no nível A foram utilizadas um conjunto de 27 amostras correspondentes a cotas superiores aos 3.5m. Na figura 4.92 apresenta-se a distribuição e os estatísticos básicos da variável As, nas 27 amostras de solo.

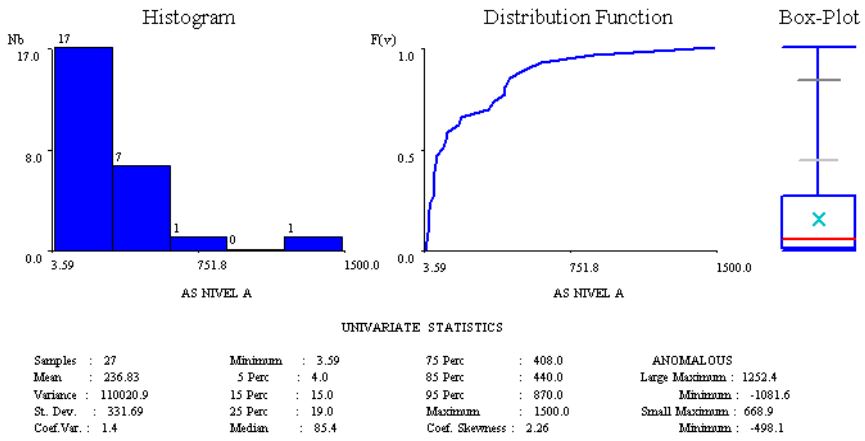


Figura 4.92 – Distribuição e estatísticos dos teores de As no nível A (Fase Detalhada)

Pela análise dos estatísticos básicos e distribuição dos valores de As da figura anterior verifica-se que:

- a média dos teores de As é muito elevada relativamente aos valores de referência considerados para uso residencial e comercial industrial,
- metade da população amostrada apresenta teores ate cerca de 85mg/kg As, valor também muito alto relativamente aos valores de referência,

- o coeficiente de variação elevado (cv >1) e a distribuição assimétrica positiva observada indica que existem valores anómalos extremos.

Com o objectivo de caracterizar o padrão médio dos teores de As foi realizada a estimação dos valores médios de concentração de As nos solos, recorrendo à análise variográfica, para a determinação da estrutura espacial da variável, e à estimação geoestatística pelo método da krigagem normal.

Análise estrutural dos teores de As no Nível A

Foi realizada a análise estrutural da variável As para quatro direcções no espaço: N-S, E-W, NW-SE e NE-SW. No ANEXO C (Variogramas – Fase Detalhada), figura C.1 apresentam-se os variogramas experimentais calculados para os teores de As medidos no nível A do solo, nas quatro direcções ortogonais: Dado que a variável As não apresenta comportamento anisótropo o variograma adoptado para a krigagem dos teores de As foi o variograma médio omni-direccional que se apresenta na figura 4.93 e cujos parâmetros do modelo ajustado se apresentam no Quadro 4.13.

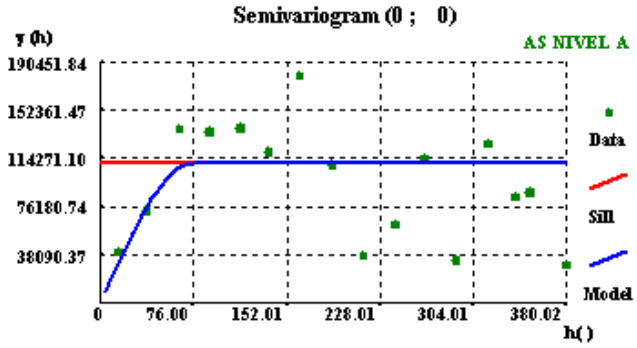


Figura 4.93 – Variograma experimental das amostras (nível A)

Tal como se pode ler no Quadro 4.13, a partir dos 75 metros de amplitude (h) os teores das amostras deixam de estar correlacionados.

Quadro 4.13 – Parâmetros para krigagem (teores de As - nível A)

Tipo Modelo	Amplitude (m)	C0 (efeito pepita)	C0+C1 (variância)
Esférico	75	0	110021

Face à distribuição assimétrica dos teores observados nas 27 amostras de solo (Figura 4.94) e

visto que o método da krigagem normal tem tendência a subestimar os valores mais elevados e sobrestimar os valores mais baixos, o mapa da figura 4.95 deverá ser lido apenas como mapa indicativo da localização dos valores "médios" de As estimados.

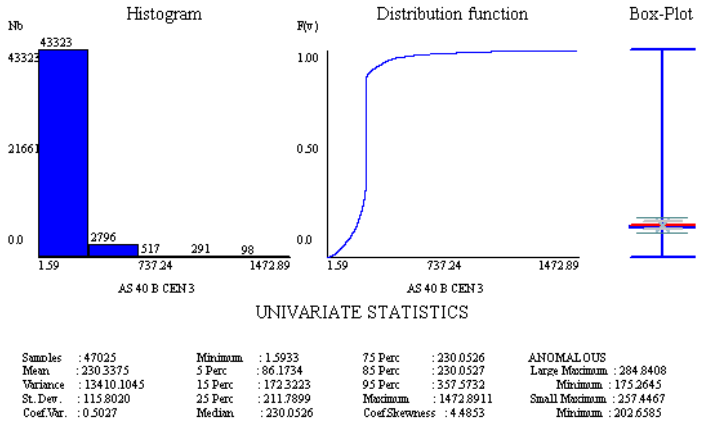


Figura 4.94 – Estatísticos básicos dos teores de As estimados (nível A)

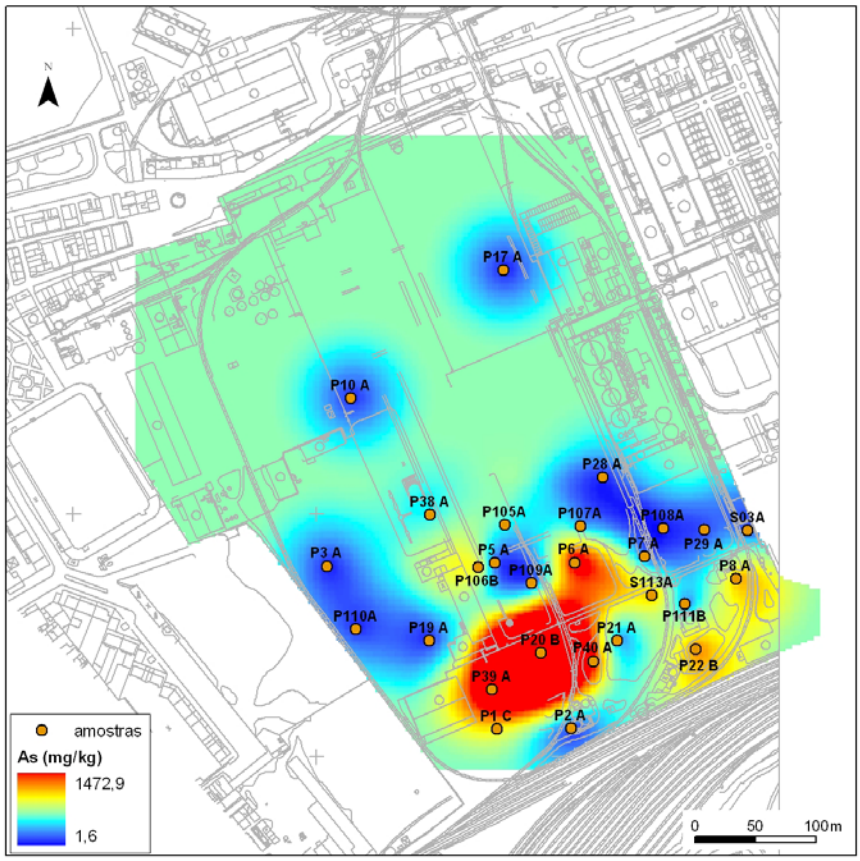


Figura 4.95 – Mapa dos teores de As estimados (nível A)

Na figura 4.96 apresenta-se o mapa dos teores As estimados por krigagem normal, acima do valor médio.

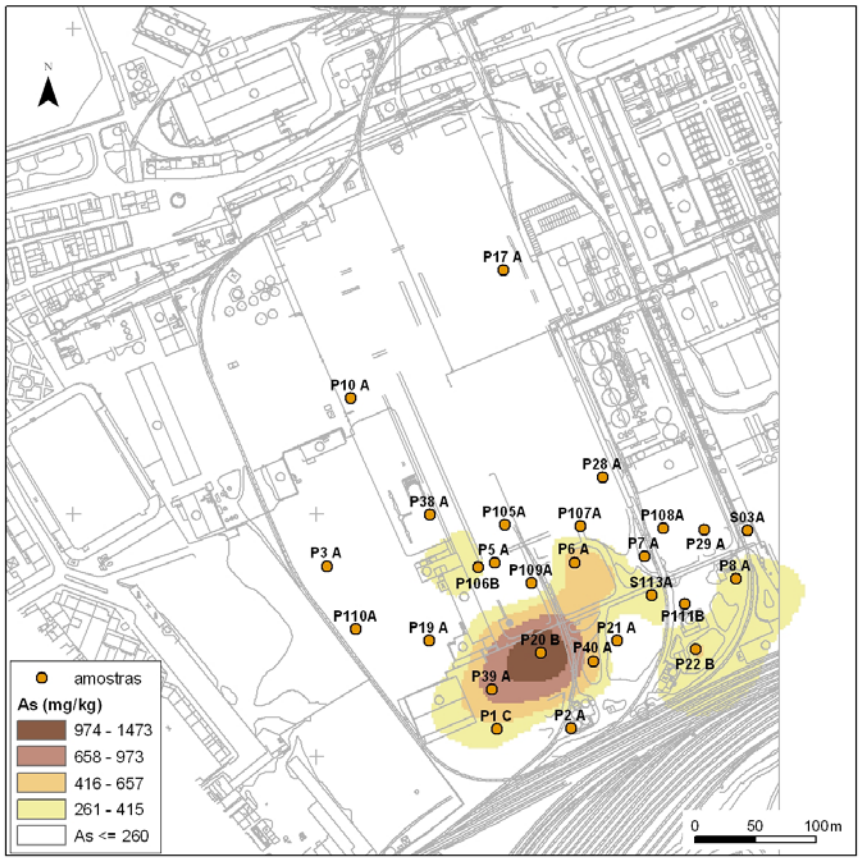


Figura 4.96 – Teores de As estimados com corte acima do valor médio (nível A)

Assim, e com o objectivo de caracterizar espacialmente a morfologia das áreas cujos solos apresentam concentração de As superiores a níveis de referência predefinidos, foi realizada a estimação morfológica das áreas contaminadas, para os valores de referência para uso residencial (As>=20mg/kg) e para usos comercial/industrial (As>=40mg/kg), através do método da *krigagem da indicatriz*.

Nível A - Indicatriz As>=20mg/kg

Tal como referido no subcapítulo 3.2, o 1º passo no método da krigagem da indicatriz (ou morfológica) é a transformação da variável numa variável indicatriz, que toma o valor 1, se superior ou igual a um valor de referência (neste caso As>=20mg/kg) e zero, se o valor da variável for inferior.

No ANEXO C, figura C.2 apresentam-se os variogramas experimentais da variável indicatriz As>=20mg/kg, calculados para as quatro direcções no espaço: N-S, E-W, NW-SE e NE-SW. A variável indicatriz apresenta comportamento isótropo e o variograma omni-direccional

calculado apresenta-se na figura 4.97.

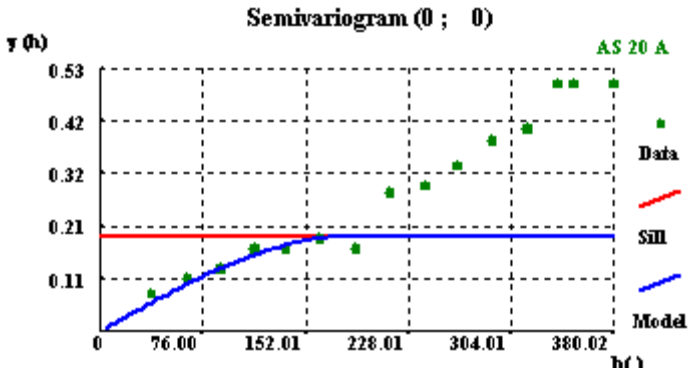


Figura 4.97 – Variograma omni-direccional - As>=20mg/kg (nível A)

No Quadro 4.14 apresentam-se os parâmetros de ajustamento do variograma utilizados na estimação da morfologia da contaminação dos solos para teores de As>=20mg/kg. Refira-se que, para uma amplitude de 185m, as amostras deixam de estar correlacionadas. Este valor dá-nos também indicação sobre a dimensão média do corpo a estimar.

Quadro 4.14 – Parâmetros para krigagem (As>=20mg/kg - nível A)

Tipo Modelo	Amplitude (m)	C0 (efeito pepita)	C0+C1 (variância)
Esférico	185	0	0.192

Nas figuras 4.98 e 4.99 apresenta-se o mapa de probabilidade de ocorrência de teores de As>=20mg/kg e a morfologia das áreas estimadas com valores de As>=20mg/kg, respectivamente.

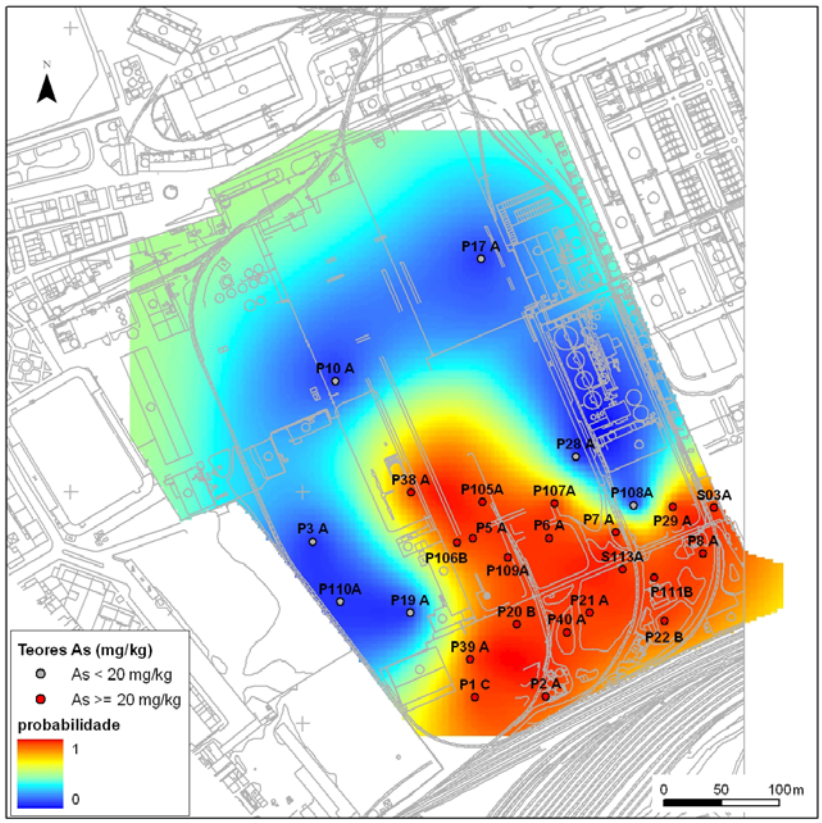


Figura 4.98 – Mapa estimado de probabilidade As>=20mg/kg (nível A)

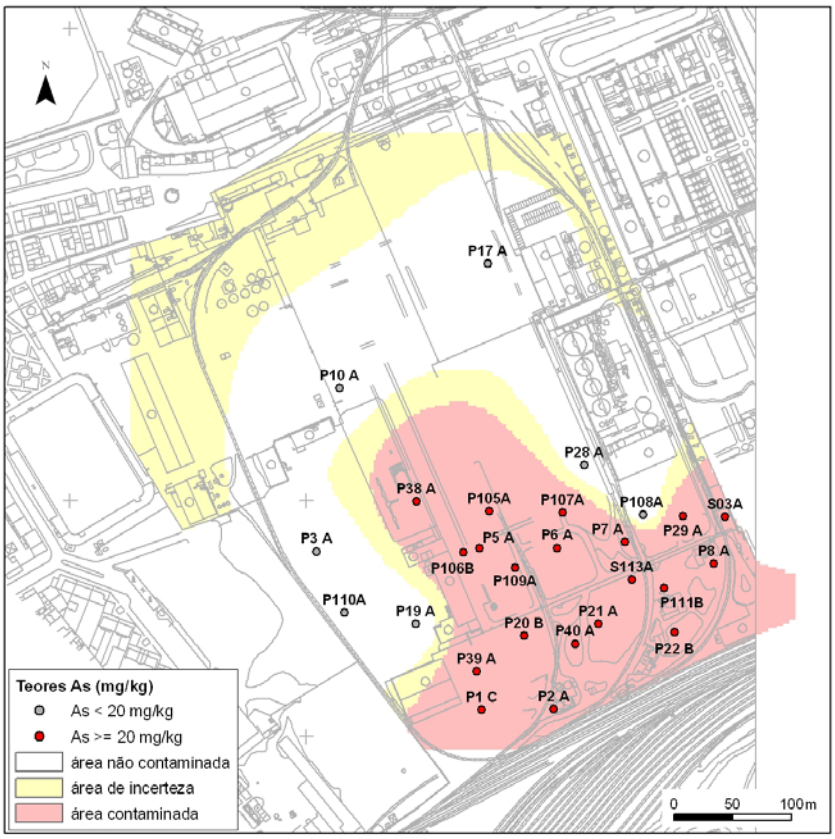


Figura 4.99 – Mapa estimado de As>=20mg/kg (nível A)

Nível A - Indicatriz As>=40mg/kg

A variável As foi transformada em variável indicatriz para o valor de referência de uso comercial/industrial (As>=40mg/kg), e calculados os respectivos variogramas experimentais, que se apresentam na figura C.3 do ANEXO C (Variogramas – Fase Detalhada). A variável indicatriz apresenta comportamento espacial isótropo. Na figura 4.100 apresenta-se o variograma experimental omni-direccional e o respectivo modelo esférico ajustado.

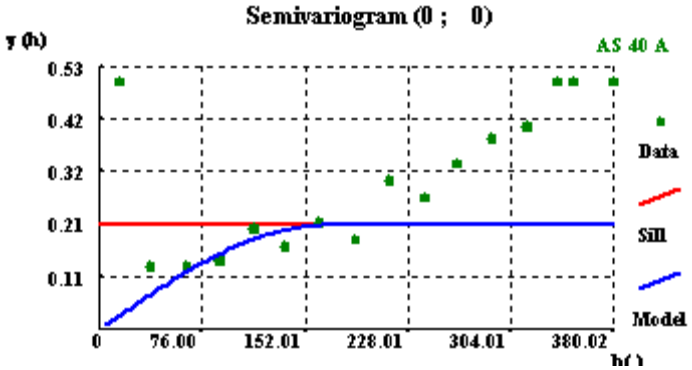


Figura 4.100 – Variograma omni-direccional As>=40mg/kg (nível A)

Note-se que, para o ajustamento do modelo esférico, foi desprezado o primeiro ponto do variograma por se ter considerado que tinha pouco peso (5 pares de pontos), relativamente aos restantes pontos calculados (44 pares de pontos para o segundo ponto do variograma).

No Quadro 4.15 apresentam-se os parâmetros de ajustamento do variograma, utilizados para a estimação da morfologia das áreas contaminadas com teores de As>=40mg/kg (figuras 4.101 e 4.102).

Quadro 4.15 – Parâmetros para krigagem (As>=40mg/kg - nível A)

Tipo Modelo	Amplitude (m)	C0 (efeito pepita)	C0+C1 (variância)
Esférico	165	0	0.209

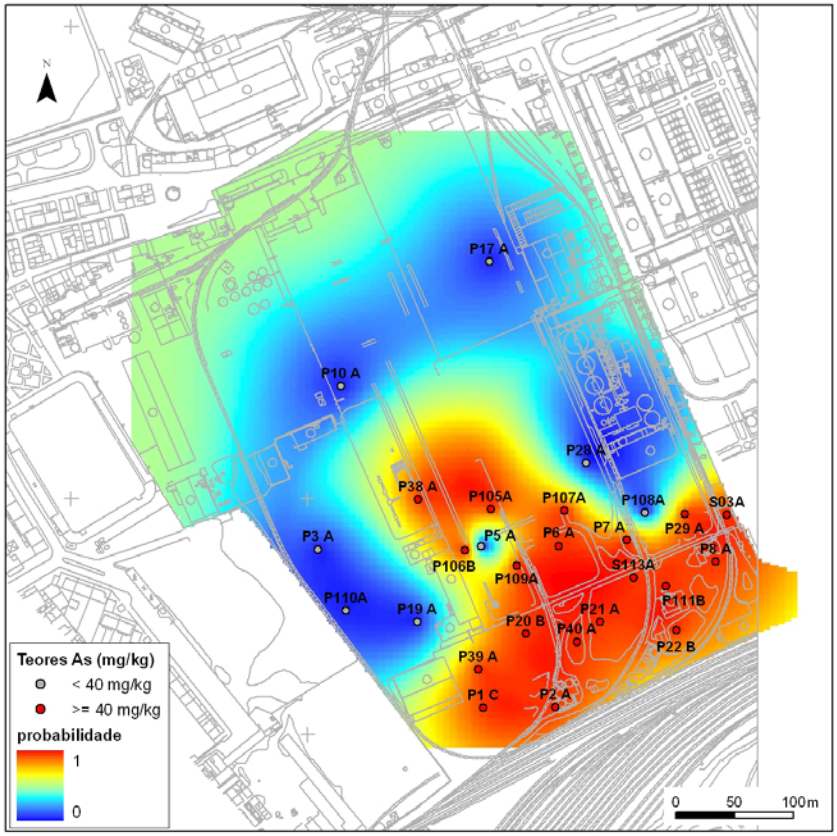


Figura 4.101 – Mapa estimado de probabilidade As>=40mg/kg (nível A)

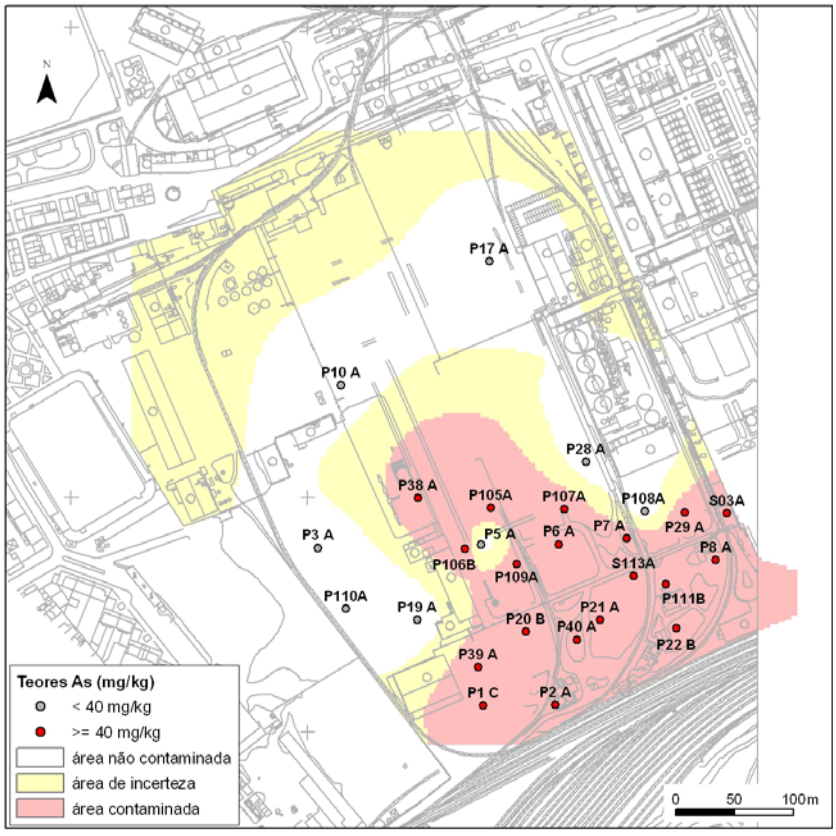


Figura 4.102 – Mapa estimado de As>=40mg/kg (nível A)

Pela comparação dos mapas das figuras 4.99 e 4.102, as manchas de solo contaminado para os valores de referência residencial (As>=20mg/kg) (cerca de 28% do total da zona de estudo) e industrial/comercial (As>=40mg/kg) (cerca de 25% da extensão da área de estudo), são muito semelhantes, diferindo devido à existência de uma amostra (P5A), cujo teor de As se encontra entre os 20 e os 40mg/kg, neste nível.

Nível B - Teores médios de As

Estatísticos das amostras do nível B

Para o estudo da contaminação de arsénio no nível B foram utilizadas um conjunto de 31 amostras de solo entre a cota dos 2.5 a 3.5m. Na figura 4.103 apresenta-se a distribuição dos valores da variável As e respectivos estatísticos básicos.

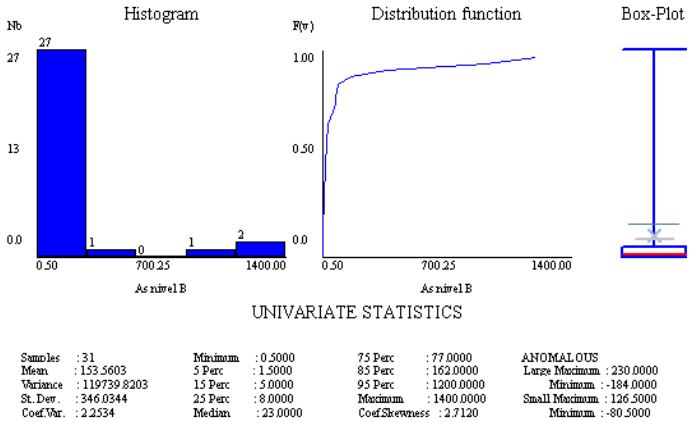


Figura 4.103 – Distribuição e estatísticos dos teores de As no nível B (Fase Detalhada)

Pela análise dos estatísticos da figura 4.103, pode resumir-se o seguinte:

- Tal como para o nível A, neste horizonte também o valor médio dos teores das amostras é muito elevado, em parte, consequência da forte distribuição assimétrica positiva observada;
- o coeficiente de variação muito elevado (*cv* >2) – prevê dificuldades para a estimação dos valores extremos da variável As;

Análise estrutural dos teores de As no Nível B

Foram calculados, para quatro direcções no espaço: N-S, E-W, NW-SE e NE-SW, os variogramas experimentais da variável As bem como o variograma médio omni-direccional. Como se pode observar pela figura C.4 do ANEXO C (Variogramas – Fase Detalhada), a variável As não apresenta anisotropia geométrica , assim, o variograma adoptado para a krigagem dos teores de As foi o variograma médio omni-direccional que se apresenta na figura 4.104, cujos parâmetros do modelo esférico ajustado se apresentam no Quadro 4.16.

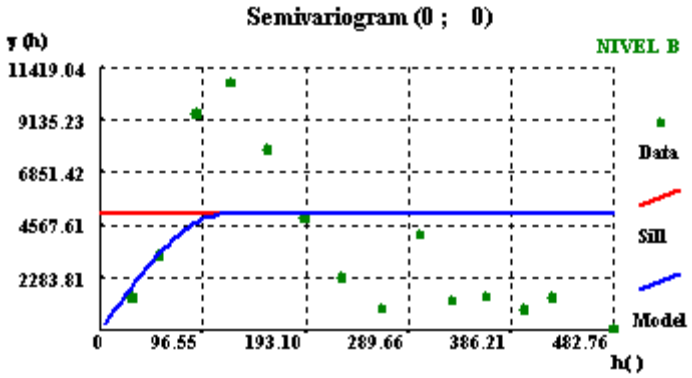


Figura 4.104 – Variograma omni-direccional de As (nível B)

Quadro 4.16 – Parâmetros para krigagem (As - nível B)

Tipo Modelo	Amplitude (m)	C0 (efeito pepita)	C0+C1 (variância)
esférico	115	0	5034

Note-se que a variância dos valores experimentais (C0+C1) não é idêntica à variância apresentada na figura 4.103 para as 31 amostras do nível B pelo facto de ter sido necessário "excluir", apenas para a modelação do variograma, dois dos valores extremos das amostras do nível B ("corte" a 900mg/kg).

Nas figuras 4.105 e 4.106 apresentam-se os mapas estimados para a concentração de As nos solos do nível B. Para melhor visualização dos valores mais elevados de As no mapa da figura 4.106 apenas se apresenta a mancha onde as concentrações ocorrem para os acima da média.

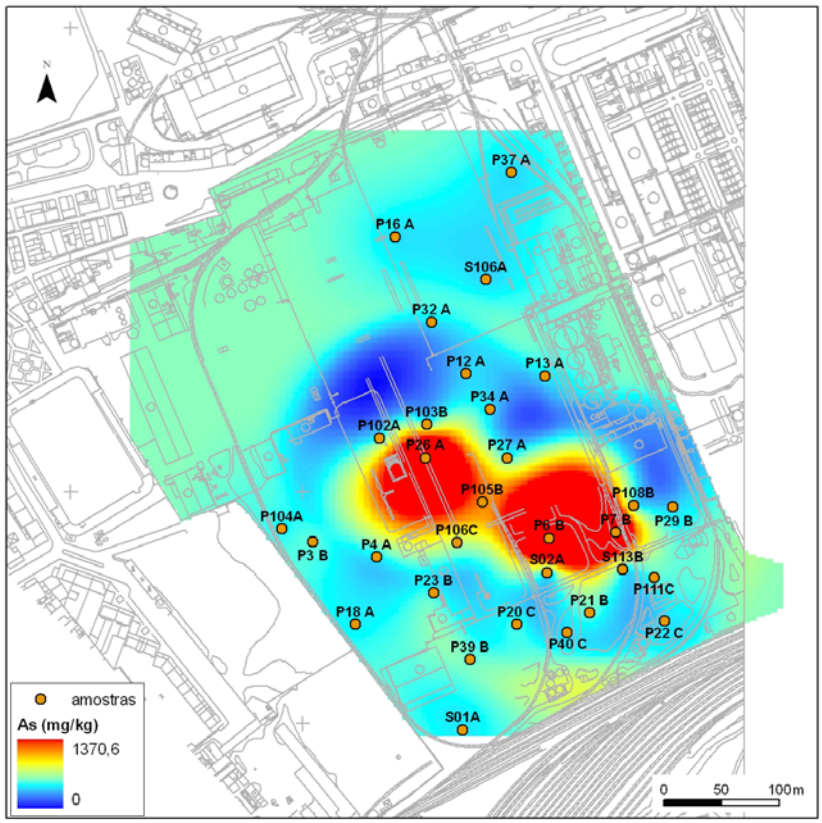


Figura 4.105 –Teores de As estimados (nível B)

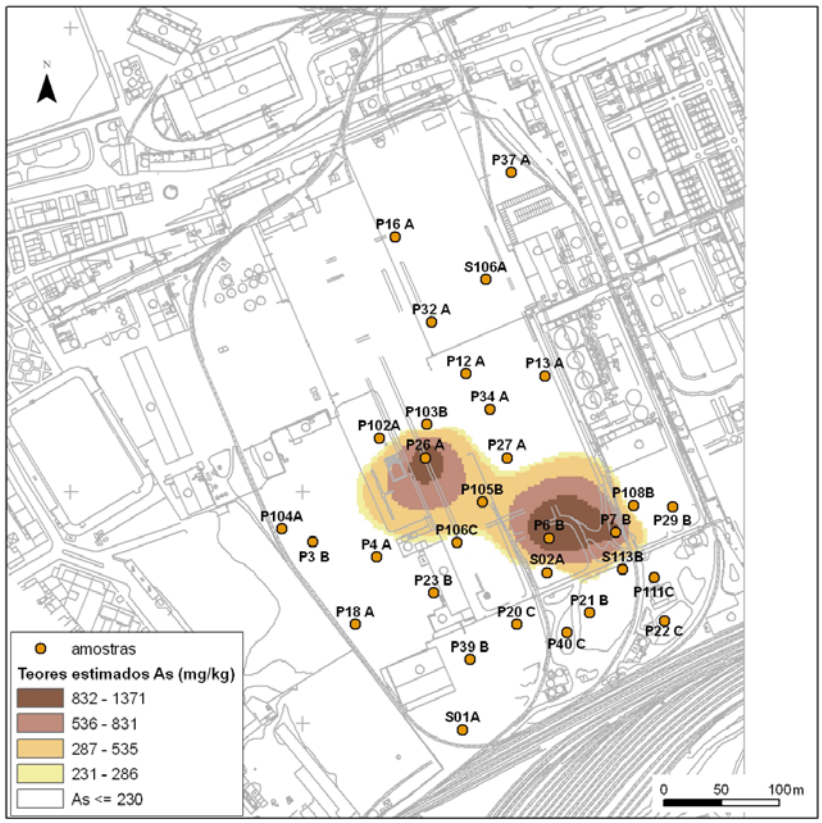


Figura 4.106 – Teores de As com corte acima do valor médio (nível B)

Nível B - Indicatriz As>=20mg/kg

Tal como se procedeu para o nível A, a variável As foi transformada em variável indicatriz e calculados os respectivos variogramas (direccionais e omni-direccional) para os valores de referência As>=20mg/kg. Os variogramas direccionais calculados apresentam-se no ANEXO C (Variogramas – Fase Detalhada), figura C.5. O ajustamento do variograma omni-direccional encontrado apresenta-se na figura 4.107 e os respectivos parâmetros de krigagem no Quadro 4.17.

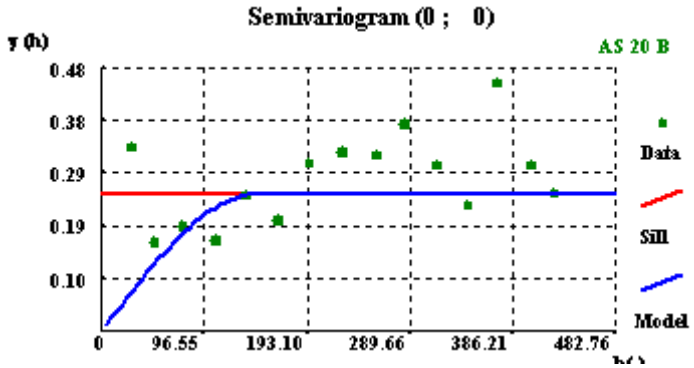


Figura 4.107 – Variograma omni-direccional - As>=20mg/kg (nível B)

No ajustamento deste variograma desprezou-se o primeiro ponto (com valor h=28m, γ=0.33) visto que o seu peso é reduzido, relativamente aos restantes (construído com 6 pares de pontos enquanto que o segundo ponto (h=49m, γ=0.16) corresponde a 28 pares de pontos).

Quadro 4.17 – Parâmetros do variograma experimental As>=20mg/kg (nível B)

Tipo Modelo	Amplitude (m)	C0 (efeito pepita)	C0+C1 (variância)
Esférico	145	0	0,248

Nas figuras 4.108 e 4.109 apresentam-se os mapas de probabilidade de ocorrências de As>=20mg/kg e a morfologia da área contaminada para o mesmo valor de referência, respectivamente.

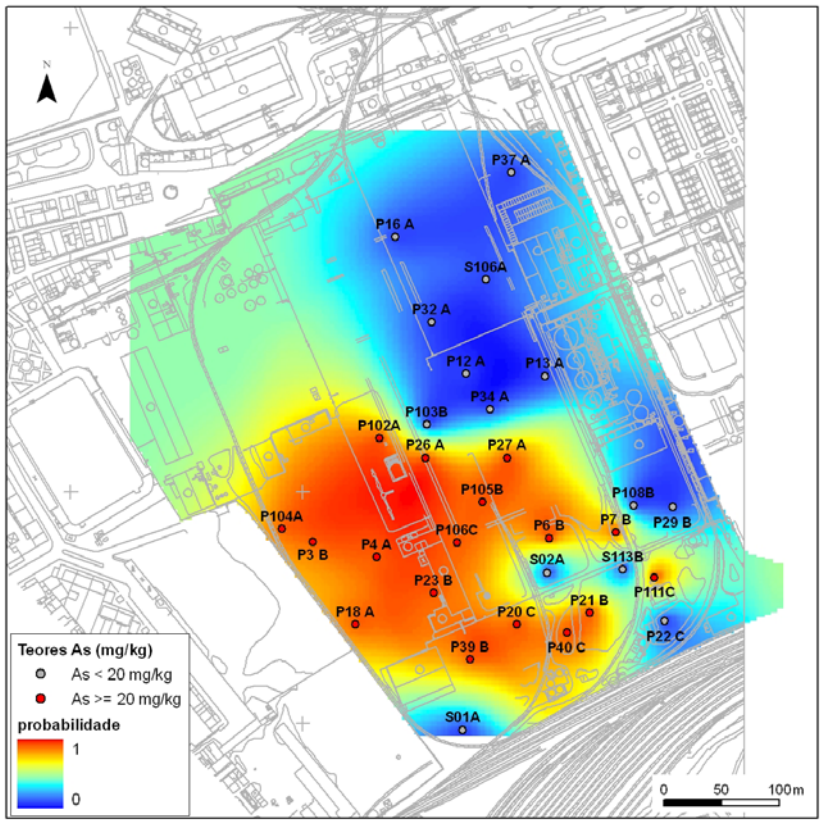


Figura 4.108 – Probabilidade As>=20mg/kg (nível B)

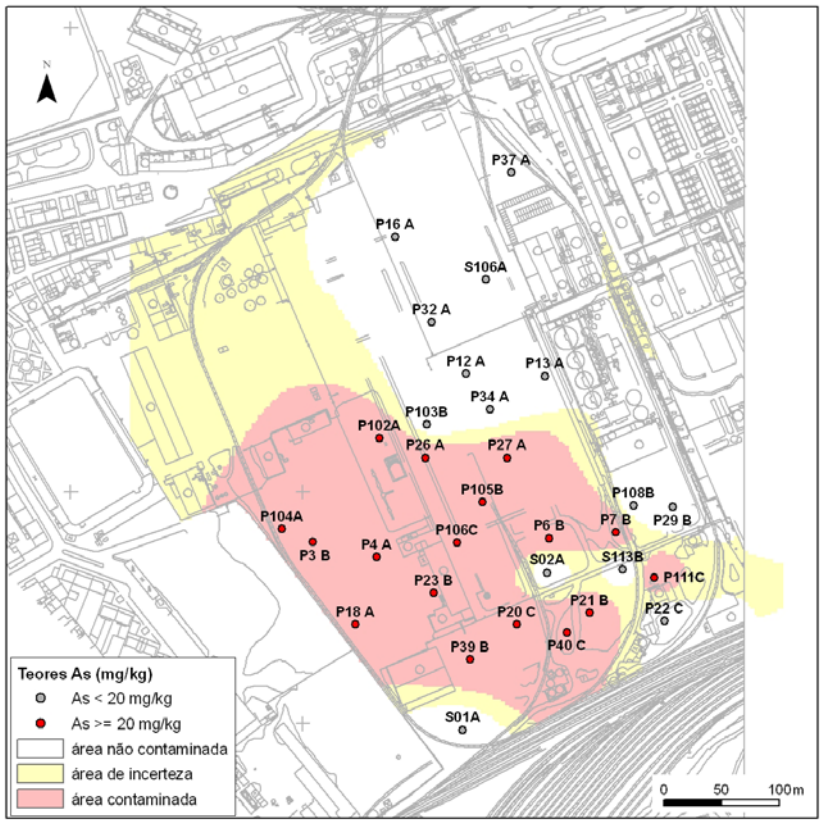


Figura 4.109 – Contaminação de As>=20mg/kg (nível B)

Comparando a mancha de contaminação dos solos da figura 4.98 (relativa ao nível A) com a forma e posição da pluma de contaminação da figura 4.107, para o nível B observa-se um deslocamento da pluma de contaminação de SE para NW, acompanhado de "dispersão" aparente dos teores, sugerida pelo aumento da extensão da pluma de contaminação (que passa de 28% no nível A para cerca de 30% no nível B) e pela sua morfologia.

Tal como já foi referido anteriormente, e segundo diversos autores (ADRIANO, 1986; KABATA-PENDIAS & PENDIAS *in* BATISTA, 2003; FETTER, 1999; SILVA & WILLIAMS, 1991), o comportamento químico e mobilidade do As depende de diversos factores intrínsecos do meio, dos quais se refere, para o caso específico em análise, a existência provável de elevadas concentrações de enxofre e de óxidos e hidróxidos de Fe na zona de aterro de resíduos de pirite a WSW da área, que actuam como adsorventes do As.

Nível B - Indicatriz As>=40mg/kg

Igualmente, para a estimação das áreas contaminadas com arsénio para os valores de referência para uso industrial/comercial (As>=40mg/kg), foram calculados os variograma experimentais direccionais que apresentam se apresentam no ANEXO C (Variogramas – Fase Detalhada), Figura C.6 (Variogramas experimentais – Nível B – Indicatriz As>=40mg/kg). Observa-se que a variável apresenta comportamento isótropo nas quatro direcções do espaço, assim, para a estimação da morfologia da mancha de contaminação utilizou-se o varigrama omni-direccional da figura 4.110, ajustado pelos parâmetro do modelo esférico que se apresentam no Quadro 4.18.

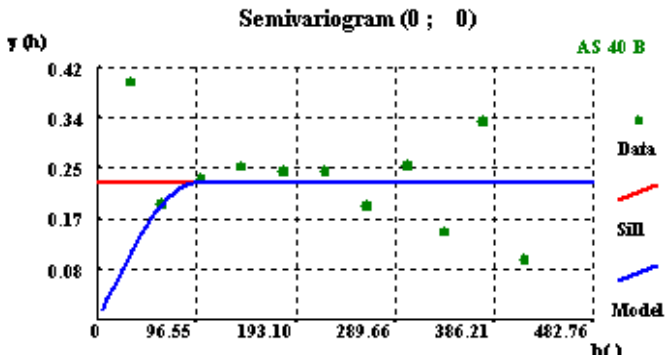


Figura 4.110 – Variograma omni-direccional As>=40mg/kg (nível B)

Quadro 4.18 – Parâmetros para krigagem (As>=40mg/kg - nível B)

Tipo Modelo	Amplitude (m)	C0 (efeito pepita)	C0+C1 (variância)
Esférico	95	0	0,229

Nas figuras 4.111 e 4.112 apresentam-se, respectivamente, os mapas de probabilidade estimada e respectiva mancha de solo contaminado para os teores de As>=40mg/kg.

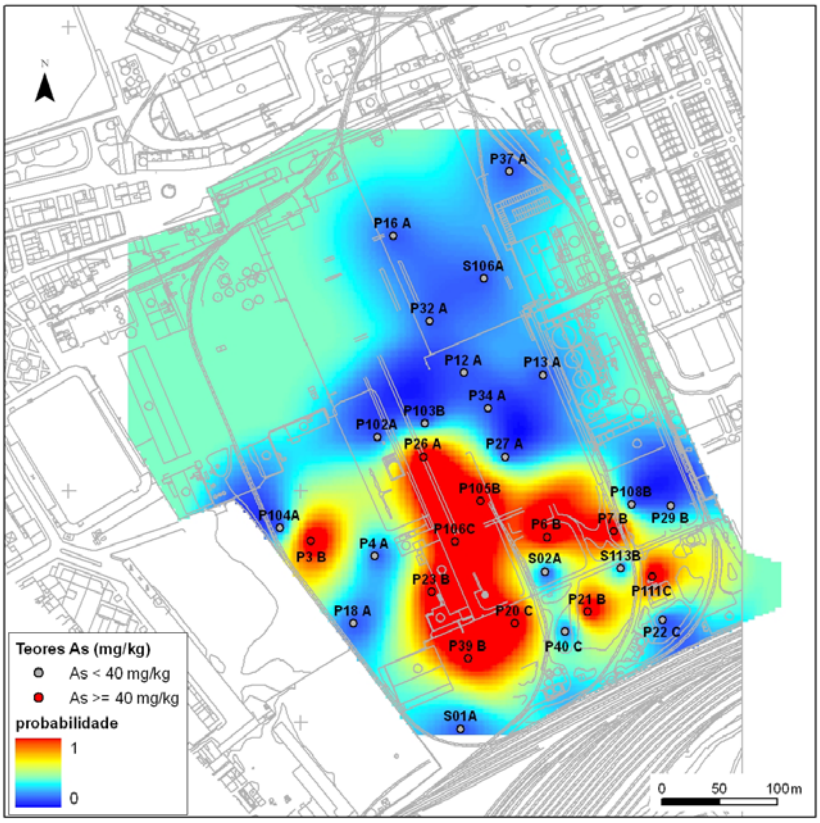


Figura 4.111 – Probabilidade As>=40mg/kg (nível B)

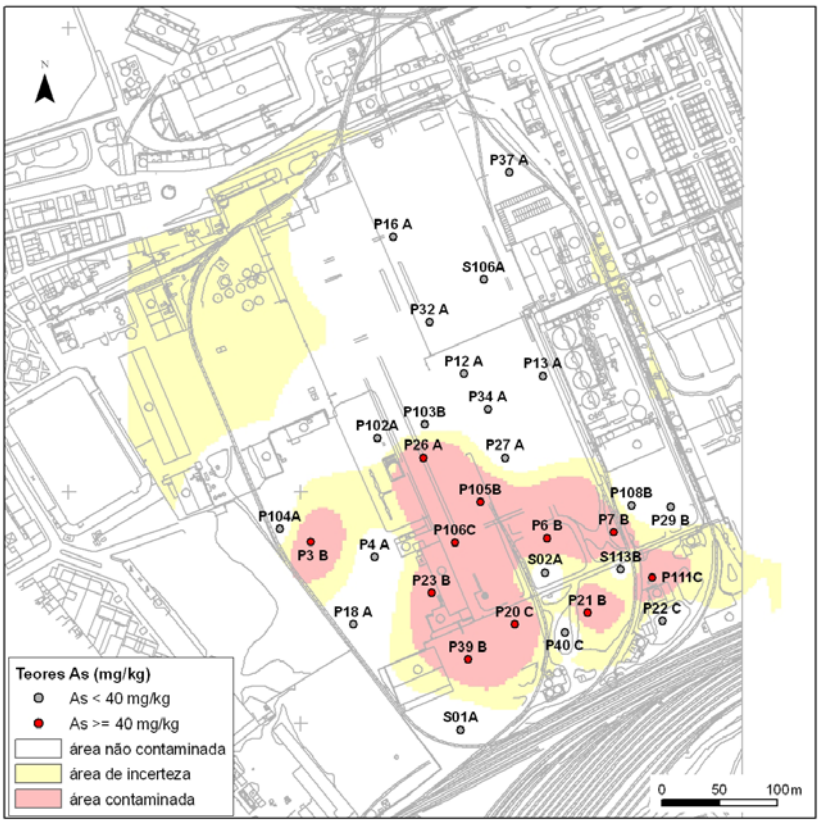


Figura 4.112 – Contaminação de As>=40mg/kg (nível B)

Pela comparação dos mapas das figuras 4.109 e 4.112 verifica-se que, para os valores de referência comercial/industrial, a extensão da mancha de contaminação de solo reduz-se em cerca de 53% dos valores calculados para uso residencial. Esta mancha corresponde a cerca de 13.8% da área total em estudo.

Nível C - Teores médios As

Estatísticos das amostras do nível C

Para o estudo da contaminação de arsénio no nível C foram utilizadas 21 amostras localizadas abaixo da cota dos 2.5m e acima do nível freático. Na figura 4.113 apresentam-se os estatísticos básicos e distribuição dos valores de As.

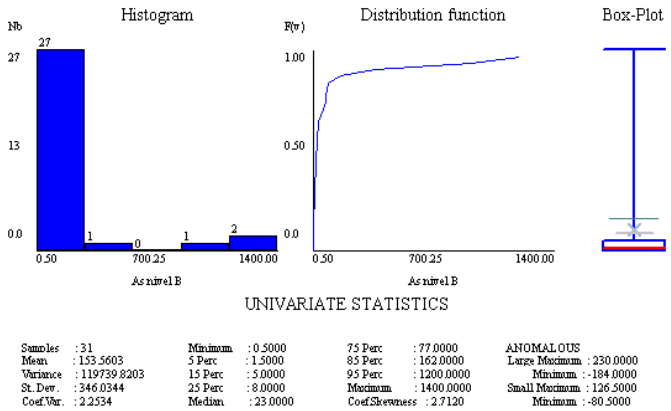


Figura 4.113 –Distribuição e estatísticos dos teores de As no nível C (Fase Detalhada)

Pela análise dos estatísticos da figura, pode resumir-se o seguinte:

- tal como nos casos anteriores as amostras apresentam distribuição assimétrica positiva o que significa que existem valores extremos;
- de notar que o valor médio de As é substancialmente inferior ao dos horizontes superiores (A e B);
- a variância elevada e o coeficiente de variação superior a 1 (*cv*) reflectem a variabilidade dos teores de As, expressa no elevado efeito de pepita do variograma experimental, tal como se pode verificar na figura 4.110.

A análise estrutural dos teores de As foi realizada através do estudo variográfico da variável.

Análise estrutural dos teores de As no Nível C

Foi realizada a análise estrutural da variável As para as seguintes direcções: N-S, E-W, NE-SW e NW-SE, cujos variogramas calculados se apresentam na Figura C.7 do ANEXO C. Tal como se pode verificar, também neste horizonte a variável As apresenta comportamento isótropo. O ajustamento do variograma experimental omni-direccional calculado apresenta-se na figura 4.114 e os respectivos parâmetros de ajustamento do modelo no Quadro 4.19.

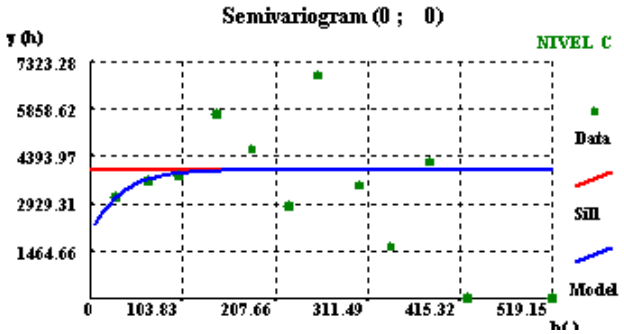


Figura 4.114 – Variograma omni-direccional das amostras (nível C)

Quadro 4.19 – Parâmetros para krigagem (teores de As - nível C)

Tipo Modelo	Amplitude (m)	C0 (efeito pepita)	C0+C1 (variância)
Esférico	100	2021.224	3989.253

Com base nos parâmetros de ajustamento do modelo apresentados, foi realizada a estimação dos valores de As para o nível C, cujos mapas estimados se apresentam nas figuras 4.115 e 4.116.

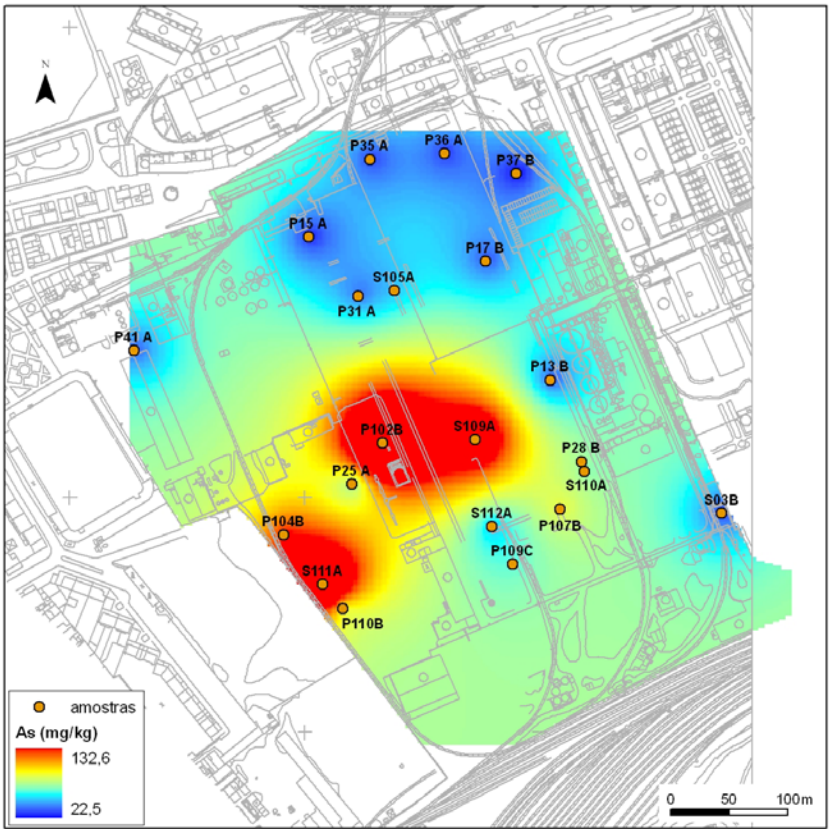


Figura 4.115 – Teores de As estimados (nível C)

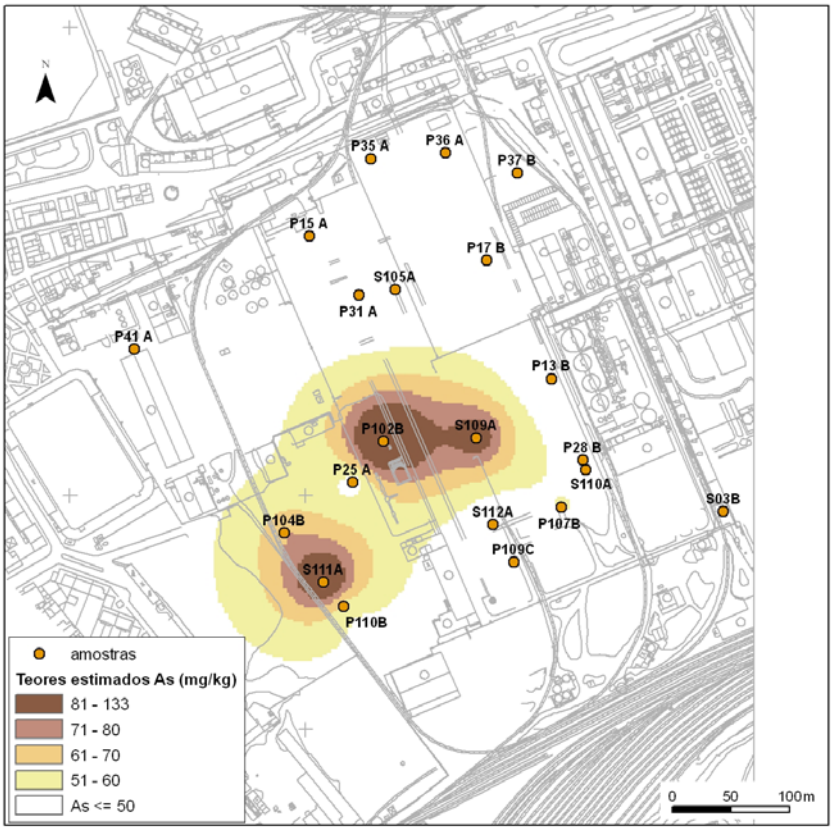


Figura 4.116 – Teores de As estimados com corte acima do valor médio (nível C)

Pela análise das figuras 4.115 e 4.116 observa-se que os teores mais elevados de As no nível C se concentram preferencialmente na zona central e Oeste da área de estudo.

Nível C - Indicatriz As>=20mg/kg

Tal como nos casos anteriores, para as 21 amostras de solo do nível C a variável As foi transformada em variável indicatriz para As>=20mg/kg, e calculados os respectivos variogramas experimentais: quatro nas direcções N-S, E-W, NW-SE e NE-SW (Figura C.8 do ANEXO C) e o variograma omni-direccional que se apresenta na figura 4.117.

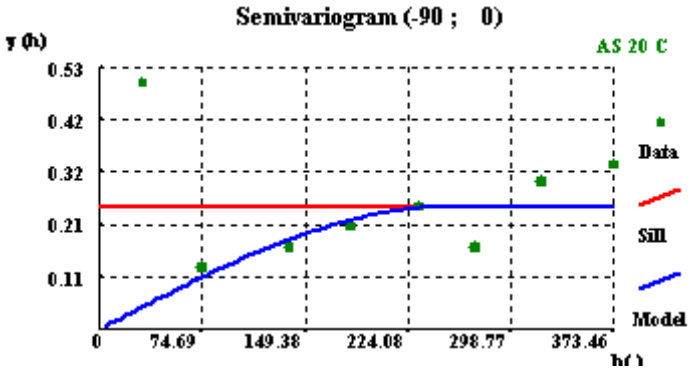


Figura 4.117 – Variograma omni-direccional As>=20mg/kg (nível C)

Note-se que, para o valor de referência residencial, a variável apresenta um "efeito de pepita" muito elevado – cerca de 49% da variância total das amostras, o que significa que existe variabilidade a uma escala não reconhecida pelo espaçamento das amostras e comportamento exponencial. A dimensão média do "corpo contaminado" a estimar deverá ser de cerca de 165 metros (valor da amplitude) (Quadro 20).

Quadro 4.20 – Parâmetros do variograma omni-direccional As>=20mg/kg no nível C

Tipo Modelo	Amplitude (m)	C0 (efeito pepita)	C0+C1 (variância)
Esférico	255	0	0.249

Na figura 4.118 apresenta-se o mapa de probabilidades estimado para a ocorrência de teores de As no solo do nível superiores, superiores ou iguais a 20mg/kg. Na figura 4.119 apresenta-se o mapa estimado da área de solos contaminados com As>=20mg/kg.

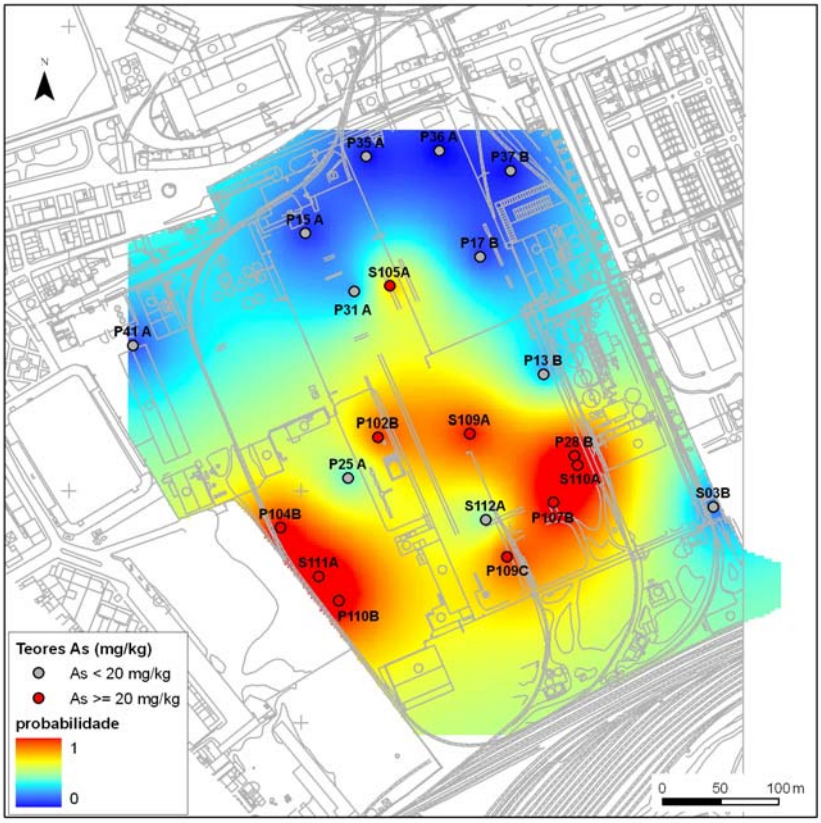


Figura 4.118 – Probabilidade As>=20mg/kg (nível C)

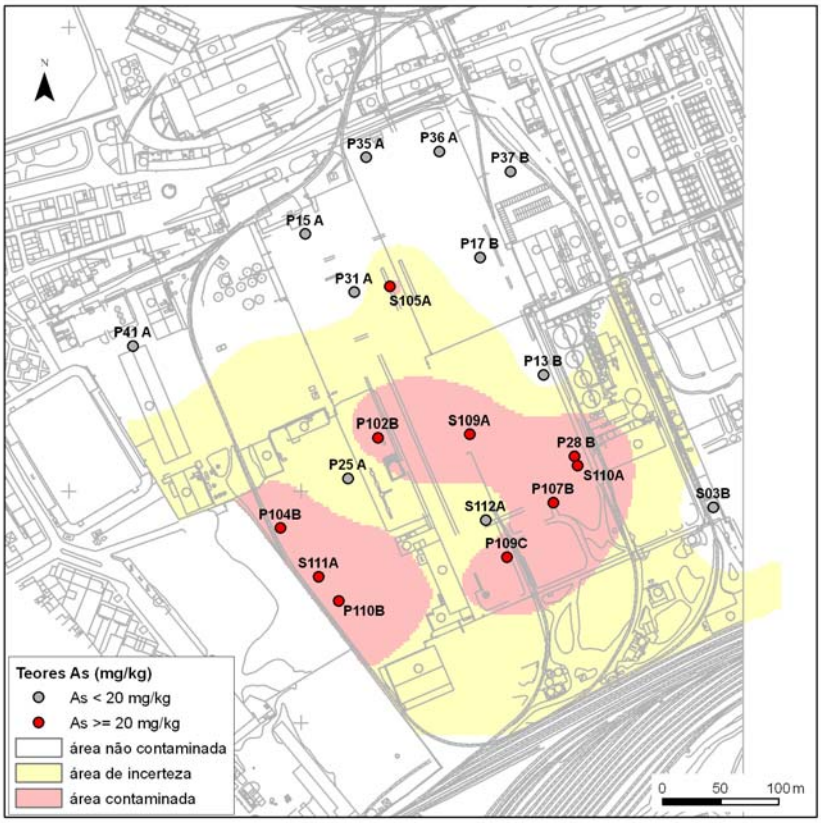


Figura 4.119 – Contaminação de As>=20mg/kg (nível C)

Nível C - Indicatriz As>=40mg/kg

A variável As foi transformada em variável indicatriz para o valor de referência industrial/comercial (As>=40mg/kg) e calculados os respectivos variogramas direccionais, para as quatro direcções (N-S, E-W, NE-SW E NW-SE) (ANEXO C, Figura C.9), bem como o variograma omni-direccional, que se apresenta na figura 4.120. Tal como se pode observar na figura C.9 do ANEXO C, a variável indicatriz apenas apresenta "estrutura" na direcção E-W o que sugere a existência de uma anisotropia geométrica, no entanto, à escala da amostragem realizada, a variável não apresenta estrutura na direcção ortogonal (N-S). Face a este problema, optou-se por "forçar" a modelação do variograma experimental obtido, seguindo algumas das características observadas para variável indicatriz para uso residencial (As>=20mg/kg): (i) comportamento isótropo e exponencial, (ii) variabilidade elevada (efeito de pepita *C0* com cerca de 49% da variância total (*C0+C1*)).

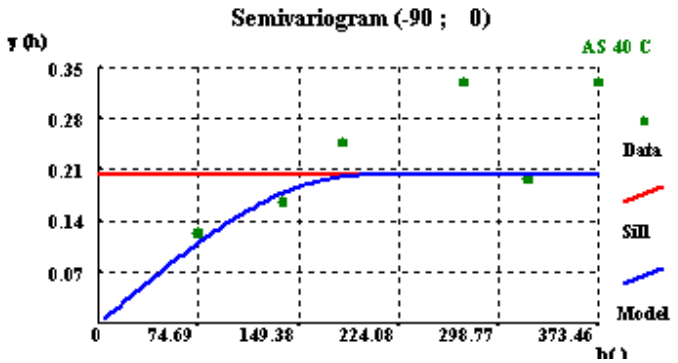


Figura 4.120 – Variograma omni-direccional As>=40mg/kg (nível C)

Assim, e face ao exposto, os parâmetros de ajustamento do variograma omni-direccional, adoptados para a krigagem morfológica apresentam-se no Quadro 4.21. Os mapas de probabilidade de As>=40mg/kg e mapa estimado da área de solos contaminados com teores de As>=40mg/kg apresentam-se nas figuras 4.121 e 4.122, respectivamente.

Quadro 4.21 – Parâmetros para krigagem (As>=40mg/kg - nível C)

Tipo Modelo	Amplitude (m)	C0 (efeito pepita)	C0+C1 (variância)
Esférico	195	0	0.204

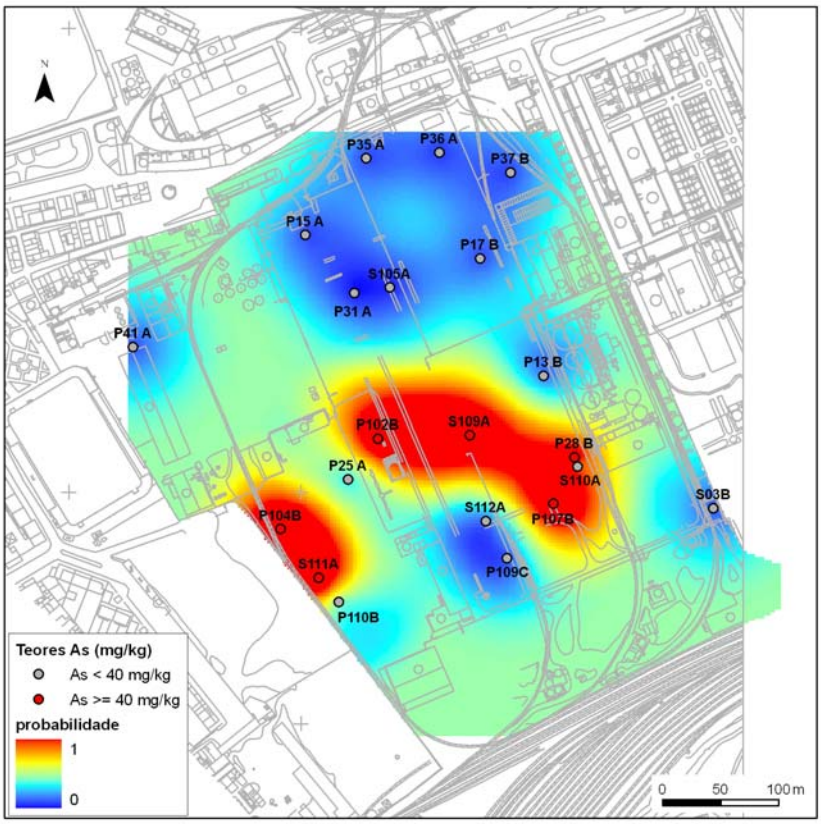


Figura 4.121 – Probabilidade As>=40mg/kg (nível C)

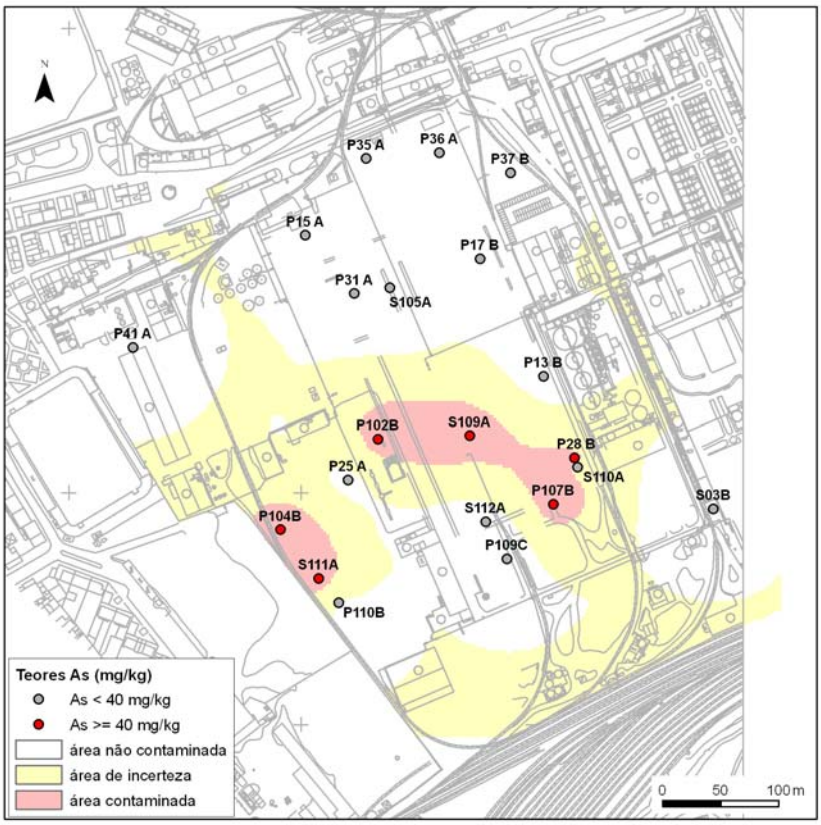


Figura 4.122 – Contaminação de As>=40mg/kg (nível C)

Pela observação dos mapas das figuras 4.119 e 4.122 conclui-se que:

- para cotas inferiores a 2.5m a contaminação dos solos por As para os valores de referência considerados, em particular para As>=40mg/kg, concentra-se apenas na zona central da área de estudo;
- observa uma redução de cerca de 40% da extensão da contaminação para o teor As>=40mg/kg, comparativamente às áreas calculadas para o teor As>=20mg/kg.

Interpretação dos resultados

Numa tentativa de correlacionar os resultados obtidos com o histórico da área industrial e a deposição no solo dos materiais derivados das diversas actividades ao longo do tempo, os mapas estimados de contaminação dos solos com arsénio foram integrados com a localização das principais áreas de actividade industrial em diversos períodos. Foram analisados dois períodos de actividade: (i) um mais recente, relativo ao ano de 1990; outro, (ii) relativo ao ano de 1957, quando as unidades industriais de presumível maior impacte ambiental se encontravam instaladas e em pleno funcionamento.

i) Interpretação das manchas de contaminação relativamente à actividade industrial no período de 1990

Da análise e interpretação das figuras 4.123, 4.124 e 4.125 podem tecer-se os seguintes comentários:

- não pode ser determinada com rigor uma relação directa entre a localização das manchas de contaminação e actividades industriais específicas, nem tampouco com as áreas preferenciais de deposição de resíduos tal como eles se apresentam actualmente no terreno. Este facto pode ser interpretado como consequência da interferência de acontecimentos aleatórios não determinados no tempo e no espaço, como sejam, derrames de substâncias poluentes, deposição ocasional de resíduos seguida de remobilização e mistura, etc.
- foi detectada em profundidade uma certa "deriva" nas manchas de contaminação, de SE para NW, quando se passa do nível A para o B (entre as cotas 3.5 e 2.5m), e de W para E, na passagem do horizonte B para o C, ou seja, entre a cota de 2.5m e a posição

do nível freático. Esta última situação, pode ser explicada pelo efeito das subidas e descidas do nível freático, que pode favorecer o encaminhamento da contaminação, na interface do solo não saturado com o solo saturado, no sentido do fluxo das águas subterrâneas.

ii) Interpretação das manchas de contaminação relativamente à actividade industrial no período de 1957

Os mapas das figuras 4.126, 4.127 e 4.128 apresentam a integração da morfologia das manchas de contaminação dos solos por As com a localização das principais actividades industriais, em 1957. Da sua interpretação é possível realçar o seguinte:

- as principais manchas de contaminação do solo por arsénio coincidem, nas zonas sul-poente e sul–nascente, com a localização das fábricas de ácido sulfúrico (Câmaras 7 e 8 e Contacto 1), respectivamente, em particular no que se refere ao horizonte superficial A (figura 4.124). No que respeita aos horizontes B e C assiste-se a uma migração da contaminação para norte destas infra-estruturas.

- quanto ao funcionamento daquelas unidades industriais, refere-se a possibilidade de descarga de efluentes por infiltração no solo ou através de colectores não estanques. Estes efluentes podem estar na origem da ocorrência de elevadas concentrações de elementos químicos perigosos nos solos e nas águas subterrâneas, nomeadamente em arsénio, provenientes do ácido sulfúrico e dos resíduos de pirites, processos que decorreram durante décadas.

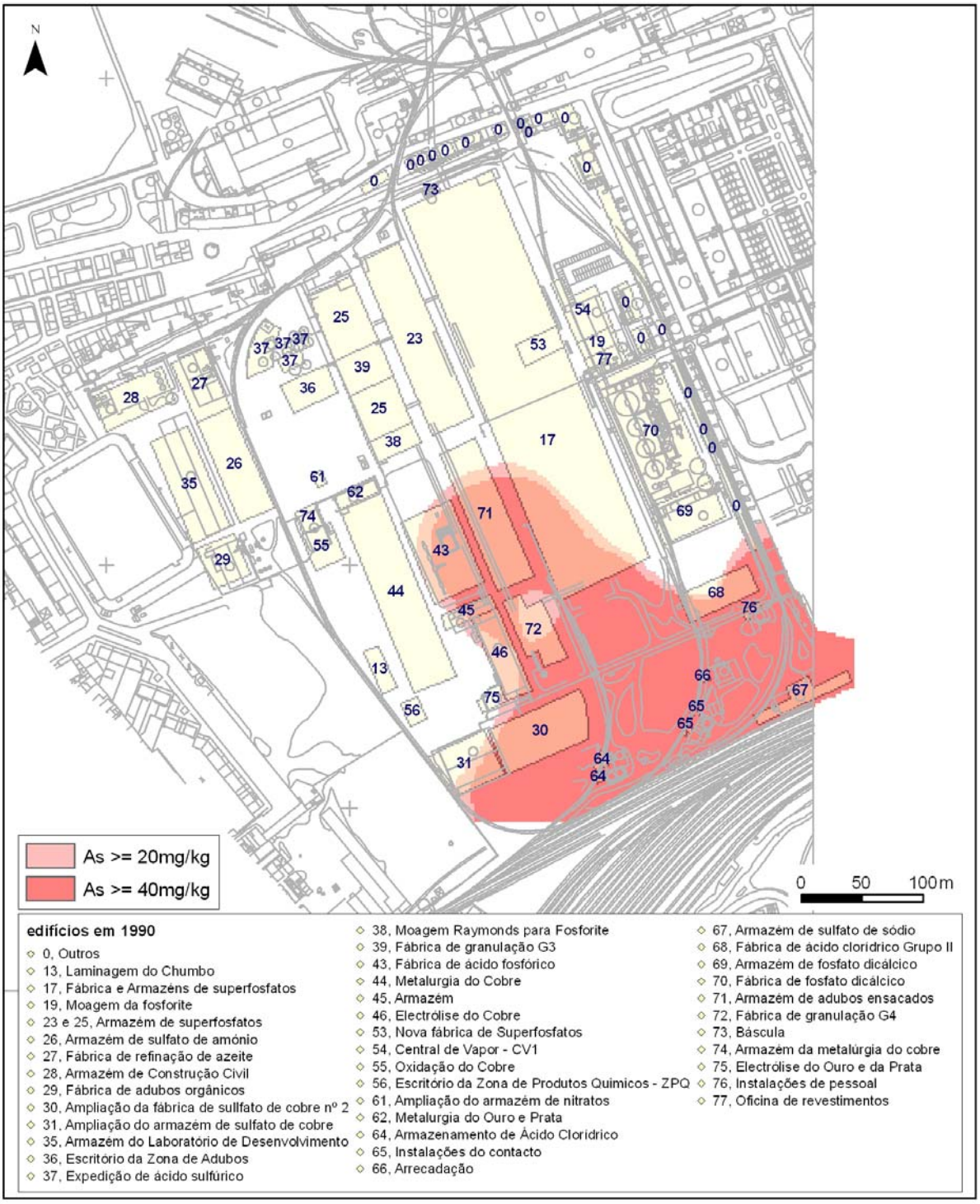


Figura 4.123 – Contaminação em As no nível A do terreno e actividade industrial em 1990

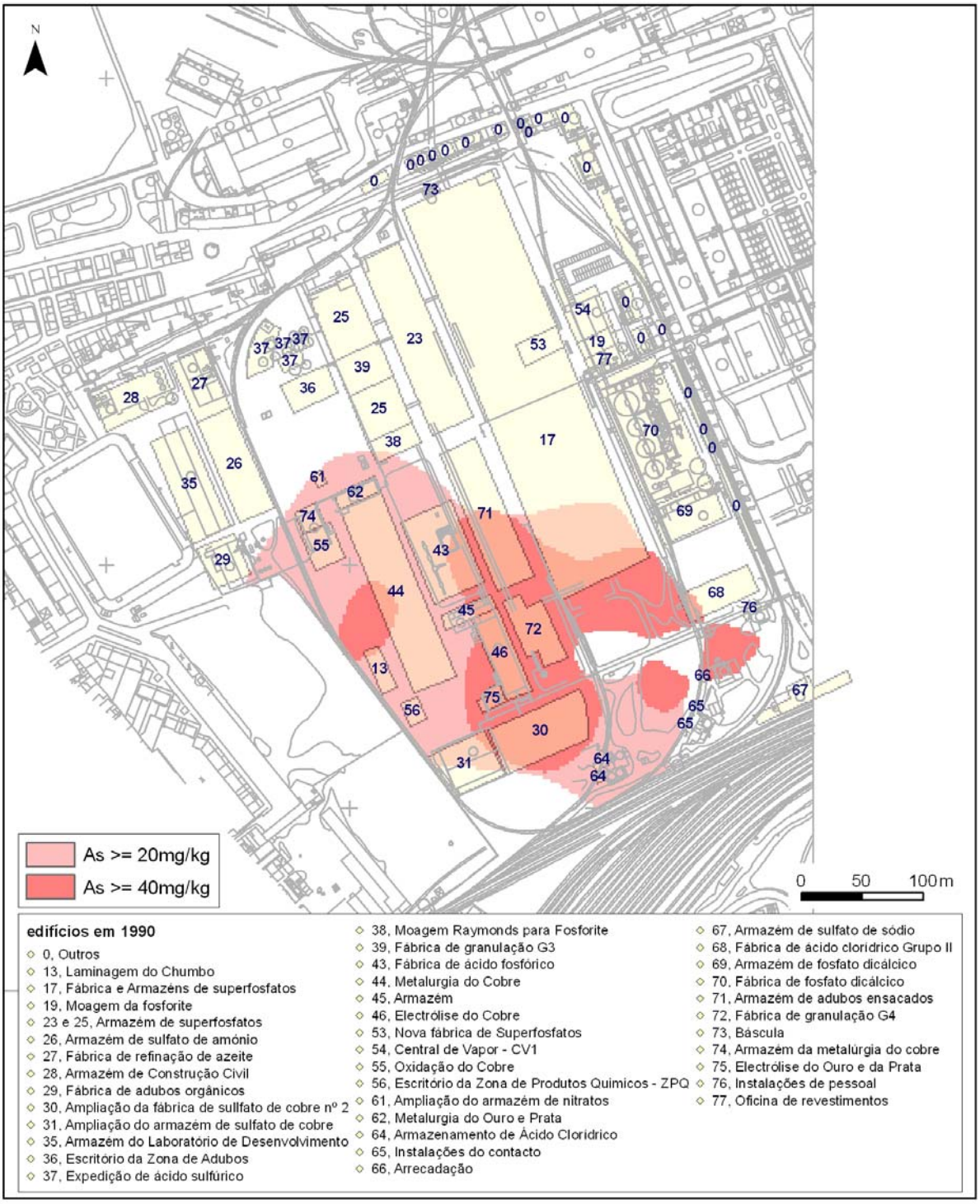


Figura 4.124 – Contaminação em As no nível B do terreno e actividade industrial em 1990

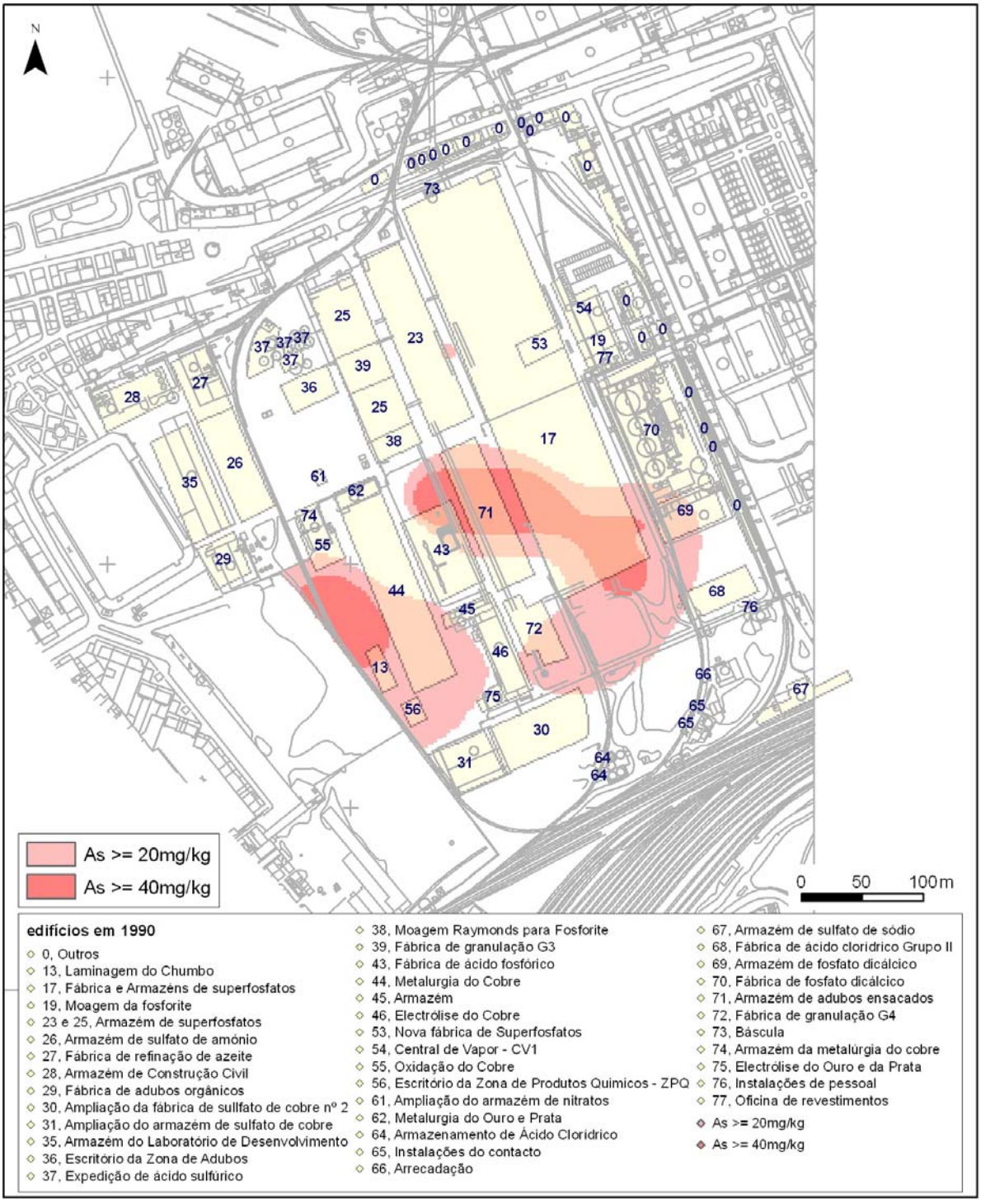


Figura 4.125 – Contaminação em As no nível C do terreno e actividade industrial em 1990

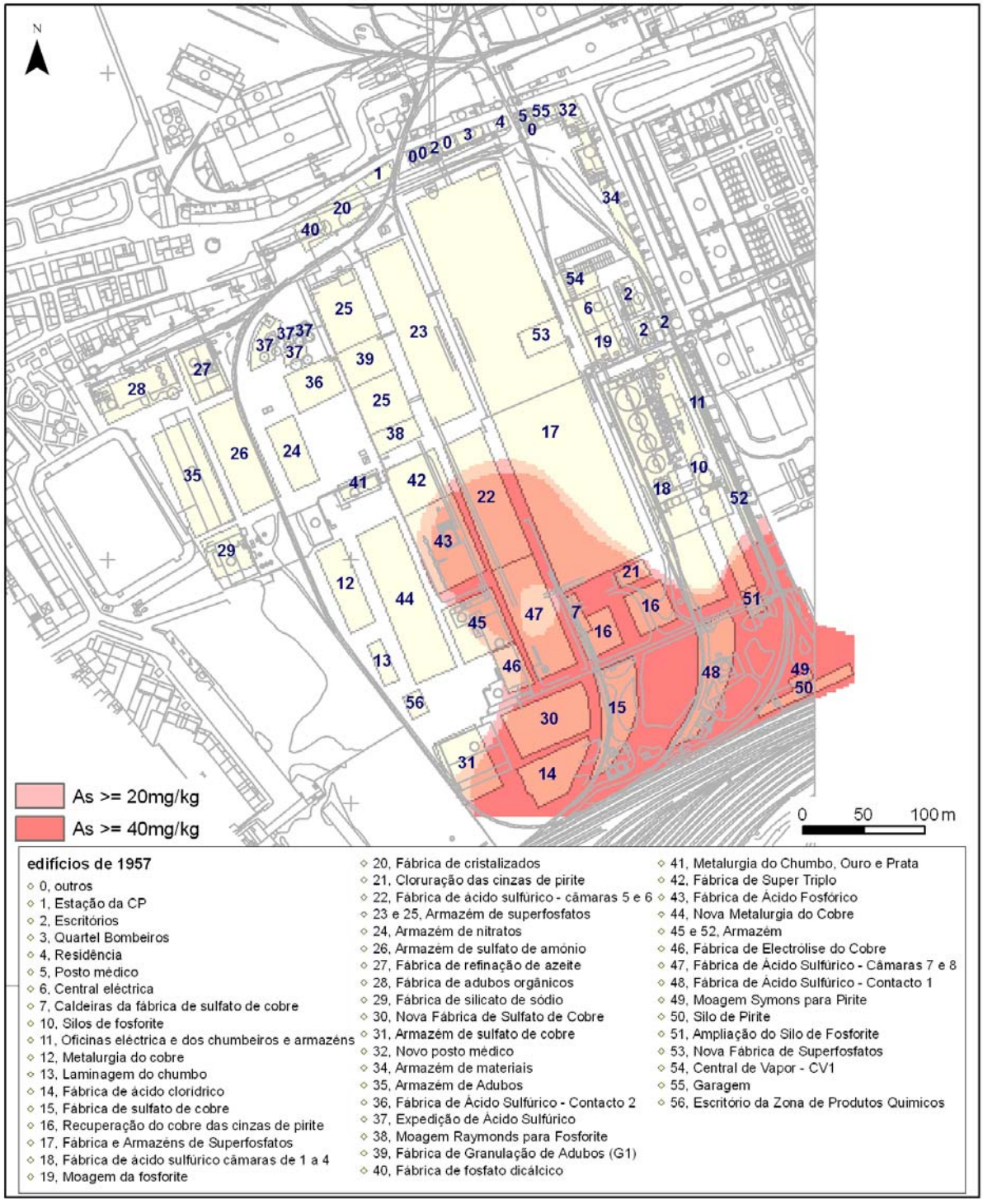


Figura 4.126 – Contaminação em As no nível A do terreno e actividade industrial em 1957

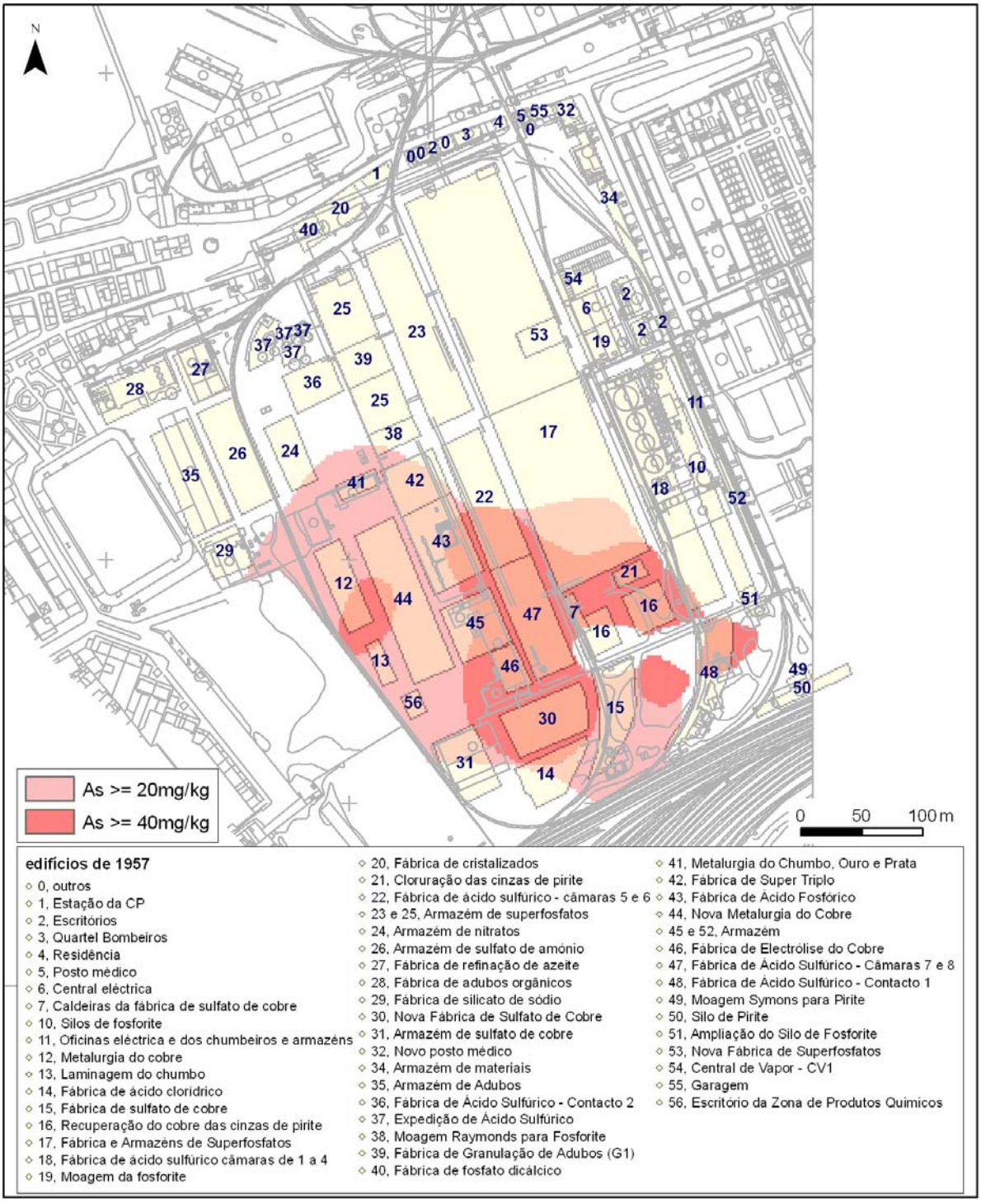


Figura 4.127 – Contaminação em As no nível B do terreno e actividade industrial em 1957

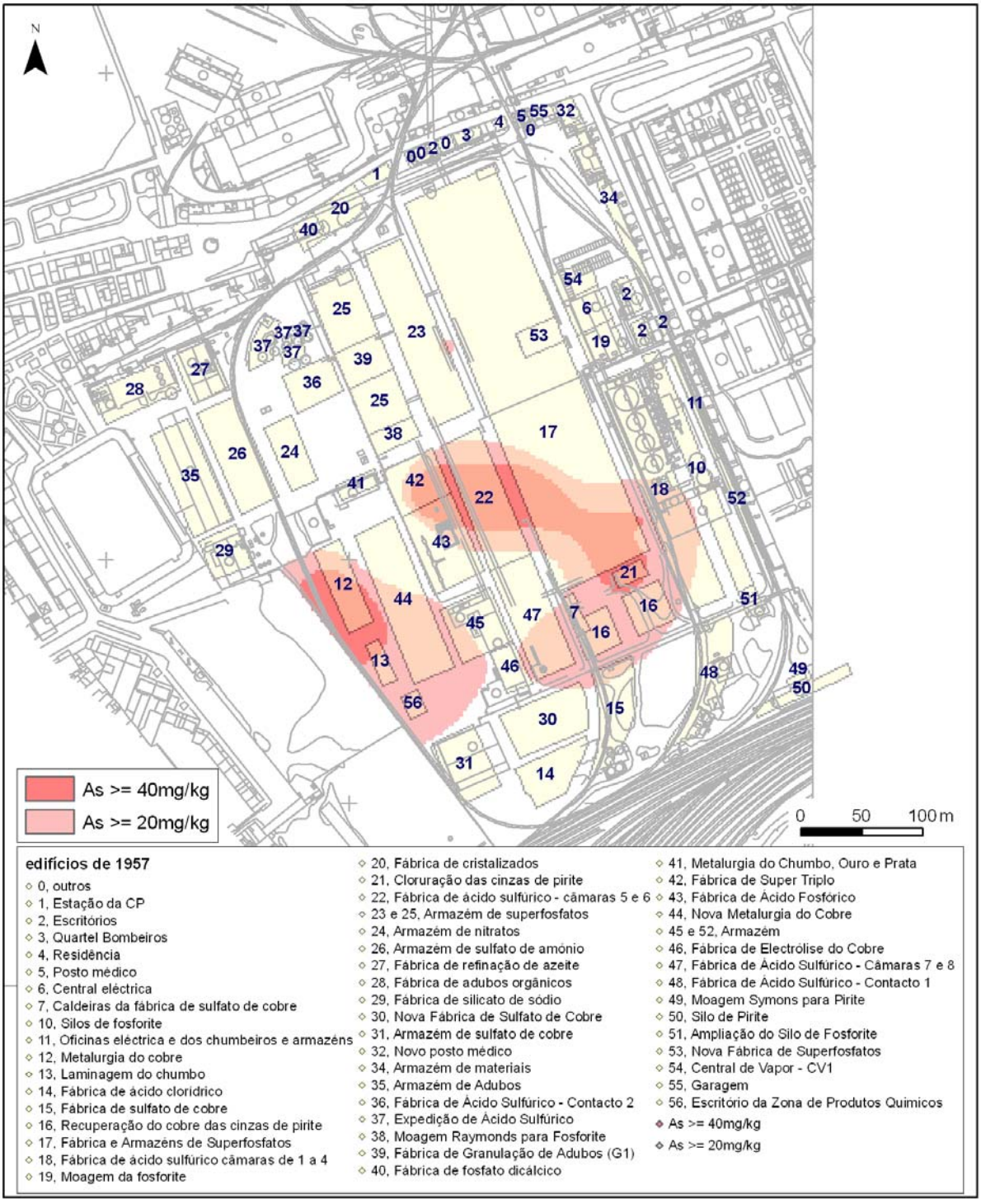


Figura 4.128 – Contaminação em As no nível C do terreno e actividade industrial em 1957

4.2.3.5. Estimação do volume de resíduos e solos a tratar

Tal como acontece nos meios urbanos, o solo em meio industrial raramente possui as características de um "solo natural" (BULLOCK *et al*, 1991): encontra-se muitas vezes compactado e/ou, muito frequentemente, resulta de uma mistura de solo com materiais antrópicos dando origem a terrenos normalmente muito degradados, que, em casos de requalificação ambiental, deverão ser removidos visto que dificilmente recuperam as suas características naturais e constituem, no caso de mistura com resíduos e materiais perigosos, potenciais fontes de contaminação no local.

Assim, com vista à estimação de custos de requalificação da área industrial, foi estimada a extensão e volume dos seguintes dois tipos de materiais a considerar no plano de descontaminação:

- Terrenos de origem antrópica, nomeadamente resíduos de pirite e outros resíduos industriais, incluindo os entulhos da construção e demolição;
- Solos contaminados.

Estimação do volume de resíduos

Para a estimação da tipologia e do volume dos materiais de aterro, foi utilizada a seguinte metodologia geoestatística:

Passo 1 – estimação da tipologia e morfologia espacial dos resíduos através do método geoestatístico da Krigagem Multifásica (SOARES, 1989);

Passo 2 – estimação do volume dos resíduos através da krigagem normal e modelação SIG.

Passo 1 – Tipologia e morfologia espacial dos resíduos

(i) Tipologia dos resíduos

Os resíduos identificados na área em estudo foram classificados *in situ* com a seguinte tipologia (*in* WEBER/QUIMIPARQUE, 2004c):

- resíduos de pirite - com ou sem mistura de cinzas e areias, localizados na orla Oeste da

área de estudo;

- resíduos de demolição, aqui denominados por "resíduos inertes", na sua maioria constituídos por fragmentos de betão, betão armado e madeiras, dispostos na orla Este da área de estudo, e resultantes da demolição das antigas instalações existentes, e;

- um terceiro tipo, denominado por "resíduos de mistura", constituído por fracções indiferenciadas dos anteriores.

Estes resíduos cobrem a totalidade da área de estudo e apresentam espessuras muito variáveis, entre as cotas +6.1 e +2.2m.

Na figura 4.129 apresenta-se a localização espacial dos 73 locais de amostragem de solos onde foram identificadas as 3 tipologias de resíduos: 1 – resíduos de pirite; 2 – resíduos de inertes; 3 - resíduos de mistura.

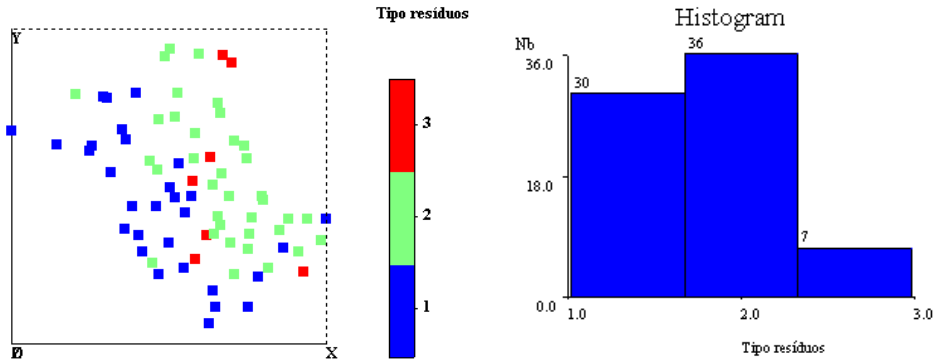


Figura 4.129 – Localização espacial e distribuição da tipologia dos resíduos

(ii) – Estimação da morfologia espacial dos resíduos

Com base nas 73 observações, foi realizada a estimação, pelo método da krigagem multifásica, da tipologia do três tipos de resíduos identificados. Este método de krigagem, desenvolvido e descrito por SOARES (1989), permite a estimação espacial da forma de ocorrência de uma variável categórica (neste caso a tipologia dos resíduos) e tem a particularidade de, ao contrário do que acontece para o estudo de uma variável multifásica indicatriz, não considera a relação de ordem entre as várias fases ou tipologias.

Assim, para cada um dos 3 tipos de resíduos, foram calculados os variogramas experimentais, omni-direccionais, que se apresentam na figura 4.130. Os parâmetros dos modelos ajustados para cada um dos variogramas apresentam-se no Quadro 4.22.

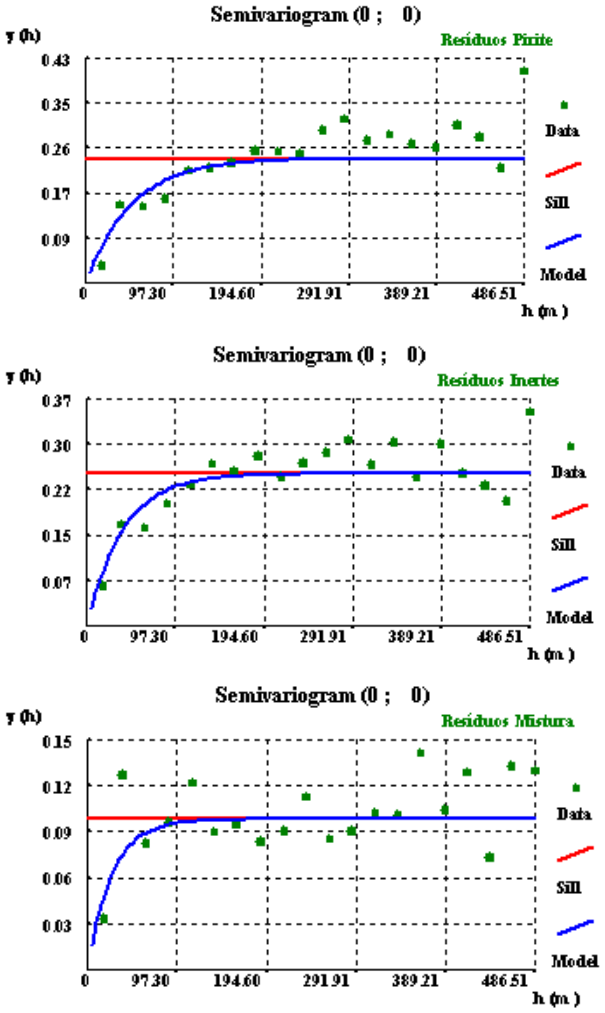


Figura 4.130 – Variogramas da tipologia dos resíduos

Quadro 4.22 – Parâmetros de ajustamento dos modelos para a krigagem multifásica

Tipo Aterro	Tipo Modelo	Amplitude (m)	C0 (efeito pepita)	C0+C1 (variância)
Resíduos Pirite	Exponencial	150	0	0.239
Resíduos Inertes	Exponencial	117	0	0.25
Resíduos mistura	Exponencial	78	0	0.098

Na figura 4.131 apresenta-se a estimação da morfologia e extensão espacial do tipo de resíduos identificados.

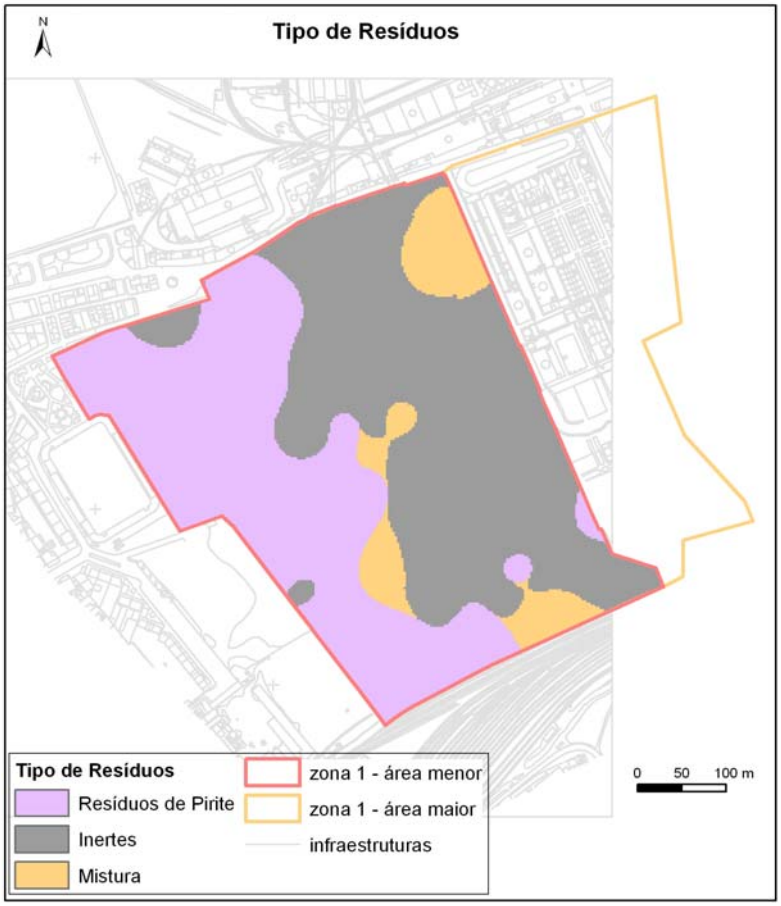


Figura 4.131 – Morfologia espacial dos resíduos

Passo 2 – Estimação do volume dos resíduos

Para a estimação do volume de resíduos segui-se a seguinte metodologia:

- - calculado da espessura dos resíduos, através do método da krigagem normal (*software geoMS*);
- - cálculo dos volumes de resíduos, por tipologia de materiais, através do *software ArcGIS* v.8.1.

(i) Cálculo da espessura dos resíduos

Com base nas observações *in situ* realizadas nos 73 locais de investigação (poços e furos das sondagens) foi calculado o variograma da variável *espessura de resíduos*, que se apresenta na figura 4.132.

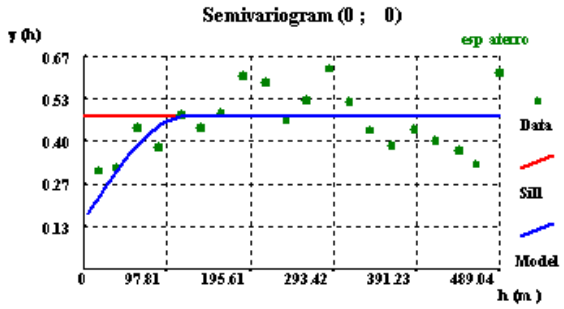


Figura 4.132 – Variograma da *espessura de resíduos*

No Quadro 4.23 apresentam-se os respectivos parâmetros do modelo ajustado do variograma experimental, utilizados no processo da krigagem. O mapa das espessuras de resíduos estimadas apresenta-se na figura 4.133.

Quadro 4.23 – Parâmetros para krigagem (espessura de resíduos)

Tipo Modelo	Amplitude (m)	C0 (efeito pepita)	C0+C1 (variância)
Esférico	117	0.155	0.476

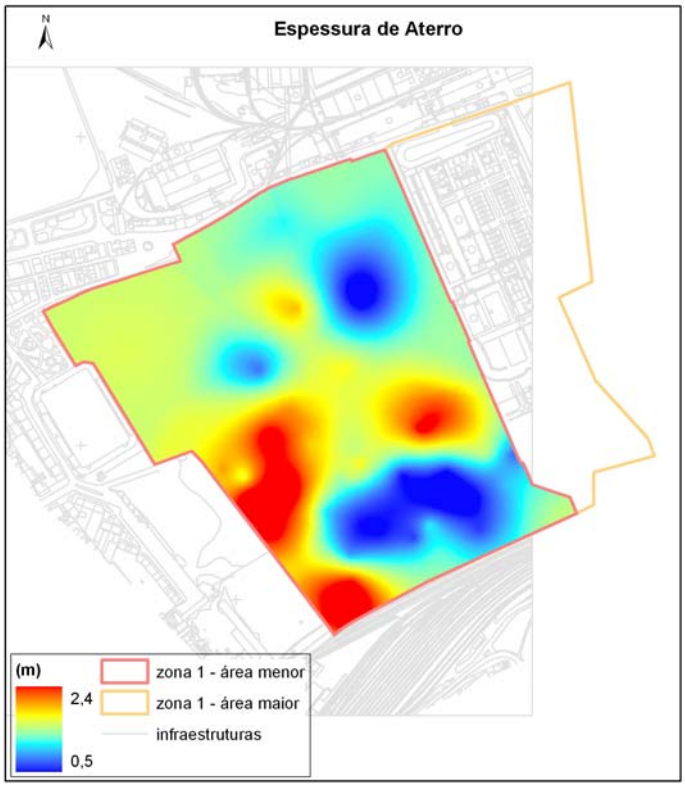


Figura 4.133 – Mapa estimado da espessura dos resíduos

(ii) Cálculo dos volumes de resíduos por tipologia de materiais

O volume dos resíduos foi obtido pela intersecção do mapa estimado de espessura de aterro com o mapa morfológico da tipologia dos materiais, com recurso ao *software ArcGIS* v.8.1.

Os volumes calculados de acordo com as três tipologias, apresentam-se no Quadro 4.24, em valores de percentagem relativa ao volume total dos resíduos.

Quadro 4.24 – Volume estimado dos resíduos, em percentagem

Tipologia	Volume (%)
Resíduos de Pirite	46.2
Resíduos de inertes	46.2
Mistura de resíduos	7.6

Estimação do volume de solos contaminados

De forma a obter uma visão da extensão e volume de solos envolvidos numa operação de descontaminação dos solos, optou-se pela seguinte metodologia:

a) Estimação da morfologia das áreas de solo contaminado com arsénio, para 3 horizontesou níveis do terreno:

- Nível A, ou superior (cotas acima dos 3.5m) – foi realizada a estimação morfológica das áreas contaminadas para os valores de referência preestabelecidos (20mg/kg e 40mg/kg de As) com base no conjunto das 27 amostras de solo recolhidas a cotas superiores a 3.5m;

- Nível B, ou intermédio (cotas entre os 2.5m e os 3.5m) foram estimados os mapas de contaminação dos solos para As>=20mg/kg e As>=40mg/kg, com base no conjunto das 31 amostras de solo;

- Nível C, ou inferior (cota abaixo dos 2.5m) – a estimação da mancha de solo contaminado, a cotas inferiores a 2.5m foi realizada com base no conjunto das 21 amostras de solo.

b) Cálculo do volume de solos para intervenção

Para o cálculo do volume de solos contaminados nos níveis A, B e C foi necessário a sua delimitação de topo e base, tal ilustrado esquematicamente na figura 4.134. Os cálculos foram realizados utilizando o s*oftware geoMS* para a estimação geoestatística das variáveis *cota da base do aterro* e *cota do nível freático*; e o software *ArcGIS* v.8.1, para os cálculos dos volumes interessados; conforme se descreve seguidamente.

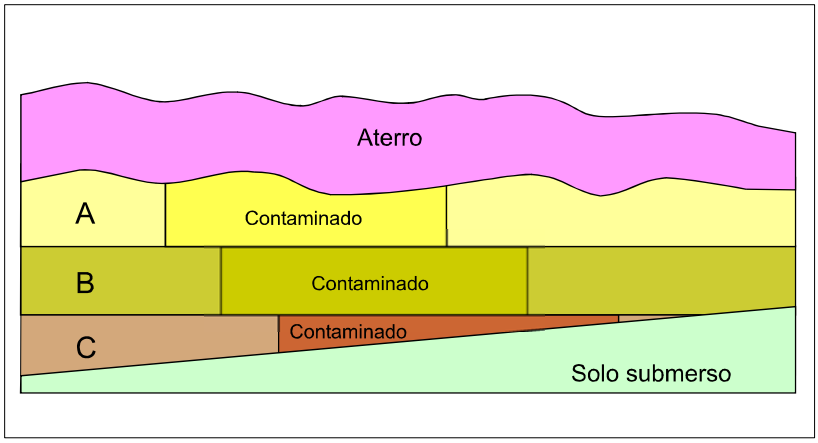


Figura 4.134 – Diagrama esquemático dos horizontes de solo contaminado

b.1) Volume de solos para intervenção no Nível A – o volume de solos para intervenção resulta do cruzamento da área de intervenção estimada à cota dos 3.5m com a espessura de solo natural existente entre a base dos resíduos e a referida cota. Assim para o cálculo do volume de solos a interessar no processo de remediação dos solos do nível A, foram realizados os seguintes procedimentos:

(i) Estimação da extensão, espessura e cota do(s) residuos em aterro(s) de forma a definir o nível de solo natural;

(ii) Cálculo da espessura de solo existente entre a base do aterro e a cota dos 3.5m;

(iii) Intersecção da espessura de solo natural do nível A com a área estimada de solos para intervenção.

b.2) Cálculo do volume de solos para intervenção no Nível B – o volume de solos para intervenção neste "horizonte" resultou do cruzamento da área de intervenção estimada entre as cotas dos 2.5 e os 3.5m.

b.3) Cálculo do volume de solos para intervenção no Nível C – foi feito o cruzamento da área de intervenção estimada para cotas inferiores aos 2.5m com as cotas estimadas do nível freático, medidas durante as campanhas de prospecção. No Quadro 4.25 apresenta-se em percentagem (%) o volume estimado de solos contaminados relativamente ao volume total dos solos na zona de estudo.

Quadro 4.25 – Volumetria dos solos contaminados para os níveis A, B e C

Níveis do terreno	% solo contaminado As>=20mg/kg	% solo contaminado As>=40mg/kg
A	19.7	19.4
B	10.8	6.5
C	8.3	1.7
Total	38.7	27.5

Importa referir que, relativamente aos horizontes (ou níveis do terreno) de solo contaminado, e tendo em conta os condicionalismos de operacionalidade para intervenção ambiental nos estratos inferiores, poderá ser necessário incluir, nos estratos sobrejacentes, as áreas de intervenção correspondentes à descontaminação dos solos nos níveis inferiores.

4.2.3.6. Modelação do aquífero e contaminação das águas

De forma a aprofundar o conhecimento sobre o comportamento dinâmico do aquífero superficial da área em estudo e quantificar a pluma de contaminação das águas subterrâneas recorreu-se, por um lado, (i) à caracterização da dinâmica do aquífero através de modelos deterministas de fluxo, de tendo em vista a quantificação da velocidade e direcção do escoamento das águas no local e a previsão da trajectória de uma pluma de contaminação, considerando apenas as propriedades dinâmicas e geométricas do aquífero e, por outro, (ii) à modelação geoestatística das plumas de contaminação da água, quantificadas para o momento da recolha das amostras.

Para a estimação geoestatística das plumas de contaminação foi utilizado o *software geoMS* (CMRP-IST, 1999) e, para a modelação dinâmica do aquífero, *o software Visual MODFLOW* v. 4.0 (WATERLOO HYDROGEOLOGIC, 2004) para a modelação tridimensional do fluxo do aquífero. Estes modelos pretendem representar a realidade de uma forma simplificada, sendo de grande importância para a melhor percepção da qualidade e comportamento dinâmico das águas subterrâneas.

Modelação matemática do fluxo local

O modelo tridimensional de fluxo utilizado pelo *software MODFLOW* foi desenvolvido pelo USGS em 1983 (*in* WATERLOO HYDROGEOLOGIC, 2004; KRESIC, 1997), e utiliza o método matemático das diferenças finitas, com base na lei de *Darcy* e no principio da conservação da massa.

Para a construção de modelo matemático de um aquífero devem ser seguidos os seguintes passos (KHONKE, 2002):

- Definição dos objectivos;
- Modelo hidrogeológico conceptual;
- Implementação do modelo matemático simplificado;
- Identificação do domínio, condições de contorno;
- Definição da malha do modelo;
- Caracterização geométrica das unidades hidrogeológicas;
- Atribuição das propriedades hidrogeológicas e condições de contorno;
- Aplicação do modelo ao caso de estudo;
- Calibração, análise de sensibilidade e interpretação dos resultados.

Modelo hidrogeológico conceptual

Após a análise da informação recolhida nas fases de investigação exploratória e detalhada, foi possível definir o modelo conceptual do aquífero local, tal como se descreve:

- Uma camada superficial, constituída por resíduos de pirite com cerca de 2 a 3m de espessura, a Oeste, e por aterros de entulhos de demolição e solos remexidos, a Este, com cerca de 1 a 2m de espessura;
- aquífero livre em areias médias, mal graduadas, com 1 a 2 metros de espessura, com condutividade hidraúlica ($K=10^{-2}$cm/s) moderada-baixa, (KRESIC, 1997);

- intercalação de areias silto-argilosas com espessura variada entre 0m (a Norte) e 2m (a Sul) e de condutividade hidráulica (K= 10^{-6}cm/s) baixa (KRESIC, 1997);

- novamente uma camada de areia com poucos finos, com condutividade hidráulica estimada de K= 10^{-2}cm/s e espessura média de 2 metros;

- na base, camada argilo-arenosa com 4 ou mais metros de espessura, confinada à zona mais meridional de área de estudo, cujos valores médios de condutividade hidráulica estimados são baixos (KRESIC, 1997), da ordem dos K=10^{-7}cm/s.

O sentido de fluxo das águas subterrâneas parece compor-se de dois vectores; um, inicial, com direcção SSW-NNE, inflectindo, dada a proximidade do estuário do Tejo, na direcção SSE-NNW.

O nível freático evolui entre a cota dos 3m e o nível do mar verificando-se, nas zonas mais a Norte, uma nítida influência das marés (cerca de 40cm). Na figura 4.135 apresenta-se de forma esquemática, o modelo do aquífero no local.

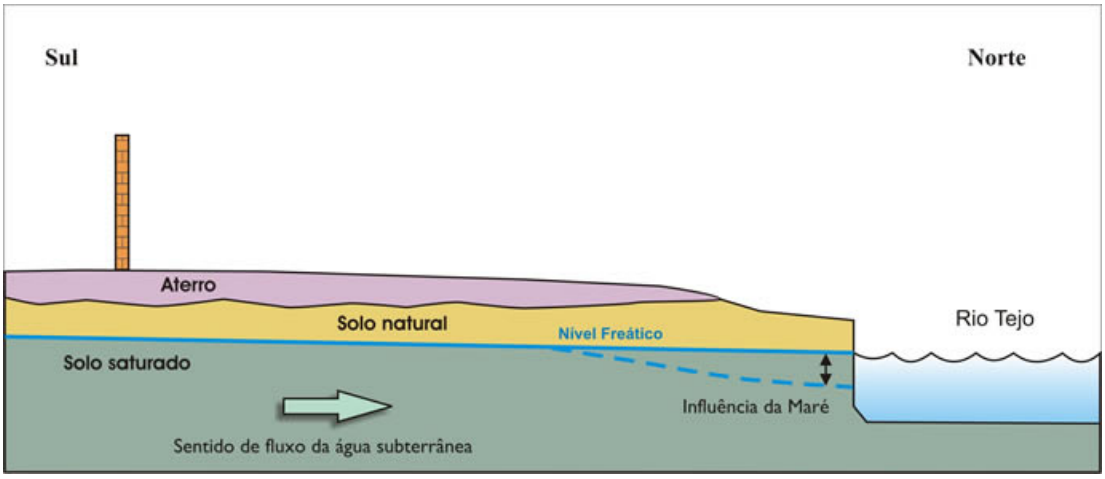


Figura 4.135 – Modelo conceptual do aquífero local

Implementação do modelo matemático simplificado

A construção do modelo matemático impôs a necessidade de simplificação do modelo hidrogeológico conceptual. Assim, para a construção do modelo matemático simplificado consideraram-se as seguintes parâmetros geométricos e hidráulicos:

(i) parâmetros geométricos:

(i.1) malha do modelo

- Uniforme, de 70 linhas por 70 colunas, com aumento de resolução nas zonas de interesse e de gradiente mais elevado (refinamento de 2X)

(i.2) condições de fronteira

- Gradiente constante (*constant head*) - Limite Sul, representado por um nível freático à profundidade média de 3 metros;
- Gradiente constante (*constant head*) - Limite Norte, representado por um nível freático estático a cota 0,
- Gradiente hidráulico inicial (*initial head*) – valor dos níveis freáticos medidos in situ.

(i. 3) topografia do terreno

(i.4) geometria simplificada das camadas hidrogeológicas (morfologia e espessura)

- Aterro de resíduos de pirite – faixa longitudinal a oeste da área de estudo ($K=10^{-5}$ cm/s);
- 2 metros - Areias médias mal graduadas ($K= 10^{-2}$cm/s) – ocorrência generalizada;
- 0 a 2 metros - areias silto-argilosas ($K= 10^{-6}$cm/s) – zona Sul;
- 4 metros – argilas arenosas ($K=10^{-7}$cm/s) – zona Sul;

(ii) Parâmetros hidráulicos

(ii.1) condutividades hidráulicas (Kx, Ky e Kz) das camadas hidrogeológicas

- Aterro de resíduos de pirite: $Kx = Ky = 10^{-5}$cm/s e $Kz= 10^{-6}$cm/s;
- Areias médias mal graduadas: $Kx = Ky = 10^{-2}$cm/s e $Kz = 10^{-3}$cm/s;
- Areias silto-argilosas $Kx = Ky = 10^{-6}$cm/s e $Kz = 10^{-7}$cm/s;
- Argilas arenosas $Kx = Ky = 10^{-7}$cm/s e $Kz = 10^{-8}$cm/s.

Os valores adoptados para o parâmetro *initial head* (gradiente hidráulico inicial) apresentam-se no quadro 4.26.

Quadro 4.26 – Cotas do NF medido nos piezómetros

Piezómetro	Cota (m)	NF (m)
S101	4.35	-0.20
S102	3.75	0.18
S103	3.58	0.28
S104	4.18	0.70
S105	4.25	-0.07
S106	4.43	0.50
S107	5.27	0.27
S108	4.92	0.52
S109	5.04	1.83
S110	5.53	-0.02
S111	5.43	0.72
S112	5.68	2.70
S113	6.09	0.16
S114	10.11	-1.19

Medições efectuadas a 15/09/2004

Na figura 4.136 ilustram-se os parâmetros geométricos relativos à malha do modelo e aos limites das unidades hidrogeológicas utilizadas, bem como a localização dos piezómetros de medição *in situ* do nível freático.

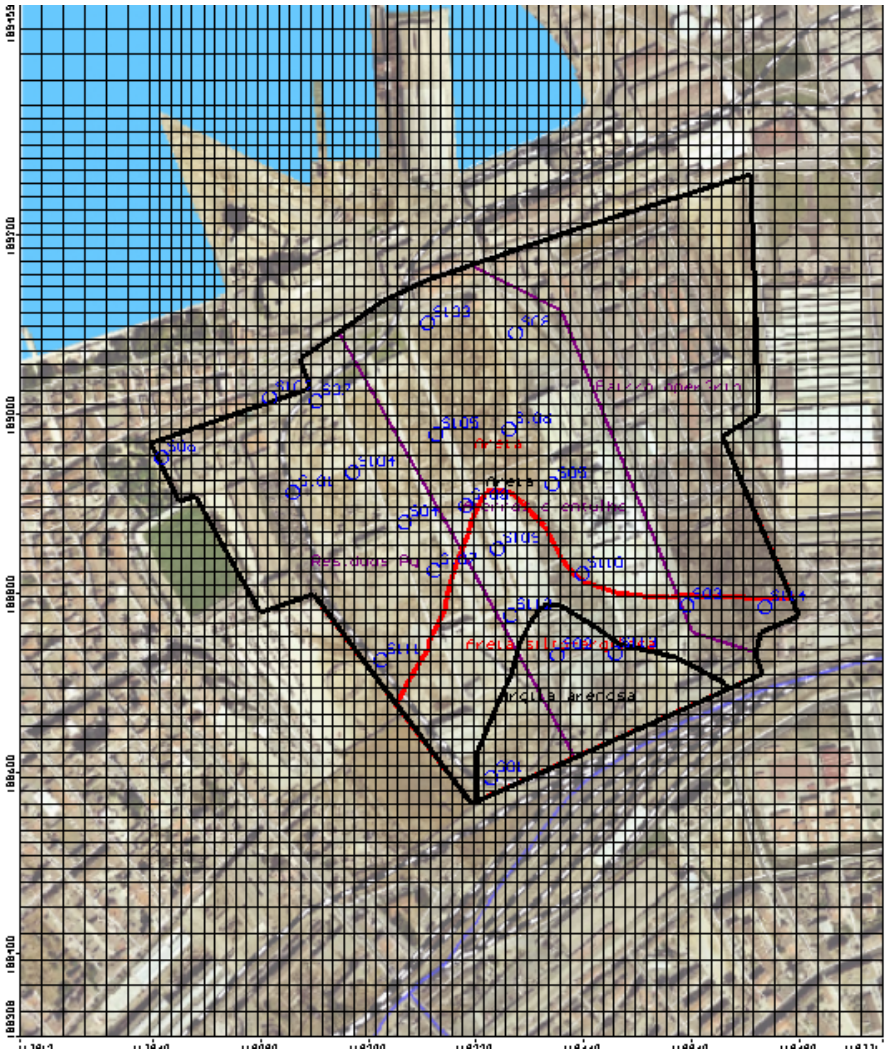


Figura 4.136 – Geometria da malha, limites das unidades hidrogeológicas e localização dos piezómetros de monitorização.

Foi definida uma malha uniforme de 70 por 70 (linhas x colunas), com aumento de resolução de 2x para um espaçamento máximo de 12 metros na zona central da área de estudo de forma a representar com maior precisão as variações locais das propriedades dos terrenos e identificar eventuais variações bruscas do gradiente hidráulico.

Na figura 4.137 apresenta-se, a titulo ilustrativo, a interface do *software Visual MODFLOW* para a edição da informação relativa aos parâmetros hidráulicos das unidades hidrogeológicas.

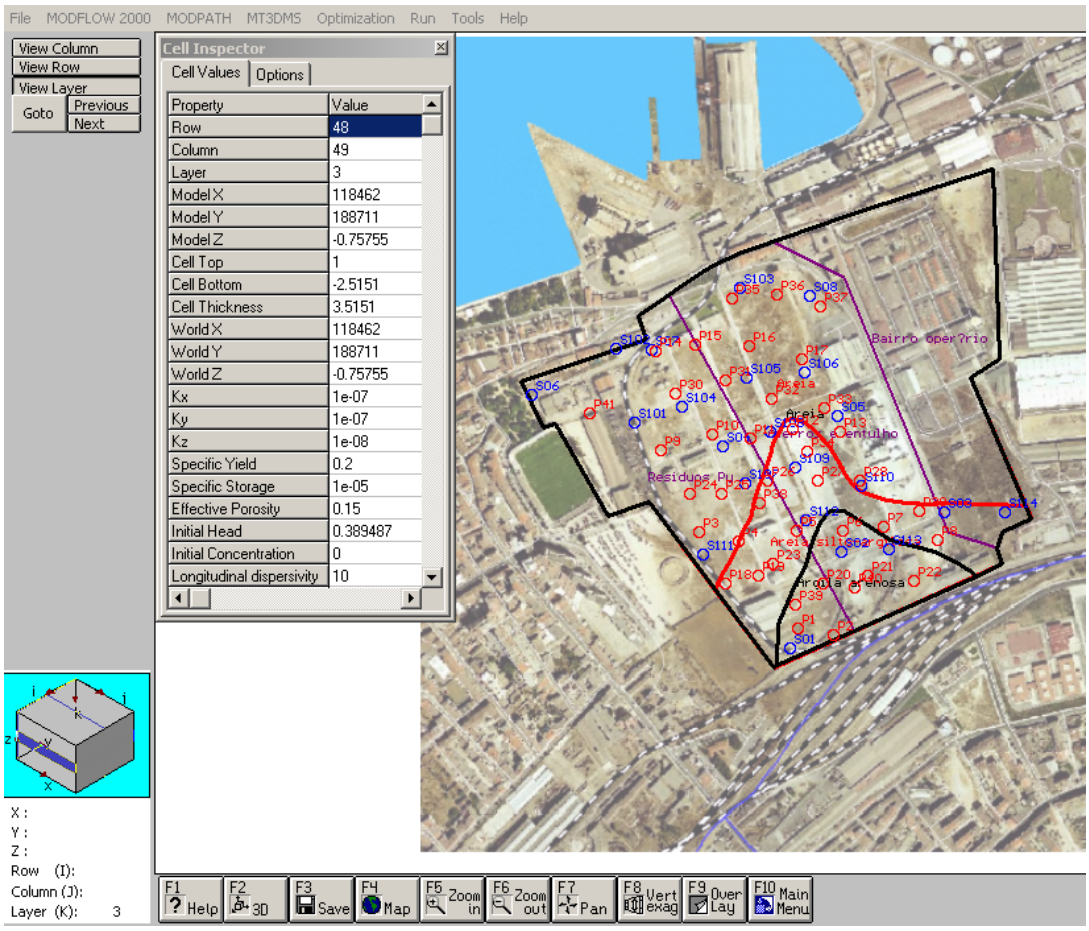


Figura 4.137 – Interface para edição dos parâmetros das unidades hidrogeológicas

Na figura 4.138 e 4.139 ilustram-se os mapas com a condição de fronteira a Norte da área de estudo e, como exemplo, uma projecção no plano das unidades hidrogeológicas areias silto-arenosas ($K=10^{-6}$cm/s) e argilas-arenosas ($K=10^{-7}$cm/s) classificadas quanto à condutividade hidráulica.

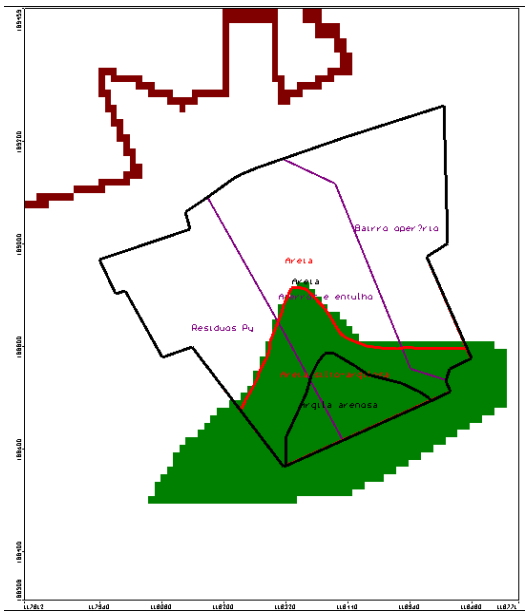


Figura 4.138 – Condição de fronteira Norte e areias silto-arenosas (K = 10^{-6} cm/s)

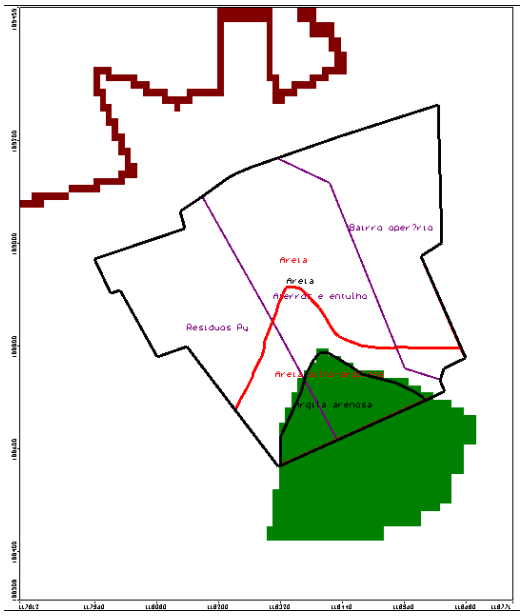


Figura 4.139 – Condição de fronteira Norte e argilas-arenosas (K = 10-7 cm/s)

Na figura 4.140 apresenta-se o modelo matemático hidrogeológico simplificado. Na base uma camada com cerca de 4 metros de argilas-arenosas (K=10^{-7}cm/s), a vermelho uma unidade de areias silto argilosa (K= 10^{-6}cm/s), a amarelo, no topo, as areias (K= 10^{-2}cm/s), e no topo, o aterro de resíduos.

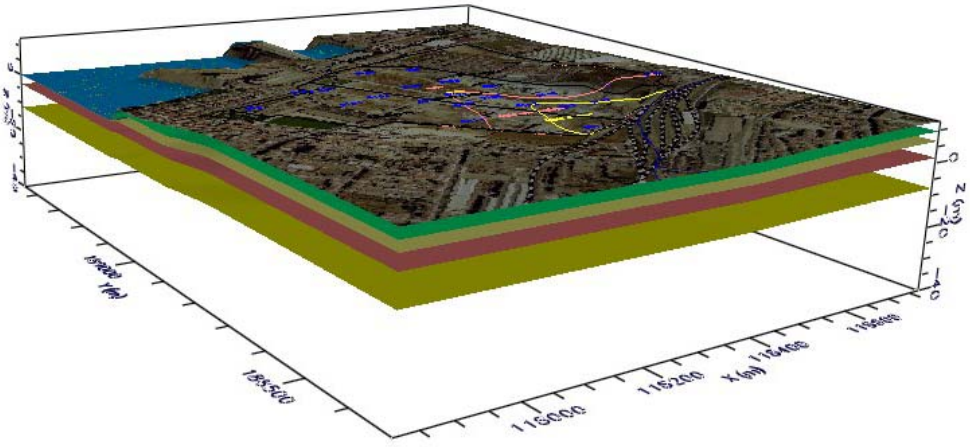


Figura 4.140 – Modelo matemático hidrogeológico simplificado

Com o objectivo de quantificar a velocidade e direcção do fluxo foi aplicado o módulo MODFLOW 2000 para escoamento laminar. O resultado obtido, que se ilustra na figura

4.141, veio comprovar as expectativas do modelo conceptual, ou seja, as baixas velocidades do fluxo e o sentido principal de fluxo NNW. Nesta figura é ainda possível observar a influência dos terrenos de menor condutividade hidráulica na zona Sul.



Figura 4.141 – Direcção e velocidade de fluxo

Com o regime de fluxo existente no local foram calculadas velocidades na ordem dos 1.5m/ano, o que demonstra a pouca dinâmica do aquífero no local.

De forma a identificar o percurso mais provável de uma pluma de contaminação, apenas considerando as propriedade físicas das unidades hidrogeológicas (ou seja, não tendo em consideração o comportamento físico-químico de dispersão e mobilidade dos elementos químicos), simulou-se o percurso teórico de um conjunto de partículas localizadas na zona sul da área em estudo, cujo resultado se ilustra na figura 4.142. Pode observar-se pela figura que a trajectória das partículas é fortemente influenciada pela morfologia que resulta da ocupação da linha de costa a Norte que, no caso do modelo matemático, influenciou a geometria das condições de fronteira e consequentemente a direcção de fluxo das partículas. No entanto, observa-se também na zona Sul a influência das propriedades dos solos no percurso de um elemento químico, traduzida pela ligeira inflecção na direcção do percurso das partículas da figura, devido à ocorrência da unidade de argilas arenosas, com condutividade $K=10^{-7}$cm/s muito menor do que a das areias ($K=10^{-2}$cm/s).

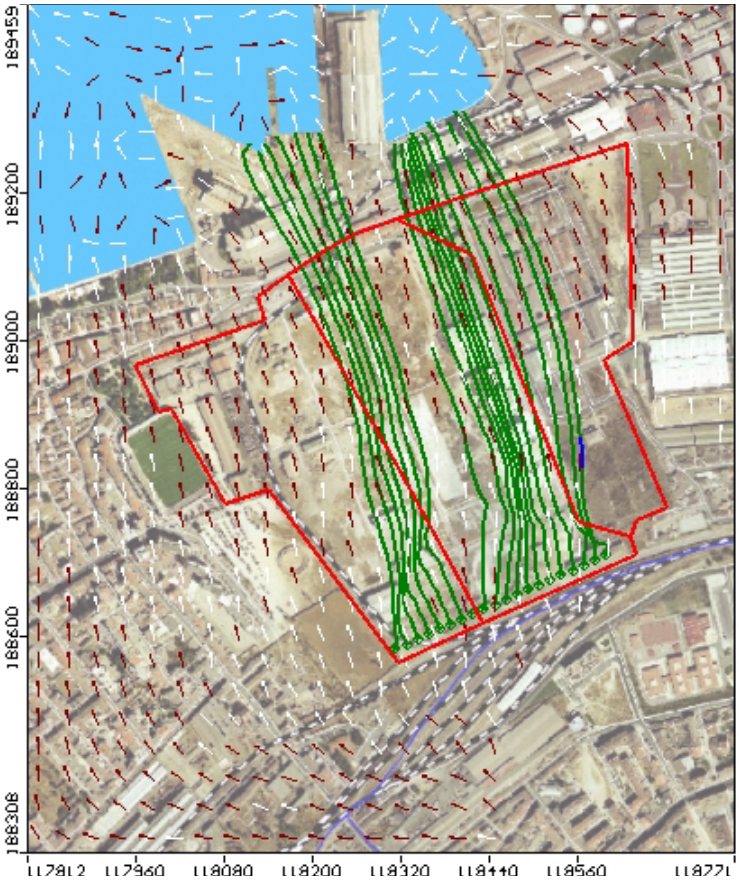


Figura 4.142 – Trajectória de partículas e direcção e velocidade de fluxo

As curvas de equipotencial calculadas pelo modelo de fluxo apresenta-se na figura 4.143. As isopiezas foram calculadas com intervalos de 1cm, tendo-se verificado um gradiente hidráulico (*i*) bastante baixo, (de cerca de 0,005), tal como já sugerido na fase de investigação exploratória.

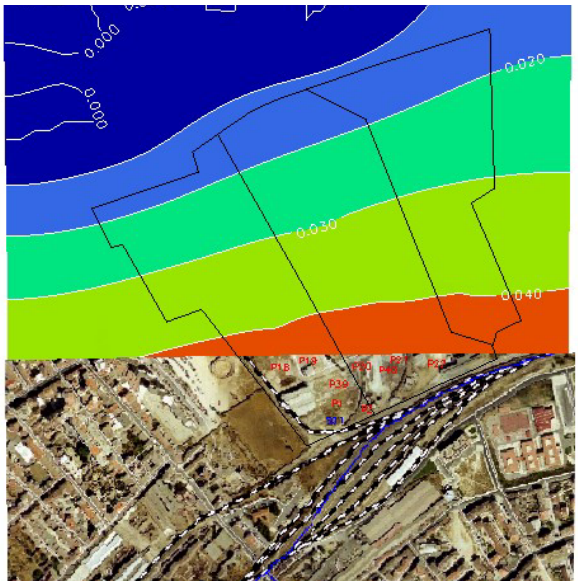


Figura 4.143 – Curvas de equipotencial estimadas.

A interpretação dos resultados do modelo matemático aplicado permitiram concluir o seguinte:

- A textura e composição argilosa dos solos deverá influenciar a mobilidade dos elementos químicos presentes;
- a baixa velocidade do fluxo observada inibe fortemente a deslocação das plumas de contaminação.

Assim, conclui-se que, a mobilidade e dispersão dos elementos químicos presentes nas águas do aquífero irá depender, em grande medida, das características físico-químicas dos elementos presentes (natureza, estado de valência) e das condições do meio (acidez (pH), potencial redox, temperatura), (FETTER, 1999; SILVA & WILLIAMS, 1991; BOSCOV, 2001).

Modelação da contaminação das águas subterrâneas

Para a caracterização da contaminação das águas foram utilizados modelos matemáticos da estatística multivariada e modelos estocásticos de estimação de dados, que permitiram o conhecimento do comportamento das variáveis entre si, na água e a estimação do volume de águas contaminadas, para os valores de referência predefinidos.

A metodologia utilizada para a modelação da contaminação das águas pode ser descrita em 3 etapas:

- 1ª etapa – Análise do comportamento estatístico dos elementos químicos entre si, na água, através do método ACP (análise em componentes principais) da análise multivariada de dados,
- 2ª etapa – Estimação dos teores químicos nas águas através do método geoestatístico da krigagem normal;
- 3ª etapa – Estimativa da morfologia da pluma de dispersão dos elementos químicos na água para os elementos químicos que apresentam teores superiores ao limite para *uso não potável*, através do método da krigagem da indicatriz.

Etapa 1 - Análise do comportamento dos el variáveis químicos

Pretendeu-se descrever e sintetizar, num espaço bidimensional, o comportamento e as relações existentes entre os elementos químicos presentes nas amostras de água e as respectivas propriedades físicas (o pH e o EC) medidas nos piezómetros.

Foi utilizado o *software* ANDAD (SOUSA & PEREIRA, 1989) e os dados analíticos de 22 amostras de água e respectivos valores de pH e EC (mS/cm) medidos *in situ*, durante as fases de investigação exploratória e detalhada (*in* WEBER/QUIMIPARQUE, 2004c).

As figuras 4.144 e 4.145 apresentam, graficamente, a estrutura e as relações mais significativas entre os teores químicos e as propriedades físicas da água, projectadas nos planos factoriais F1, F2 e F3. A percentagem de explicação cumulativa dos eixos ACP ilustrados é de 35% no eixo 1 (F1), 61% nos eixos 1 e 2 (F1 e F2) e de 74% para a soma dos eixos F1, F2 e F3.

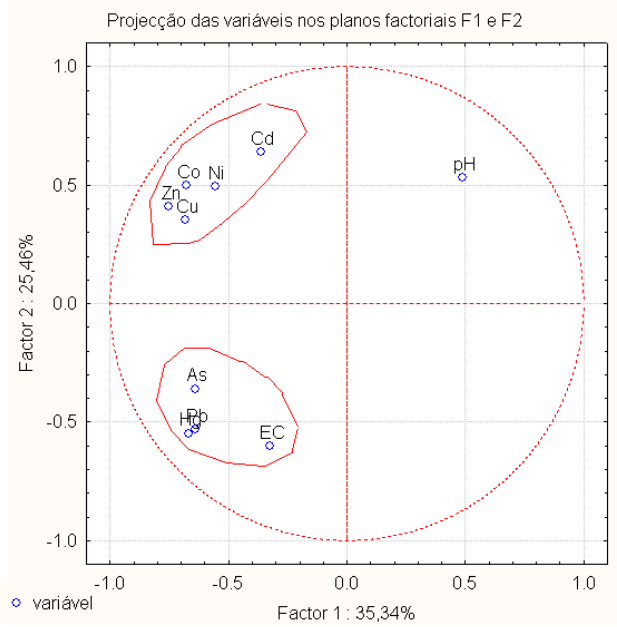


Figura 4.144 – ACP Eixo F1 e F2
Teores químicos pH e EC

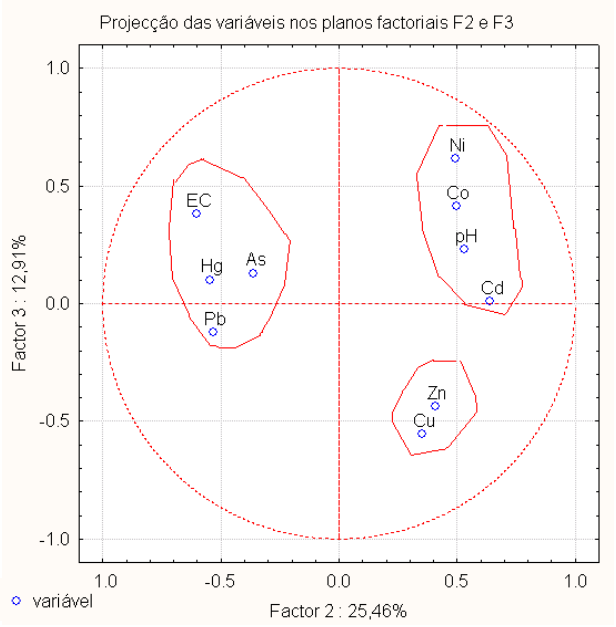


Figura 4.145 – ACP Eixo F2 e F3
Teores químicos pH e EC

A análise da figura 4.144 (Eixos F1 e F2) permite as seguintes observações:

- A projecção dos elementos químicos nos eixos F1 e F2 sugere a existência de duas associações químicas distintas – uma com As, Pb e Hg e outra correspondente aos elementos Zn, Cu, Ni, Co e o Cd;
- Todos os elementos químicos apresentam correlação com valores altos de condutividade (encontram-se todos no mesmo lado do eixo 1);

- O arsénio (As), o mercúrio (Hg) e o chumbo (Pb) encontram-se associados no meio e relacionados com os valores mais elevados de condutividade eléctrica. Também se observa que os valores de pH baixos (meio ácido) correspondem a concentrações elevadas de As, Pb e Hg;
- Ocorrência de duas associações: por um lado, o As, o Pb e o Hg, e em oposição a ocorrência do Cu, Zn, Ni, Co e Cd. Os elementos Cu e Zn, embora apareçam associados ao Co e Ni (e ao Cd, embora não tão claramente), podem também ocorrer separadamente;
- A projecção dos elementos químicos nos eixos F2 e F3 sugere uma das seguintes hipóteses quanto à contaminação das águas:
  (i) a existência de fontes de contaminação distintas: uma rica em As, Hg e Pb; outra responsável pelos elevados teores de Cu e Zn – associados ao Cu e ao Zn poderão ocorrer elevados teores de Co e Ni, neste último caso com valores de pH mais elevados;
  (ii) a existir uma fonte comum de contaminação, os elementos químicos presentes apresentarão comportamentos distintos de dispersão/mobilidade na água e de acordo com as associações identificadas.

Etapa 2 – Estimação dos teores químicos na água

Para a estimação das propriedades químicas e físicas da água foi utilizado o método da krigagem normal, através do *software geoMS*.

Os variogramas experimentais calculados para cada uma das variáveis (pH, EC, As, Pb, Cd, Co, Cu, Ni Hg e Zn) apresentam-se nas figuras 4.146 a 4.150.

Os respectivos parâmetros utilizados para a modelação geoestatística das 10 variáveis, apresentam-se no Quadro 4.27.

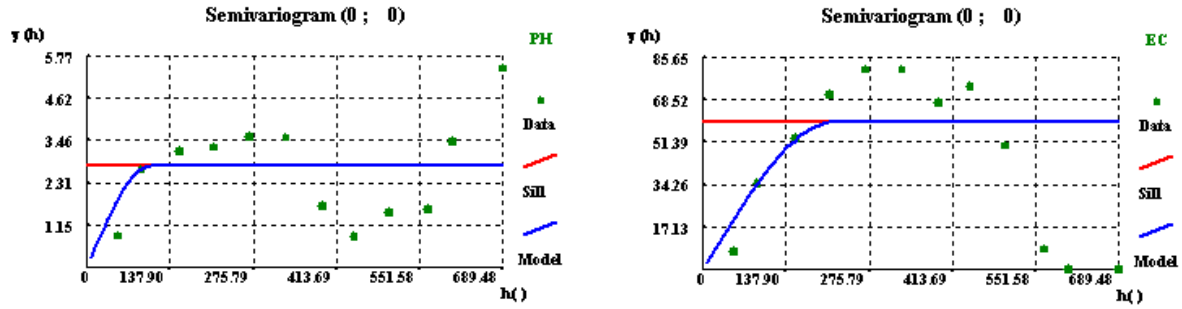


Figura 4.146 – Ajustamento dos variogramas para o pH e o EC

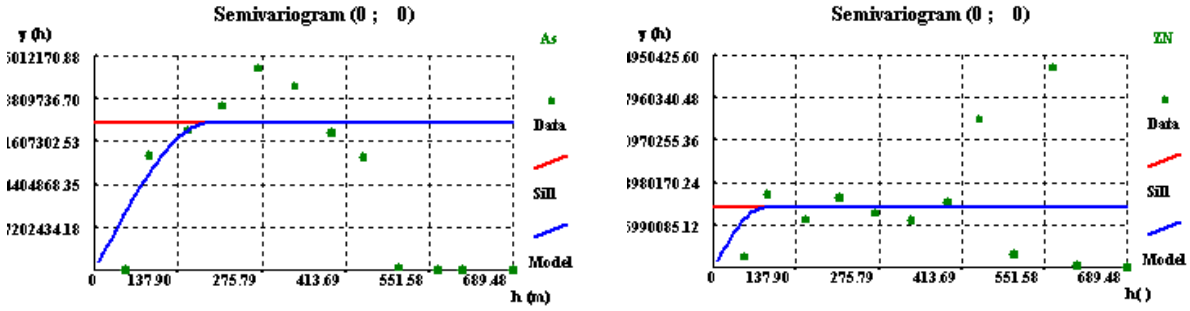


Figura 4.147 – Ajustamento dos variogramas para o As e o Zn

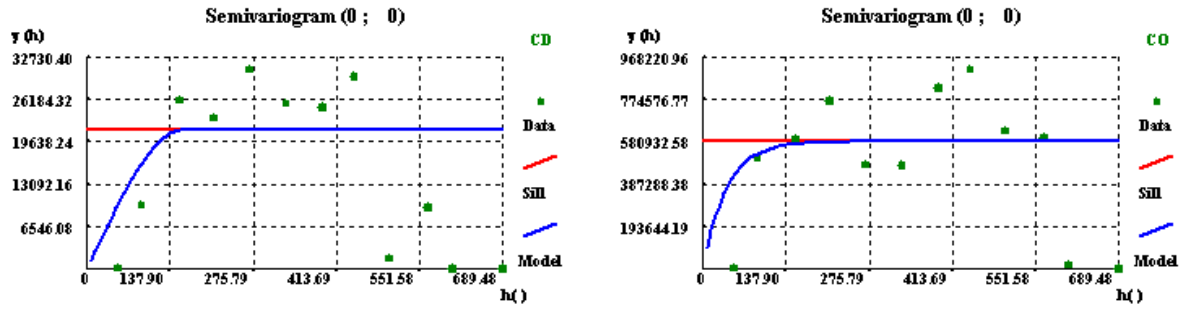


Figura 4.148 – Ajustamento dos variogramas para o Cd e o Co

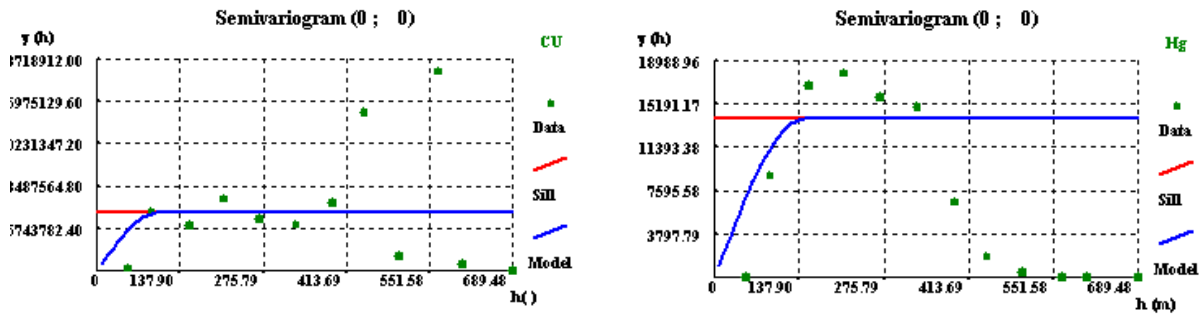


Figura 4.149 – Ajustamento dos variogramas para o Cu e o Hg

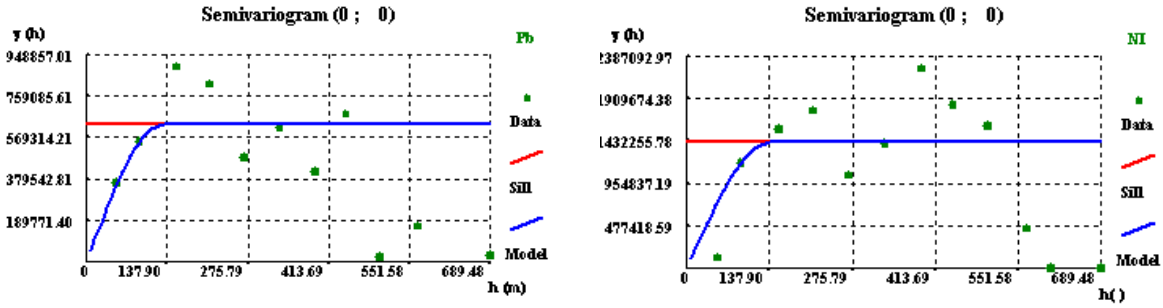


Figura 4.150 – Ajustamento dos variogramas para o Pb e o Ni

Quadro 4.27 – Parâmetros para Krigagem normal

Variável	Tipo Modelo	Amplitude (m)	C0 (efeito pepita)	C0+C1 (variância)
pH	esférico	75	0	2.76
EC	esférico	220	0	59.742
As	esférico	190	0	335431232
Cd	esférico	156	0	21474.21
Co	exponencial	115	0	582014.688
Cu	esférico	100	0	380493440
Hg	esférico	145	0	13887.793
Zn	esférico	83	0	1082994816
Ni	esférico	140	0	1420278
Pb	esférico	130	0	694896.625

Nas figuras 4.151 a 4.155 apresentam-se os mapas dos valores médios estimados, para os 8 elementos químicos (As, Pb, Hg, Cu, Zn, Ni, Co e Cd) e para o pH e condutividade eléctrica (EC). Estes mapas deverão ser lidos como sendo uma "imagem instantânea" da qualidade das águas, à data da colheita das amostras e não tendo em consideração a dinâmica e fluxo das águas que, tal como se observou pela modelação do fluxo do aquífero, é muito reduzido (cerca de 1.5 metros/ano).

Da sua análise, e fazendo referência ao estudo do comportamento dos elementos químicos entre si, pode concluir-se o seguinte:

- O aquífero encontra-se, na sua generalidade, contaminado pela presença de metais pesados, associados da seguinte forma: o arsénio, o mercúrio e o chumbo, estando correlacionados com elevados valores de condutividade eléctrica e baixos valores de pH, o cobre e o zinco, muito relacionados entre si ocorrendo também associados com o cobalto e o níquel;

- As elevadas concentrações de metais encontrada nas águas pode também ser explicada pela muito baixa velocidade de fluxo no aquífero (cerca de 1,5m por ano). Nesta perspectiva, o aquífero funcionará como um concentrador dos metais pesados que são lixiviados a partir da superfície e, mantendo-se sob a zona, geram plumas de contaminação de altos teores mas de pequena extensão. A ocorrer este fenómeno originará plumas de contaminação pouco extensas, que não se propagam para as "zonas limpas";
- Outro facto a salientar, é a acidez generalizada das águas do aquífero. Quanto aos valores de condutividade eléctrica nas águas também é possível associá-la à presença de metais pesados, em particular o arsénio, o mercúrio e o chumbo.

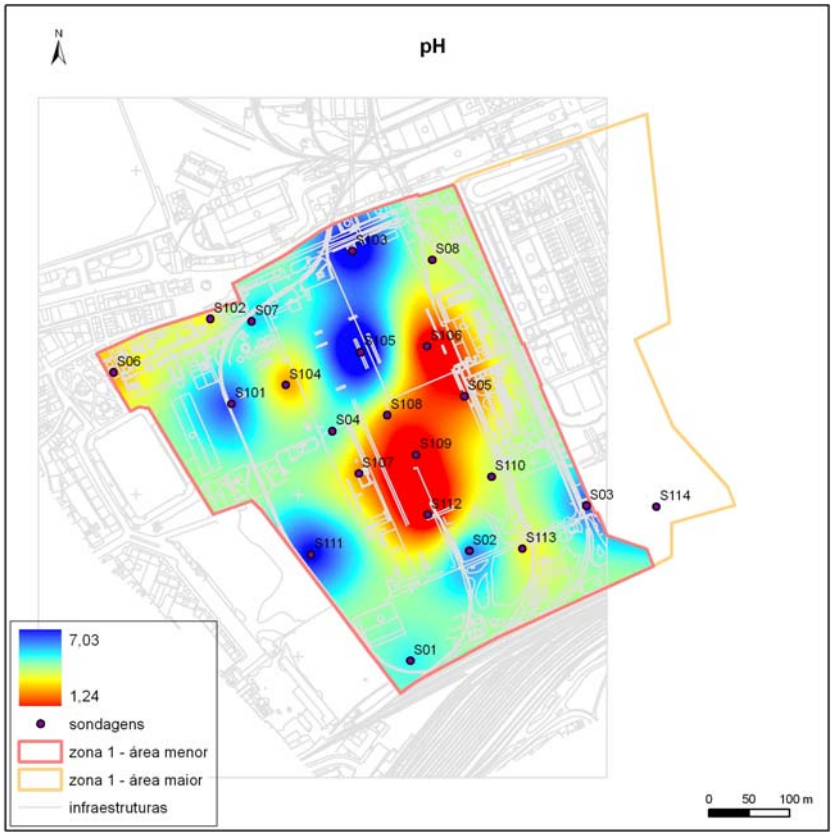


Figura 4.151 – Mapa estimado de acidez do meio (pH)

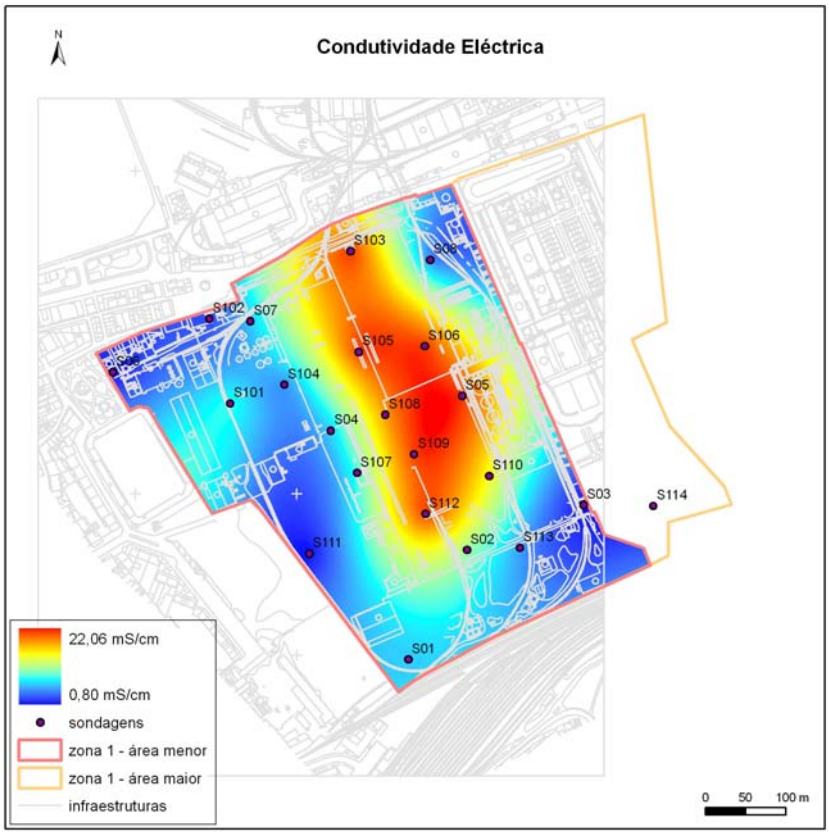


Figura 4.152 – Mapa estimado de condutividade eléctrica

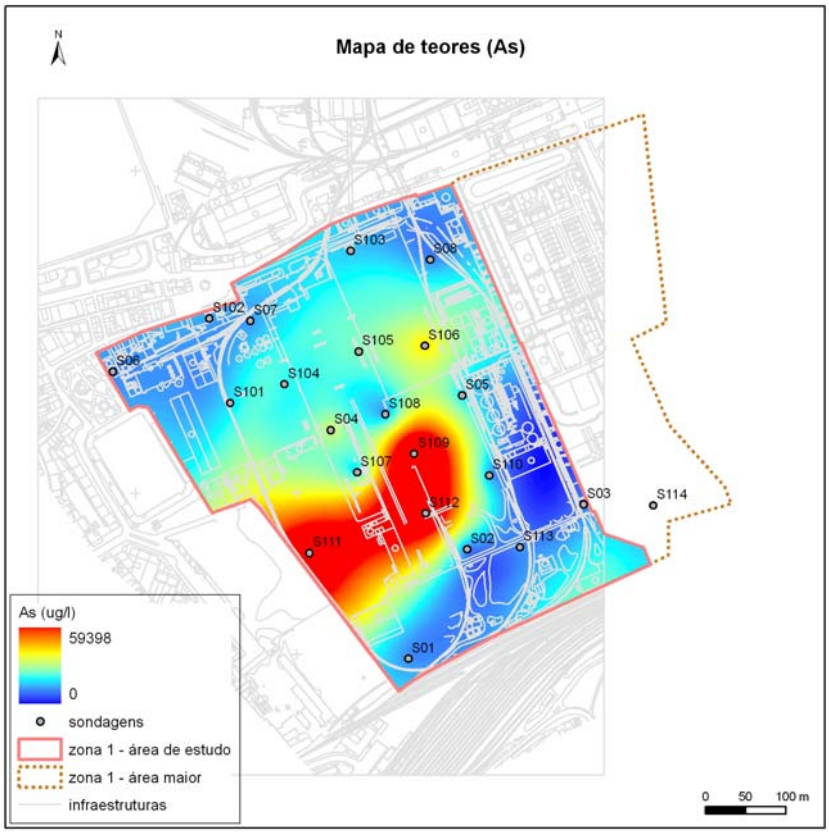


Figura 4.153 – Mapa estimado da contaminação das águas por Arsénio

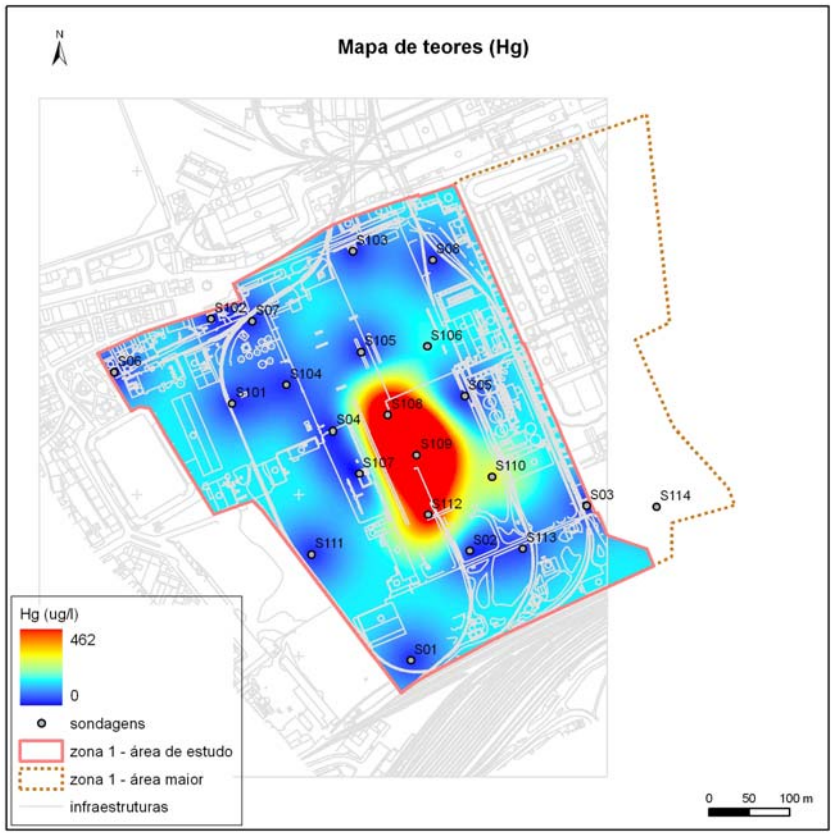


Figura 4.154 – Mapa estimado da contaminação das águas por Mercúrio

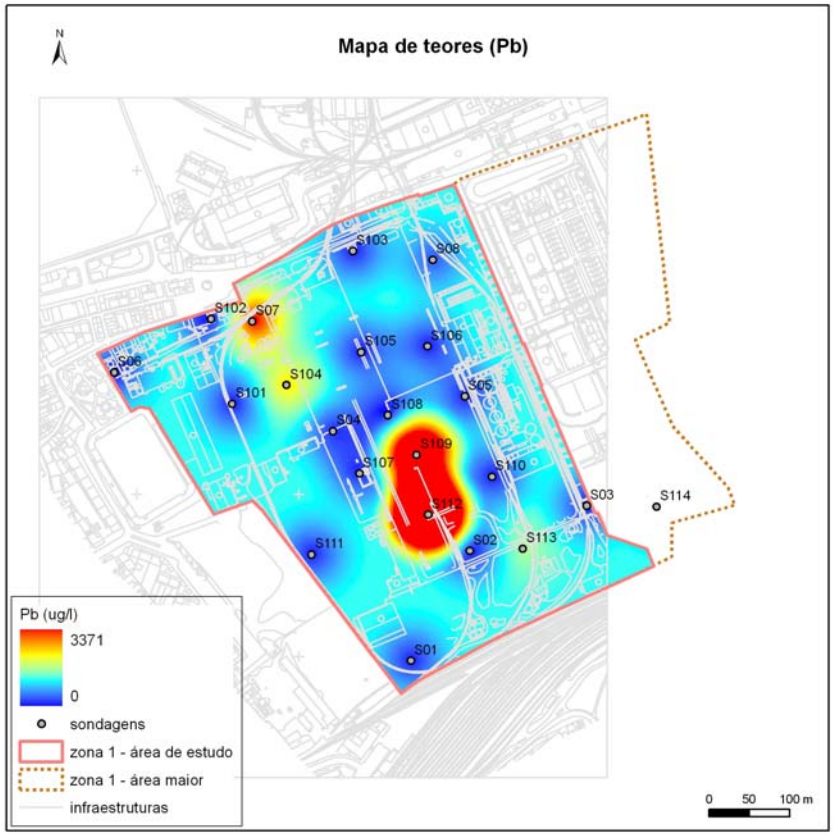


Figura 4.155 – Mapa estimado da contaminação das águas por Chumbo

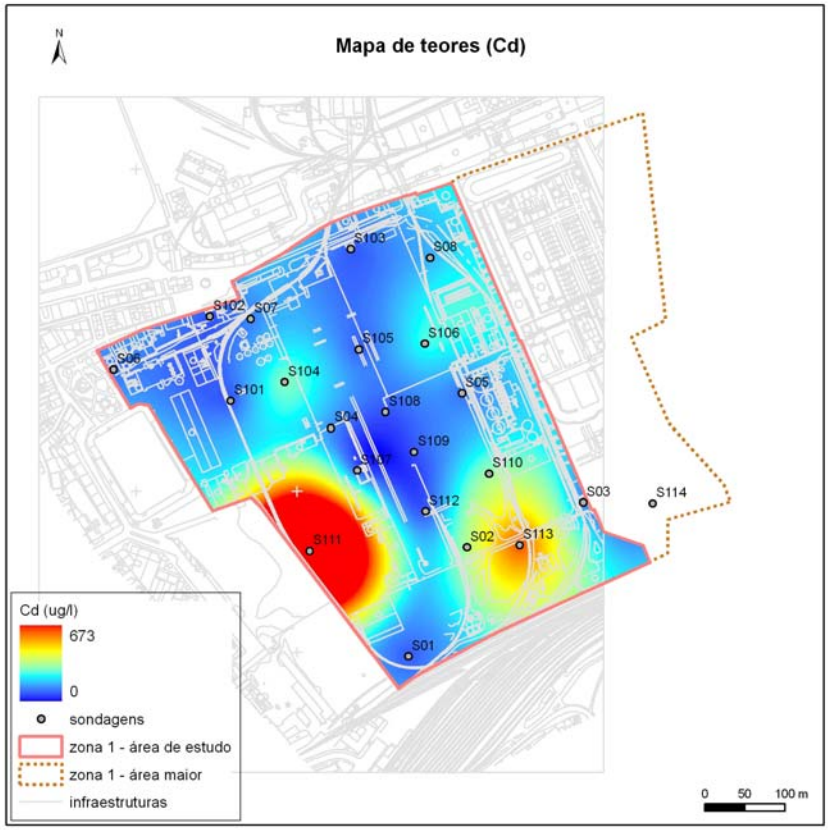


Figura 4.156 – Mapa estimado da contaminação das águas por Cádmio

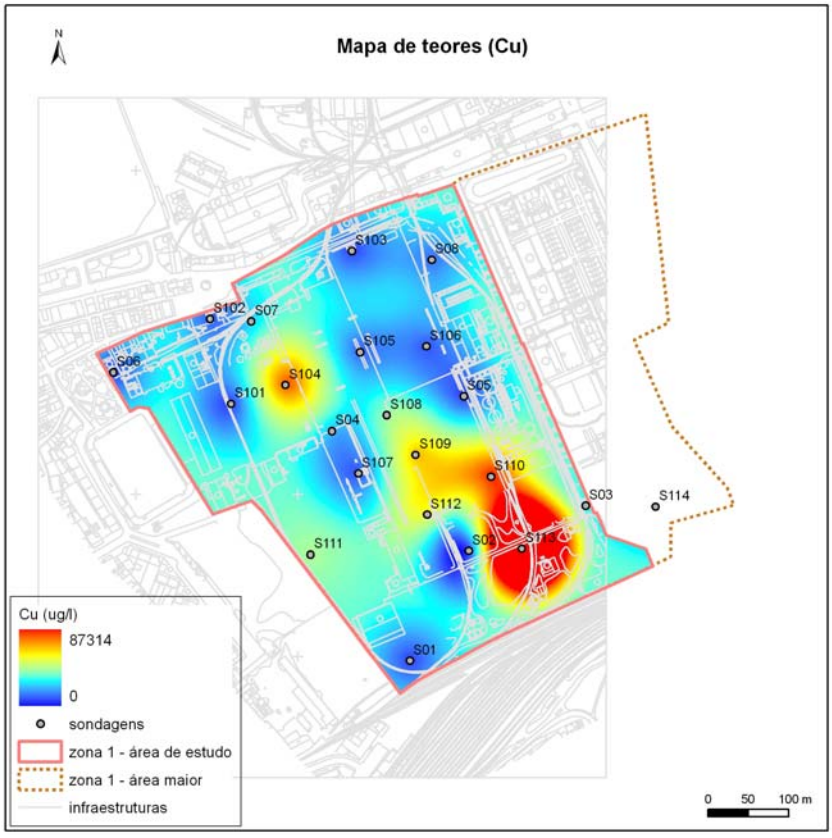


Figura 4.157 – Mapa estimado da contaminação das águas por Cobre

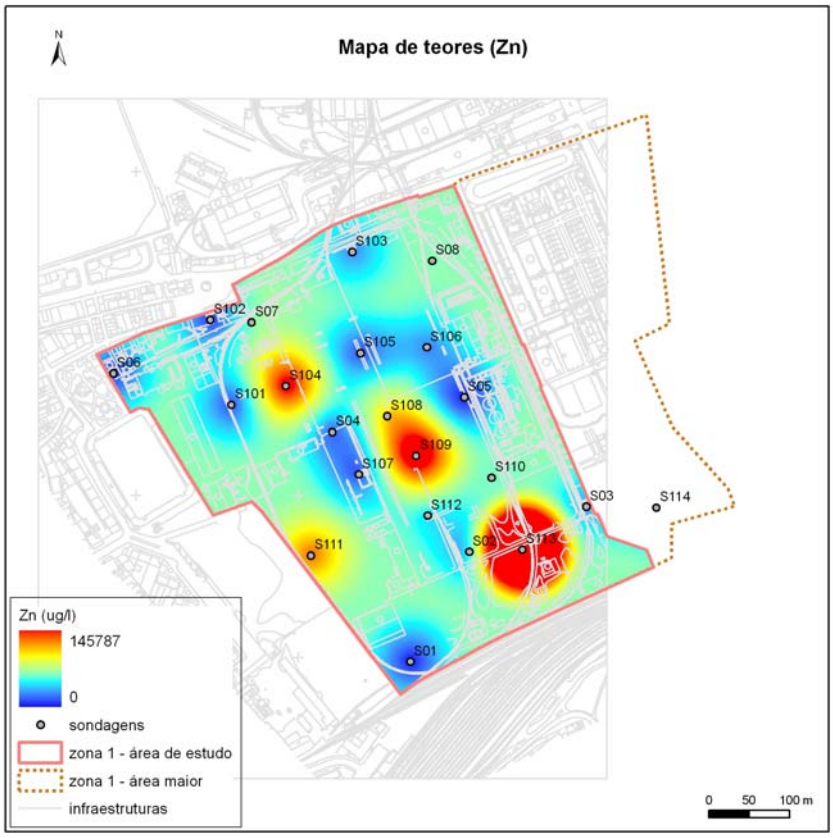


Figura 4.158 – Mapa estimado da contaminação das águas por Zinco

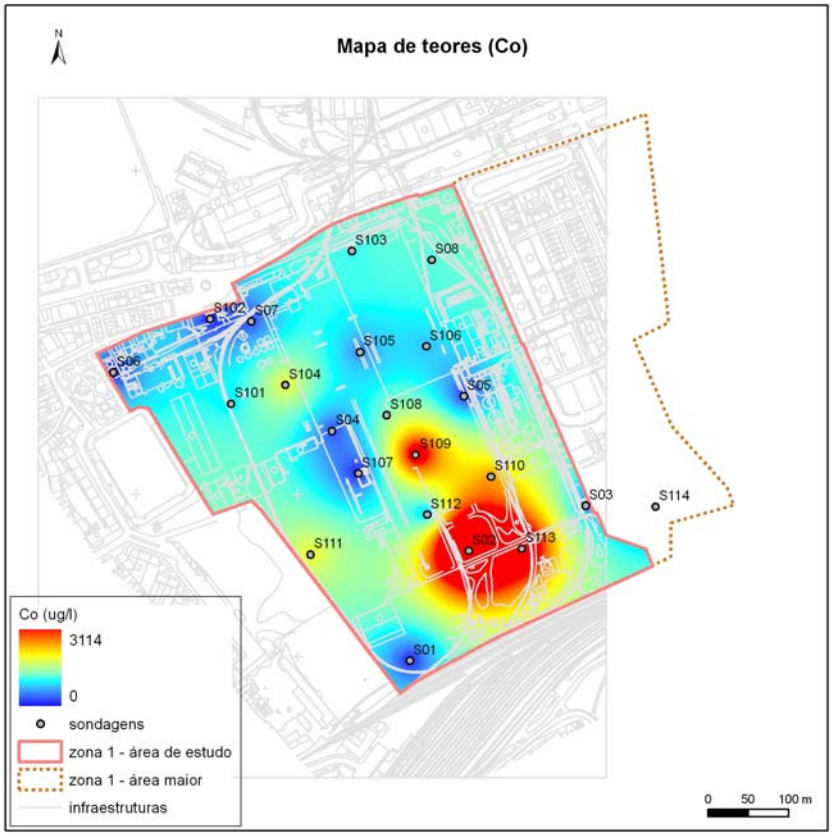


Figura 4.159 – Mapa estimado da contaminação das águas por Cobalto

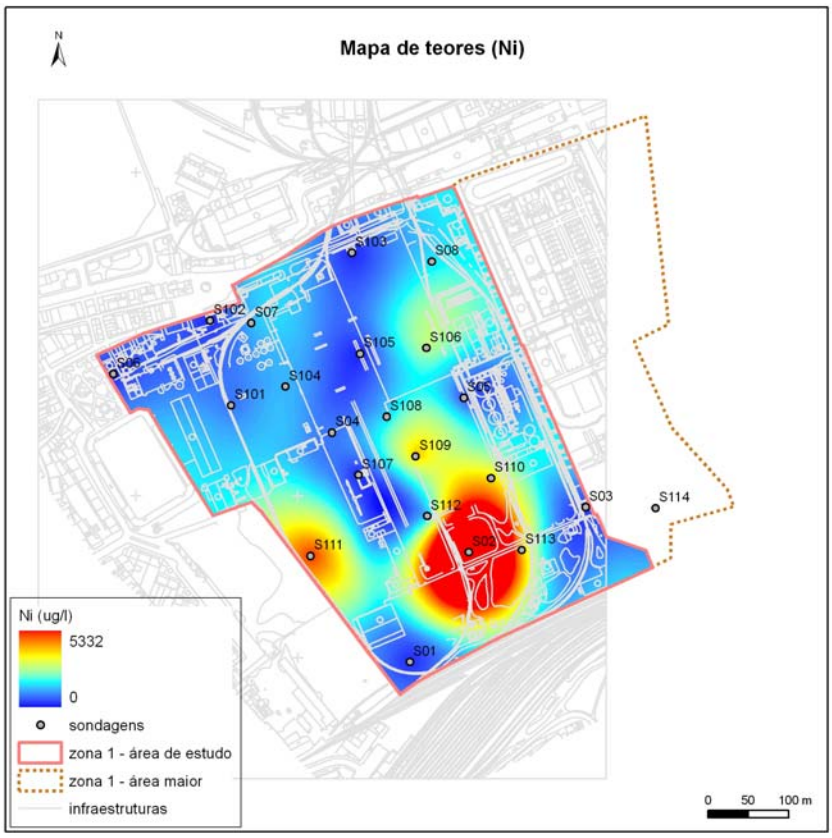


Figura 4.160 – Mapa estimado da contaminação das águas por Níquel

Etapa 3 - Estimativa do volume de água contaminada

Como já foi referido no subcapítulo anterior, as águas do aquífero superficial da zona em estudo apresentam, de uma forma generalizada, concentrações de metais pesados que excedem os valores de referência considerados. De forma a obter uma estimativa do volume de água contaminada, com uma espessura média de cerca de 6 metros do solo saturado, e em condições estáticas do meio, recorreu-se à estimação das concentrações dos elementos químicos presentes à data da colheita das amostras, através do método da krigagem da indicatriz para a identificação da morfologia das plumas de contaminação para os valores referência Ontário, para *água não potável* (OMEE, 1997). Foi utilizada a seguinte metodologia:

(i) Estimação da morfologia da plumas de contaminação através do método da krigagem da indicatriz

(ii) Estimativa do volume de águas contaminadas para os elementos químicos com teores acima dos valores de referência

i) Estimação da morfologia da plumas de contaminação através do método da krigagem da indicatriz

Tal como para o estudo da contaminação dos solos, foi feita a estimação morfológica das plumas de contaminação das águas, para as concentrações de metais acima dos respectivos valores de referência. Os parâmetros utilizados na modelação geoestatística apresentam-se no Quadro 4.28 e os respectivos variogramas ajustados nas figuras 4.161 a 164.

Quadro 4.28 – Parâmetros para a modelação geoestatística da contaminação das águas (Krigagem da Indicatriz)

Variável Indicatriz	Tipo Modelo	Amplitude (m)	C0 (efeito pepita)	C0+C1 (variância)
As >= 480 µg/l	esférico	200	0	0.149
Cd>= 11 µg/l	esférico	325	0	0.248
Co>= 100 µg/l	exponencial	125	0	0.231
Cu>= 23 µg/l	esférico	230	0	0.083
Hg>= 0.12 µg/l	esférico	166	0	0.242
Zn>= 1100 µg/l	esférico	180	0	0.118
Ni>= 1600 µg/l	exponencial	220	0	0.118
Pb>= 32 µg/l	esférico	190	0	0.198

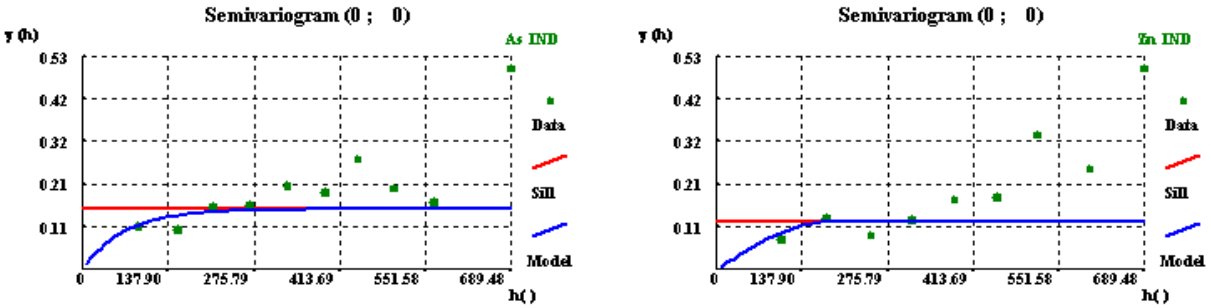


Figura 4.161 – Variogramas para a Indicatriz do As e do Zn nas águas

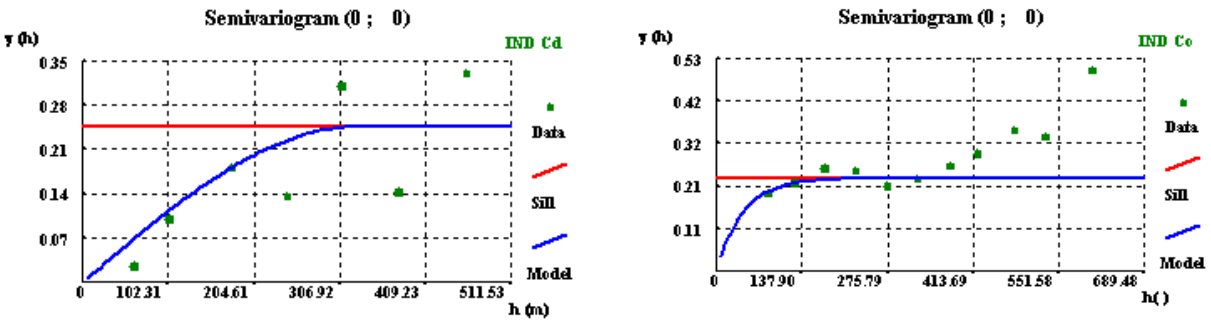


Figura 4.162 – Variogramas para a Indicatriz do Cd e do Co nas águas

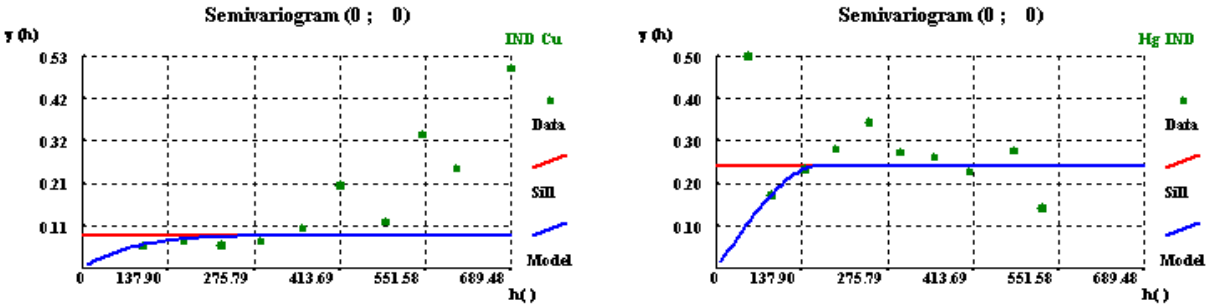


Figura 4.163 – Variogramas para a Indicatriz do Cu e do Hg nas águas

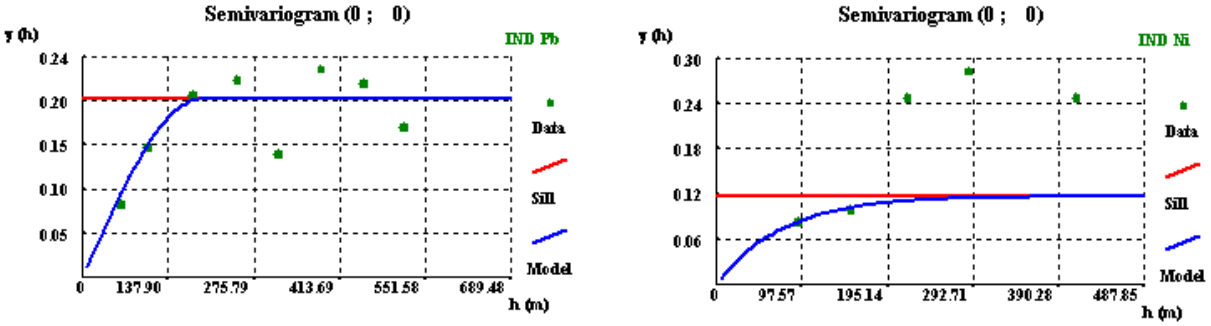


Figura 4.164 – Variogramas para a Indicatriz do Pb e do Ni nas águas

Nas figuras 4.165 a 4.180 apresentam-se os mapas estimados de probabilidade de ocorrência dos elementos químicos acima dos valores de referência e os mapas da morfologia das plumas de contaminação, respectivamente.

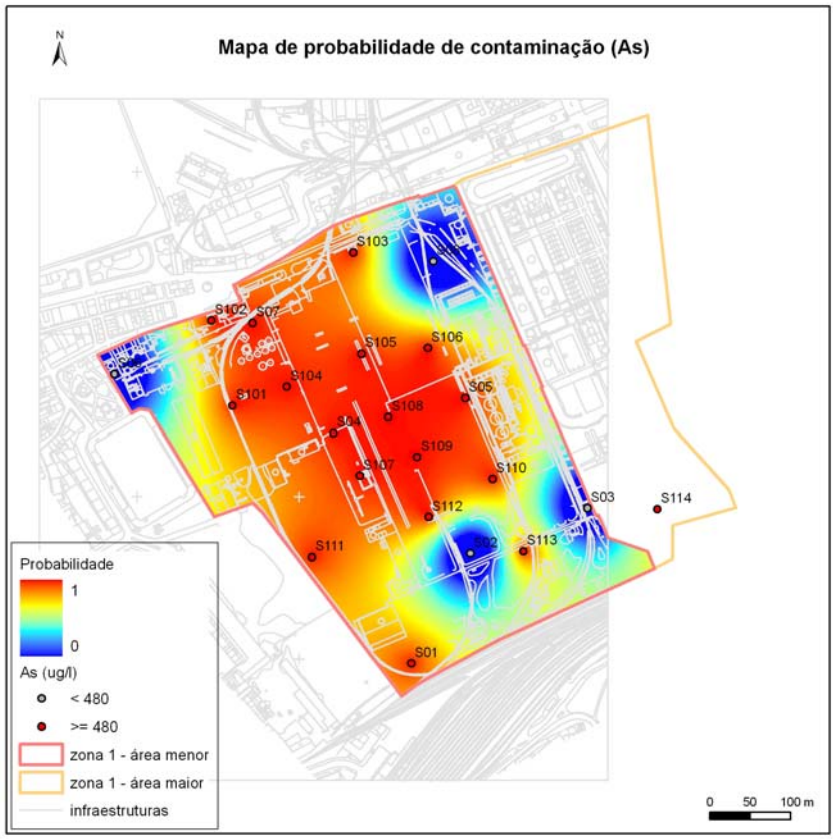


Figura 4.165 – Probabilidade de contaminação das águas por Arsénio

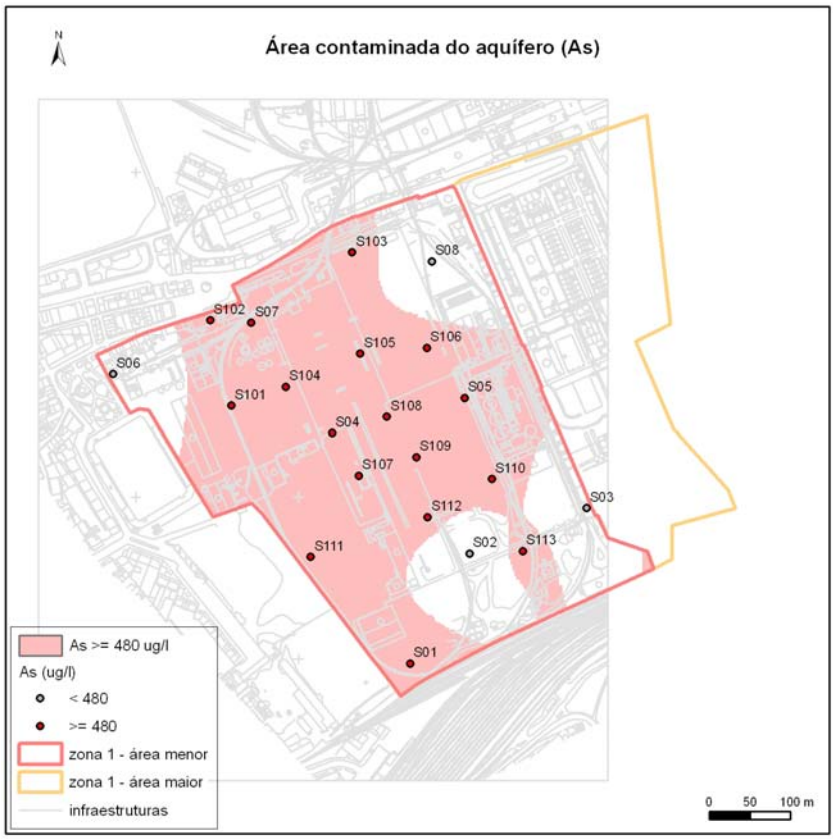


Figura 4.166 – Contaminação das águas - As>=480µg/l

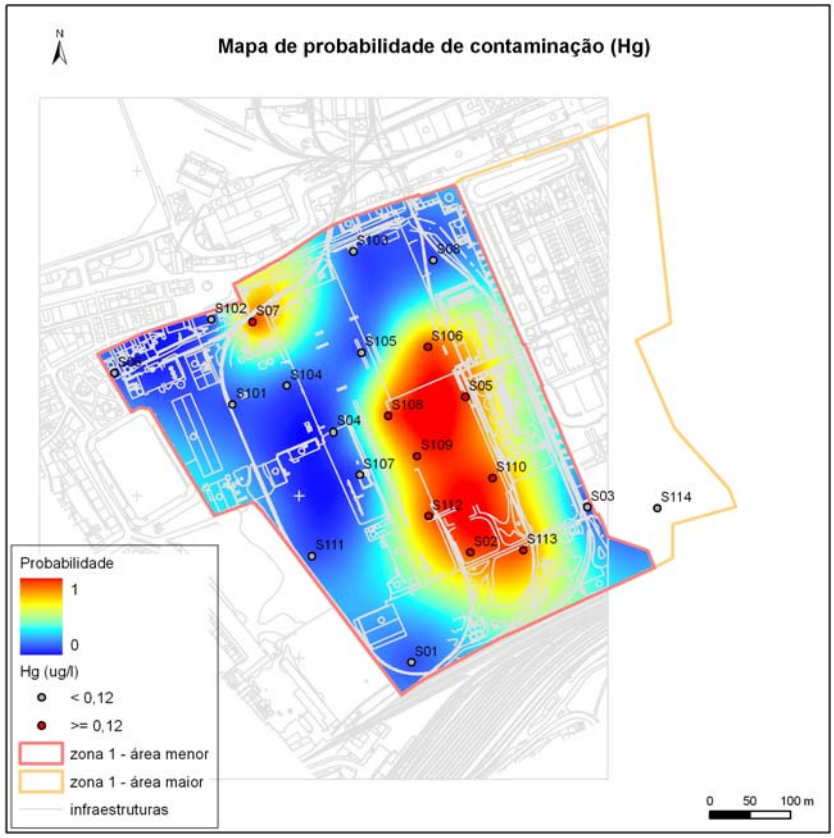


Figura 4.167 – Probabilidade de contaminação das águas por Mercúrio

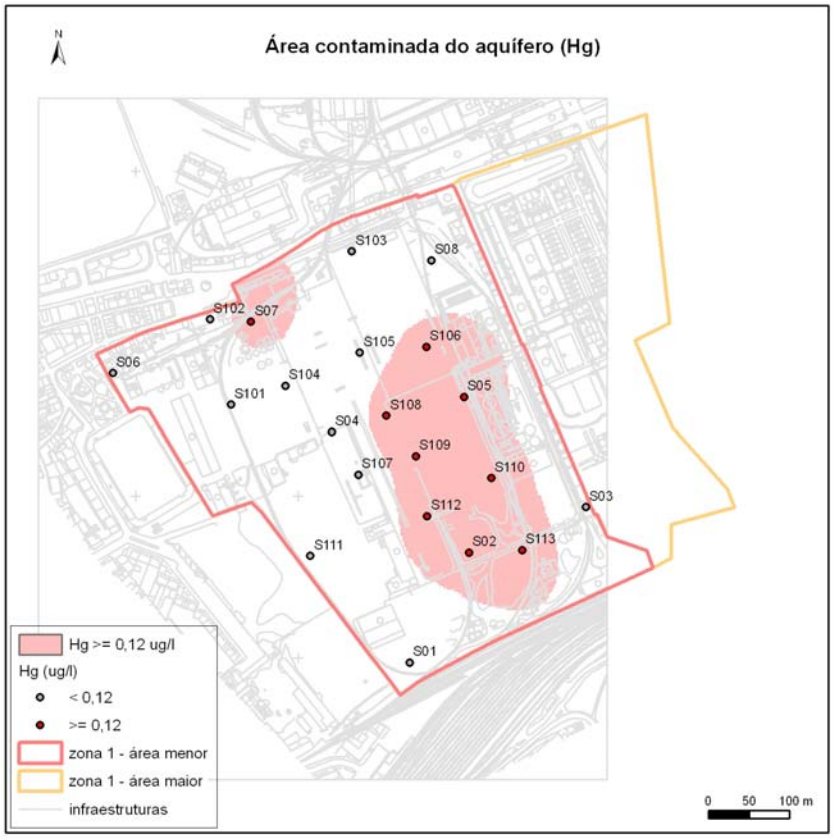


Figura 4.168 – Contaminação das águas - Hg>=0.12µg/l

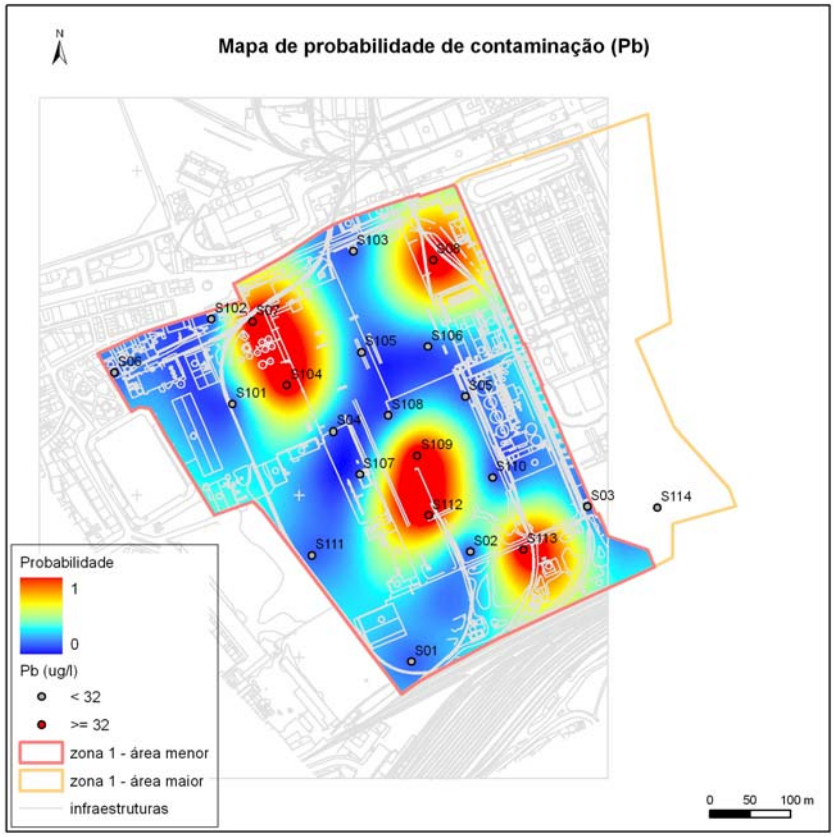


Figura 4.169 – Probabilidade de contaminação das águas por Chumbo

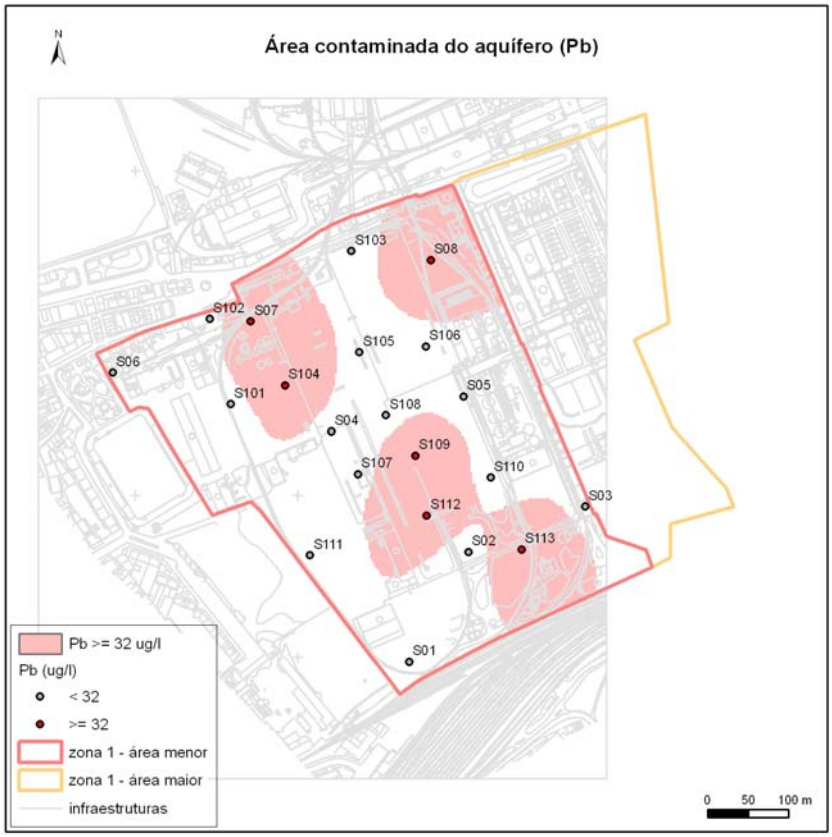


Figura 4.170 – Contaminação das águas - Pb>=32µg/l

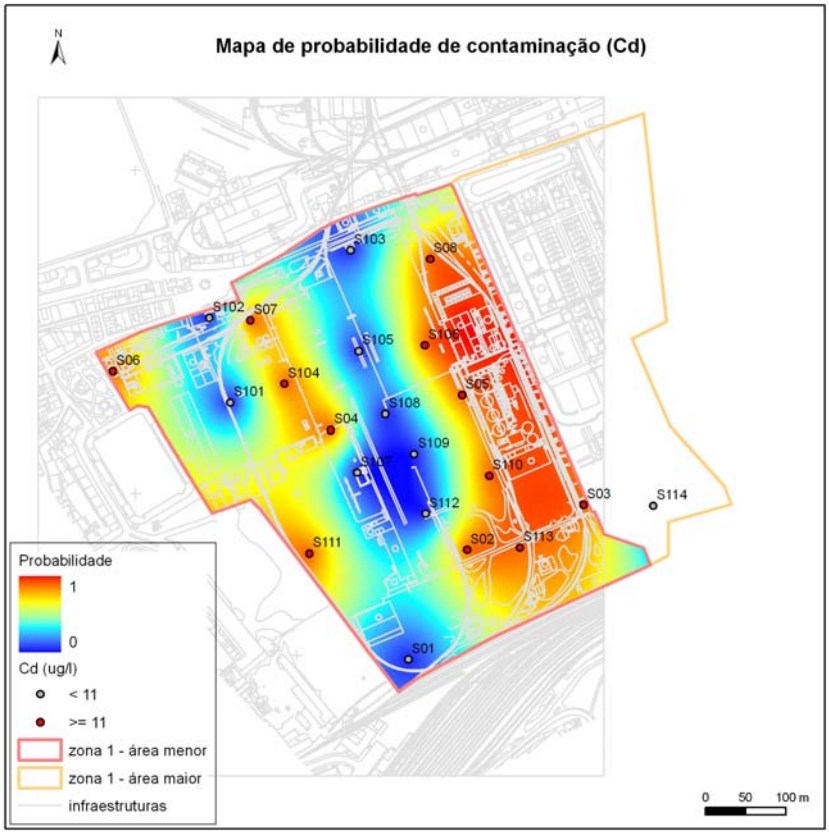


Figura 4.171 – Probabilidade de contaminação das águas por Cádmio

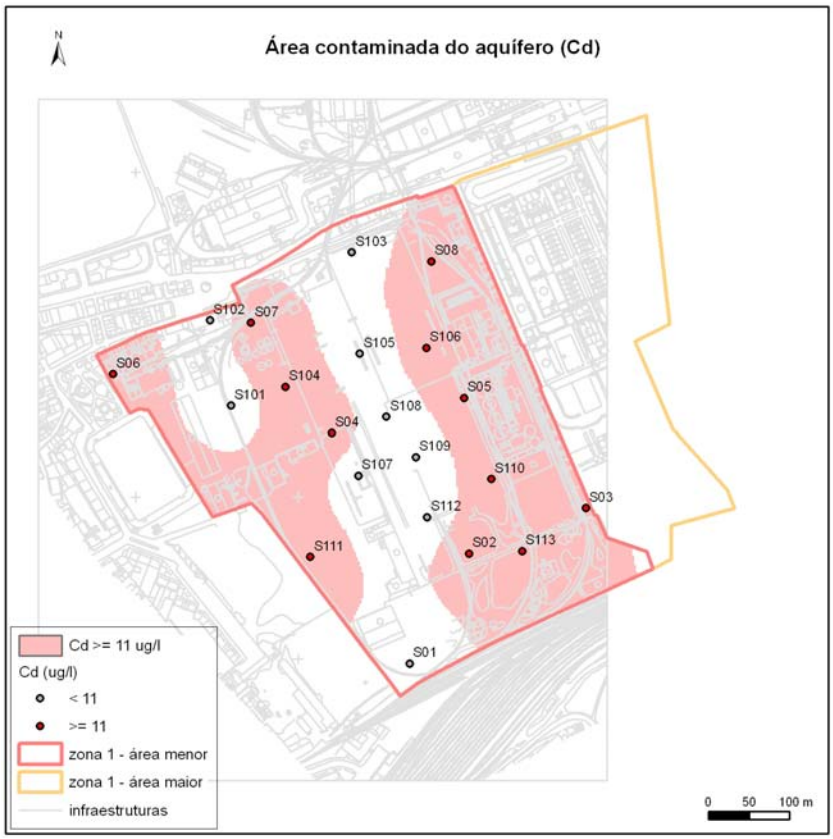


Figura 4.172 – Contaminação das águas - Cd>=11µg/l

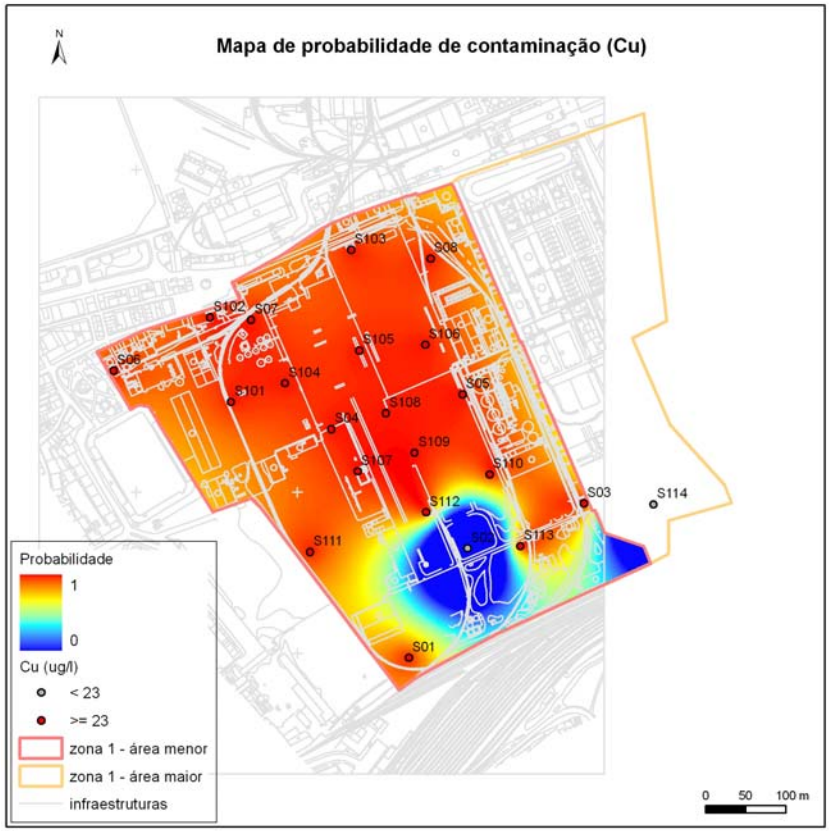


Figura 4.173 – Probabilidade de contaminação das águas por Cobre

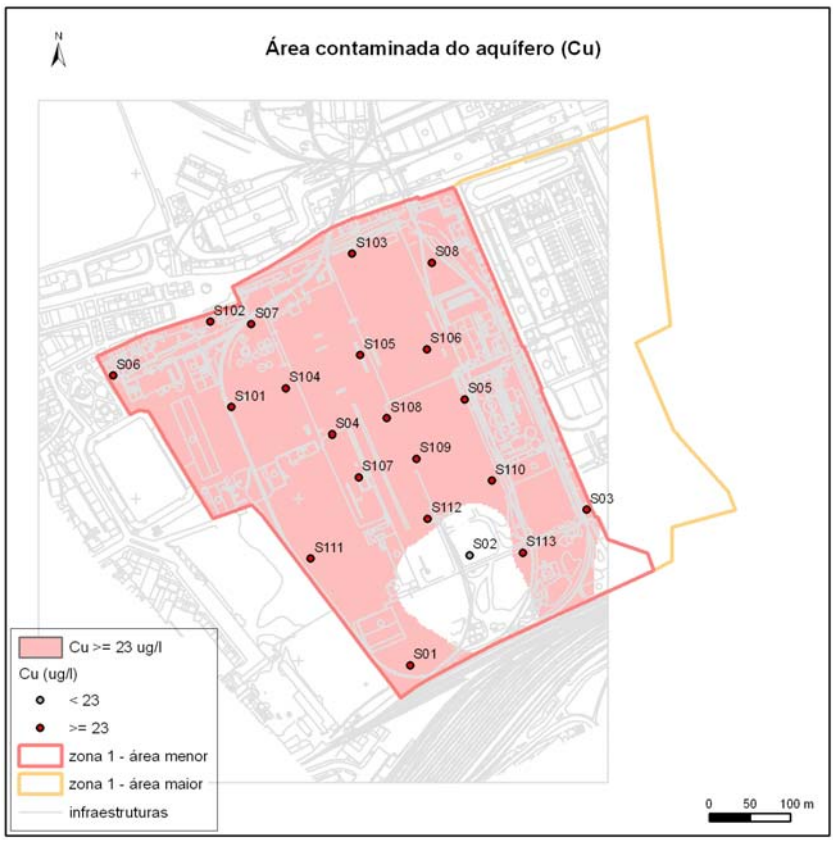


Figura 4.174 – Contaminação das águas - Cu>=23µg/l

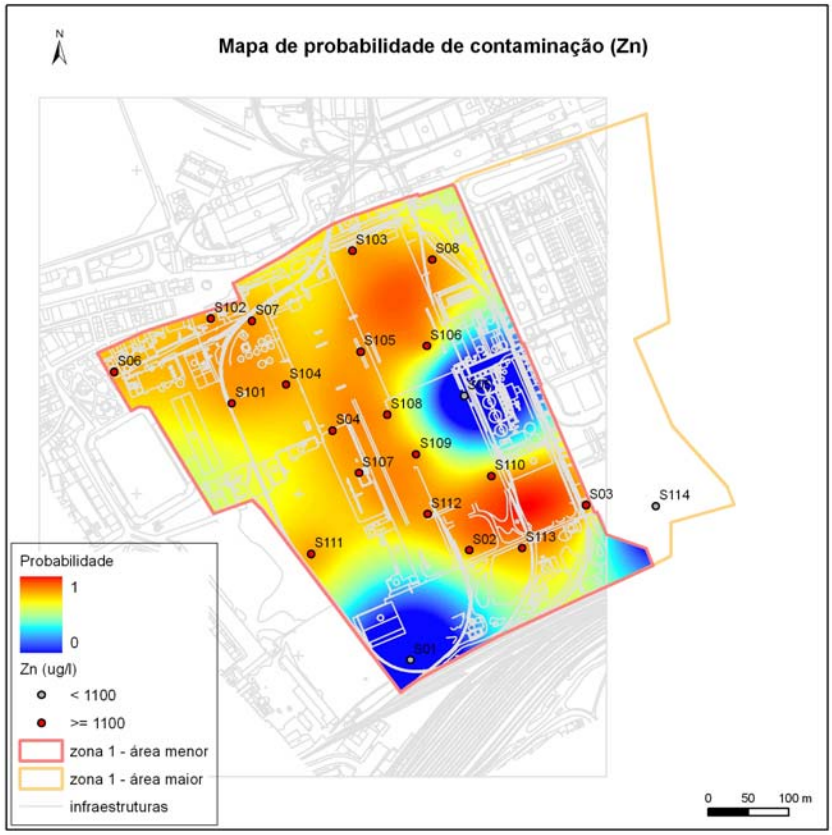


Figura 4.175 –Probabilidade de contaminação das águas por Zinco

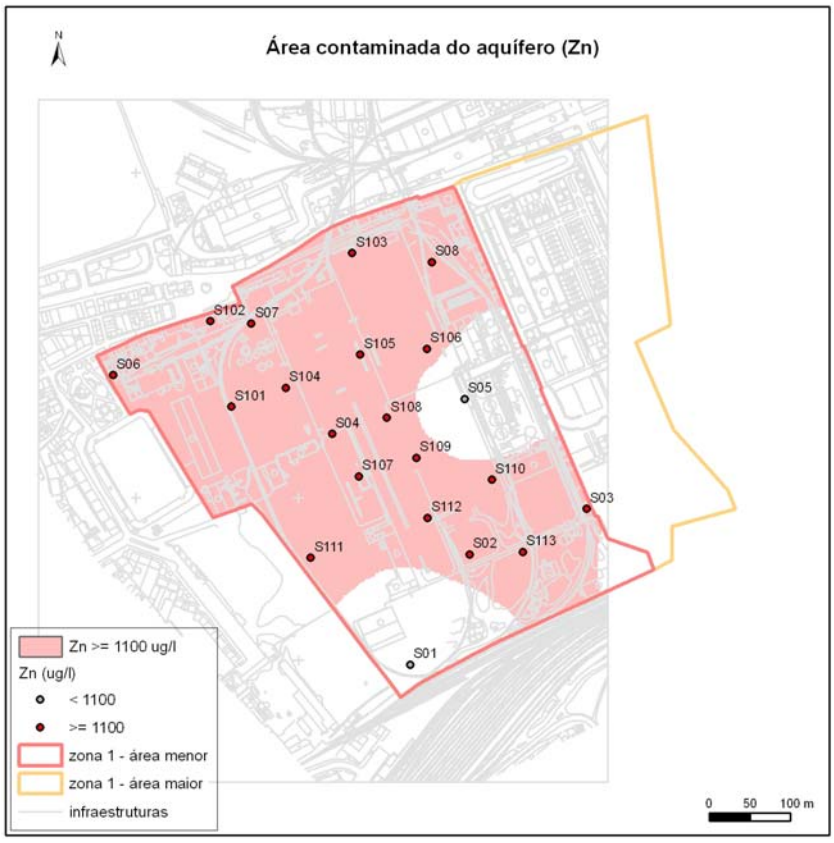


Figura 4.176 – Contaminação das águas - Zn>=1100µg/l

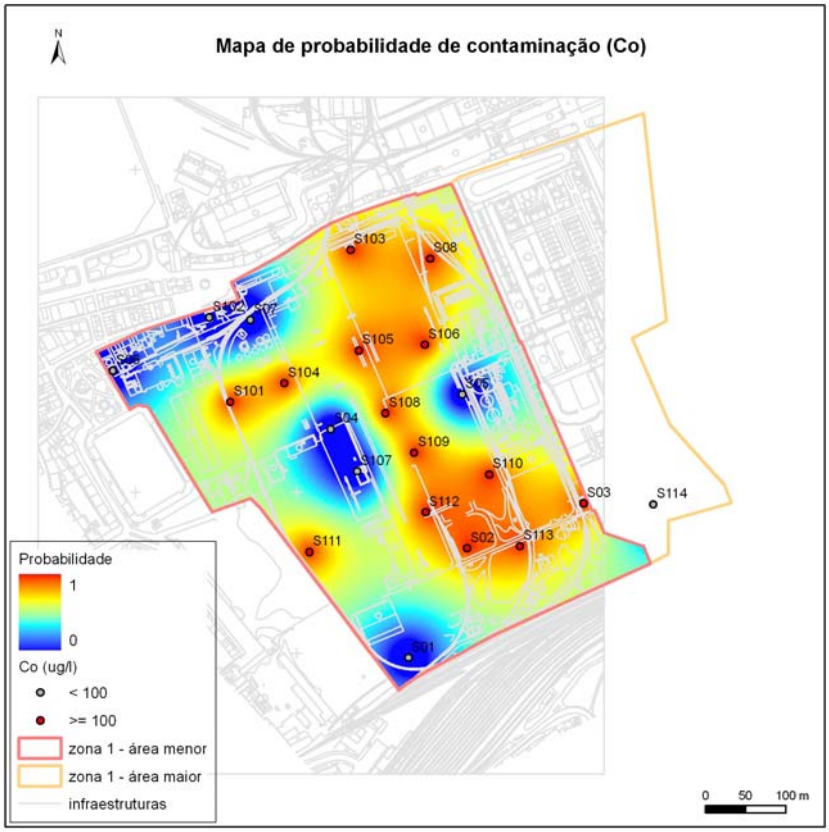


Figura 4.177 –Probabilidade de contaminação das águas por Cobalto

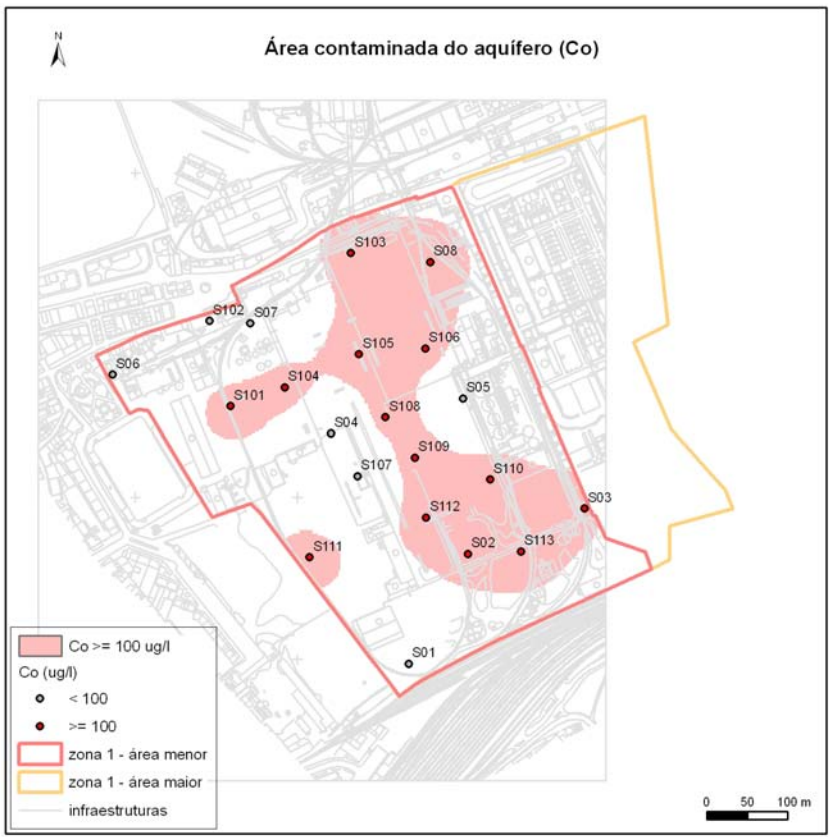


Figura 4.178 – Contaminação das águas - Co>=100µg/l

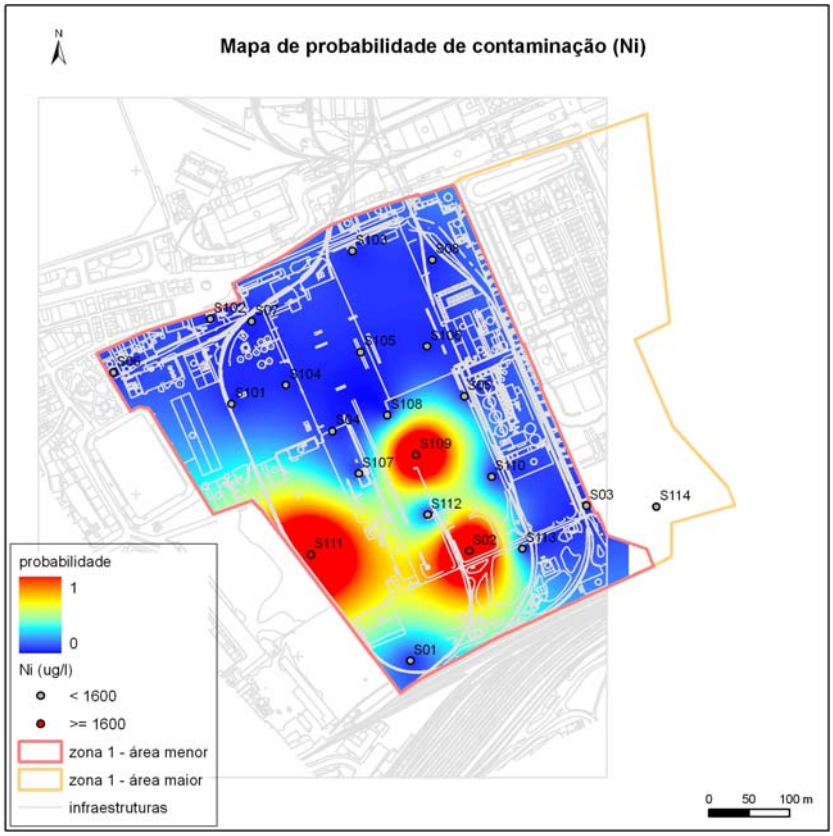


Figura 4.179 – Probabilidade de contaminação das águas por Níquel

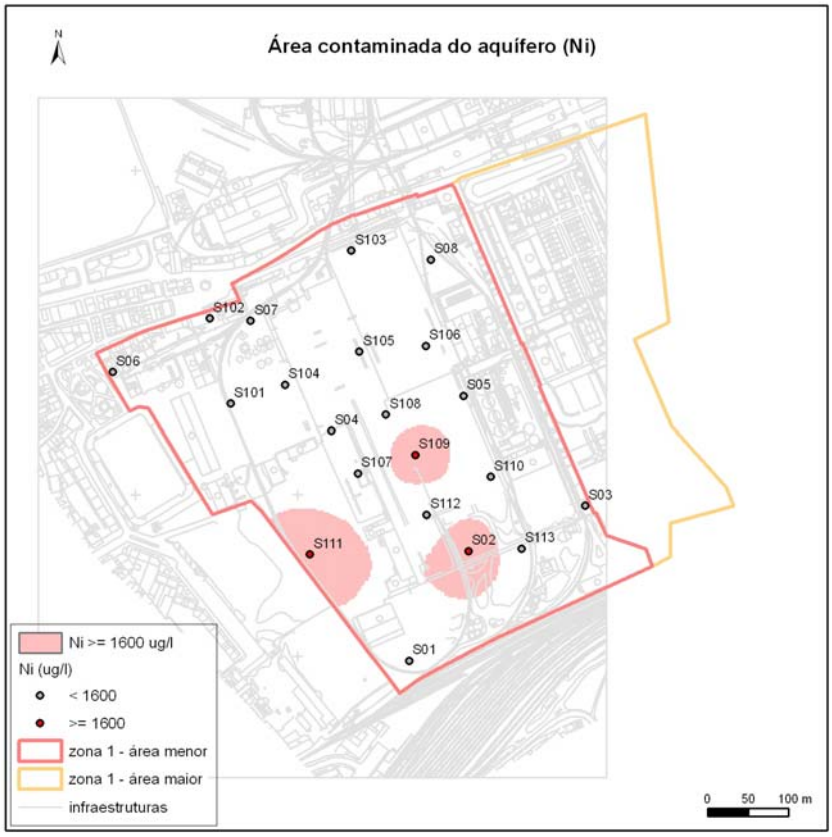


Figura 4.180 – Contaminação das águas - Ni>=1600µg/l

Pela análise das figuras pode concluir-se, relativamente à contaminação das águas, o seguinte:

- As águas do aquífero superficial apresentam-se, na quase totalidade da área de estudo, contaminadas com elevadas concentrações de metais pesados que, caso não sejam tomadas medidas mitigadoras, impedem a sua utilização, até como água não potável;

- Dos 8 elementos químicos estudados aqueles que apresentam maior disseminação no aquífero são o arsénio, o cobre e o zinco, estendendo-se pela maior parte da área de estudo;

- Comparando as manchas de contaminação em arsénio estimadas para os solos com a pluma de arsénio estimada nas águas verifica-se que nas águas existe um deslocamento do arsénio para NW, relativamente às prováveis fontes de poluição.

- Contrariamente ao que sucede nos solos, nas águas verifica-se a ocorrência de mercúrio. As concentrações de mercúrio acima dos valores de referência ocorrem, principalmente, na zona central da área de estudo. O mercúrio inorgânico é tido como um elemento químico de baixa solubilidade em condições naturais do meio contrariamente às suas formas orgânicas solúveis na água (tais como o ião monometil-mercúrio)

- As concentrações de chumbo e de níquel acima dos valores de referência aparecem pontualmente localizadas e dispersas pela área de estudo:

- Quanto à forma da pluma de contaminação do cádmio esta apresenta-se a NE e a E da área de estudo. Na zona central da área em estudo, de direcção aproximada NS, observa-se como que um "corredor" cujos teores de Cd estão abaixo dos valores de referência.

ii) Estimativa do volume de água contaminada

A delimitação espacial da morfologia das plumas de contaminação das águas permite realizar uma estimativa do volume de águas contaminadas, à data da colheita das amostras, em condições estáticas, isto é, não tendo em consideração a dinâmica e fluxo das águas que, como se verificou, é muito reduzida.

Assim, foram considerados os seguintes pressupostos:

- Profundidade média da coluna de solo saturado h=5.7m, equivalente à profundidade média atingida pelos piezómetros
- Porosidade η média do meio saturado equivalente aos valores de porosidade média para areias η =0.3, (KRESIC, 1997).

O cálculo do volume total de água contaminada no aquífero superficial resulta do cruzamento dos volumes parciais de contaminação das águas nos 8 elementos químicos considerados.

Na figura 4.181 apresenta-se a morfologia da pluma total de contaminação das águas, no aquífero superficial da área em estudo. Como se pode verificar pela figura a pluma de contaminação das águas ocupa praticamente toda a extensão da área de estudo.

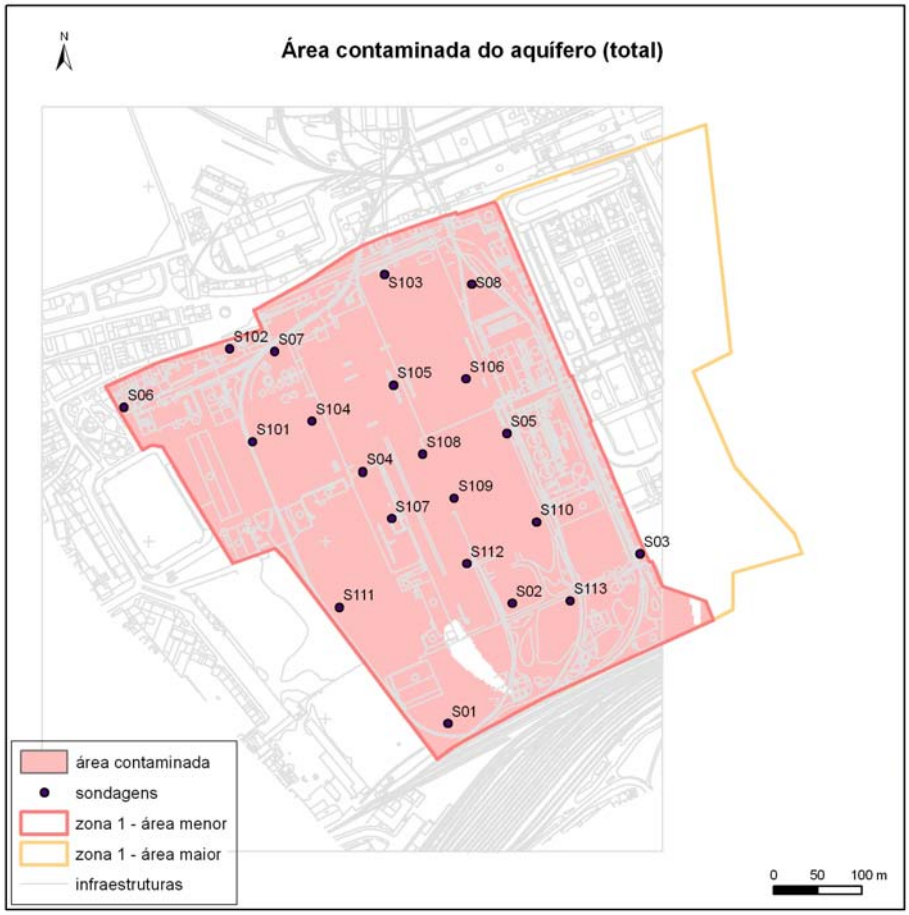


Figura 4.181 – Pluma total de contaminação das águas

O Quadro 4.29 apresenta a estimativa, em termos percentuais relativamente ao volume de água considerado entre os limites da área de estudo (cerca de 350.000m^3 de água), das áreas,

volumes parciais e volume total de água contaminada no aquífero superficial, considerando uma coluna de água (*h*) de 5.7 metros e porosidade média do meio (***n***) de 30%.

Quadro 4.29 – Estimativa do volume de água contaminada no aquífero superficial

Elemento	% Área total	% Volume efectivo (*n* = 0.30)
As	71	72
Cd	63	63
Co	39	39
Cu	88	89
Hg	30	30
Ni	9	10
Pb	37	37
Zn	79	80
As-Hg-Pb	88	83
Cu-Zn	94	87
TOTAL	99	

Como se pode ler pelos valores apresentados no Quadro 4.29, os elementos Cu, Zn e As ocorrem em áreas muito extensas da zona de estudo, respectivamente em 88, 79 e 71%. Se se considerarem as associações As-Hg-Pb, por um lado e Cu-Zn, por outro, as áreas afectadas correspondem respectivamente a 88 e 94%. Em termos globais, pode dizer-se que 99% da superfície do aquífero apresenta contaminação.

Conclusões sobre a contaminação das águas

Quanto ao comportamento das variáveis entre si

- O arsénio, o mercúrio e o chumbo encontram-se associados no meio e relacionados com os valores mais elevados de condutividade eléctrica. Também se observa que os valores de pH baixos (meio ácido) correspondem a concentrações elevadas de As, Pb e Hg;
- Identificou-se a existência de duas associações químicas distintas – uma com As, Pb e Hg e uma outra, correspondente aos elementos Cu e Zn, ainda que associados ao Ni, Co e, eventualmente, ao Cd;
- Todos os elementos químicos apresentam correlação com valores altos de condutividade, em particular, o As, o Hg e o Pb;

- O comportamento dos elementos químicos sugere uma das seguintes hipóteses quanto à contaminação das águas:

  - a existência de fontes de contaminação distintas: uma rica em As, Hg e Pb; outra responsável pelos elevados teores de Cu e Zn;

  - a existir uma fonte comum de contaminação, os elementos químicos presentes apresentarão comportamentos distintos de dispersão/mobilidade na água, de acordo com as associações identificadas.

Quanto à concentração e dispersão dos elementos químicos na água

- As elevadas concentrações de metais encontradas nas águas pode ser explicada pela muito baixa velocidade de fluxo no aquífero (cerca de 1.5m por ano). Nesta perspectiva, o aquífero funcionará como um "concentrador dos metais pesados" que são lixiviados a partir da superfície e, mantendo-se sob a zona, geram plumas de contaminação de altos teores mas de pequena extensão. A ocorrer este fenómeno originará plumas de contaminação pouco extensas, que não se propagam para al´m dos limites da área industrial contaminada;

- Na zona central-oeste o valor máximo de concentração de As ultrapassa em cerca de 125 vezes o valor de referência para uso de água não potável e, na sua generalidade, os valores detectados são muito elevados;

- Relativamente ao Cu as concentrações excedem em média cerca de 500 vezes o valor de referência, no entanto é importante realçar que na zona SE da área de estudo esse valor é excedido em cerca de 4000 vezes;

- Embora localizada apenas na zona central da área de estudo, é relevante a ocorrência de elevadas concentrações de Hg com teores que ultrapassam em 4000 vezes os valores de referência para uso de água não potável;

- Tal como o Hg, o Pb aparece também na zona central da área de estudo com teores que excedem em 100 vezes o valor de referência para água não potável.

Quanto às plumas de contaminação no aquífero superficial

- As águas do aquífero superficial apresentam-se, na quase totalidade da área de estudo, contaminadas com elevadas concentrações de metais pesados que, caso não sejam tomadas medidas mitigadoras, condicionam a sua utilização como água não potável;

- Dos 8 elementos químicos estudados, aqueles que apresentam maior disseminação no aquífero são o As, o Cu e o Zn, estendendo-se pela quase totalidade da área de estudo (respectivamente em 88, 79 e 71%);

- Comparando as manchas de contaminação em arsénio estimadas para os solos com a pluma de arsénio estimada nas águas verifica-se, nestas últimas, um deslocamento das concentrações de arsénio para NNW, no sentido de fluxo das águas subterrâneas;

- As concentrações de Pb e de Ni acima dos valores de referência aparecem pontualmente localizadas e dispersas pela área de estudo;

- Relativamente ao Cd, a pluma de contaminação apresenta-se a NE e a E na área de estudo;

- Se se considerar a integração das plumas de contaminação para o As, o Hg e o Pb e por outro, a integração das plumas de contaminação para a associação Cu e Zn, as áreas afectadas contaminadas correspondem respectivamente a 88 e 94% da totalidade da área de estudo;

4.2.4.Refinamento do modelo de contaminação

Nesta fase de investigação pretende-se obter uma imagem, tanto quanto possível real, das caraterísticas e factores do meio que promovem a transferência dos poluentes existentes no local para os potenciais receptores a afectar, de forma a permitir a avaliação do risco associado aos efeitos nefastos dos elementos químicos existentes.

O modelo de contaminação final (modelo de contaminação 3) teve por base o refinamento da estrutura e características do local que afectam as relações entre as entidades: fonte de contaminação – trajecto ou meio de transferência – e alvo; tal como se descreve em seguida e apresenta na figura 4.182.

Fonte de contaminação

A camada superficial do terreno, com espessura entre os 30cm e 3m, constituída por mistura de solo e resíduos de pirite (resíduos industriais não inertes) que se estende pela parte ocidental da área de estudo.

O trajecto

O meio geológico (solo e águas subterrâneas) que funciona como receptor primário da contaminação e como meio transmissor. O primeiro, correspondente à camada de solo não saturado, sub-superficial, de relativa variabilidade granulométrica, com predominância de materiais granulares (areia fina a média) e com a ocorrência de lentículas areno-siltosas e areno-argilosas; o segundo, muito permeável (permeabilidade estimada $K=10^{-2}$cm/s) mas que, devido à ocorrência de lentículas argilosas de baixa permeabilidade ($K=10^{-6}$cm/s e $K=10^{-7}$cm/s) e, juntamente com o baixo gradiente hidráulico, conduz a uma baixa circulação dos poluentes.

O alvo

Os receptores antrópicos futuros, correspondentes à ocupação dos terrenos após a requalificação do local projectada, nomeadamente: os receptores residenciais e trabalhadores das áreas comerciais.

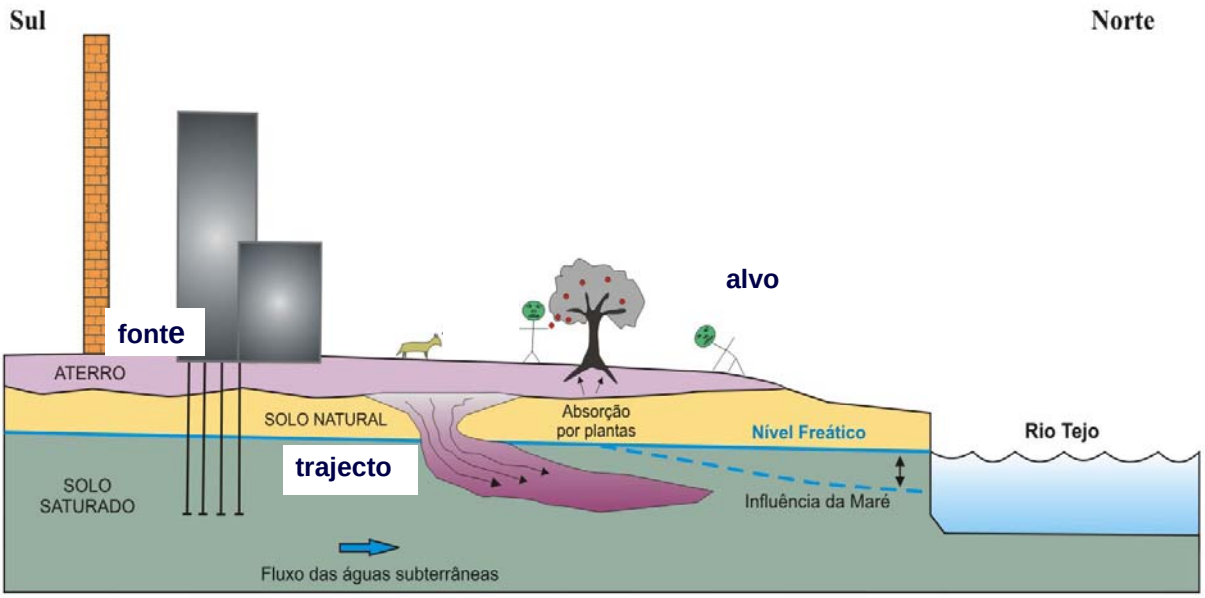


Figura 4.182 – Ilustração do modelo de contaminação 3

4.3. *Análise de Risco*

4.3.1.Toxicidade dos poluentes presentes

4.3.1.1. Introdução

Dos mais de 260 elementos químicos, orgânicos e inorgânicos, analisados pelo ensaio *TerrAttest*® (ANEXO A.1) nos solos da zona industrial, são de realçar, por apresentarem concentrações acima dos valores de referência constantes na norma de Ontário, os seguintes elementos químicos:

- As - com ocorrência generalizada numa vasta área da zona de estudo
- Cu, Pb e Sb – com ocorrência pontual, em locais onde também se verificou a ocorrência dos teores mais elevados de As.

Segundo a classificação dos elementos cancerígenos para humanos da USEPA (1989a)) e a Portaria *732 A-96 – Regulamento para a Notificação de Substâncias Químicas e para a Classificação, Embalagem e Rotulagem de Substâncias Perigosas*, o arsénio (e seus compostos) é classificado como sendo um elemento *tóxico cancerígeno* e o chumbo um elemento de grande toxicidade e perigosidade, não existindo no entanto, para este último, dados suficientes disponíveis para que seja classificado como elemento cancerígeno.

Assim, e sendo o arsénio o elemento químico com maior representatividade nos terrenos da área em estudo e, simultaneamente, aquele que apresenta maior perigosidade para a saúde humana, apresenta-se uma descrição sumária das suas propriedade físicas e químicas, dando especial relevo às espécies de maior perigosidade para a saúde. Dada a importância e perigosidade do elemento chumbo, apresenta-se também uma síntese das suas propriedades físicas e químicas, fazendo-se igualmente referência aos efeitos patológicos, por ingestão e inalação, dos compostos de chumbo mais nocivos para a saúde humana.

4.3.1.2. Síntese das propriedades físicas e químicas do arsénio

O arsénio é um elemento químico com propriedades tóxicas para a maioria das formas de vida, excepto quando na sua forma insolúvel, ou seja, sob a forma de cristais, associado a minérios de prata, de cobalto e de níquel (exemplo de um mineral de arsénio - a arsenopirite (FeAsS)). Como elemento químico pertence ao Grupo V dos elementos semi-metálicos da

Tabela Periódica e é um elemento semicondutor.

Utiliza-se na industria metalúrgica, fabricação de compostos de arsénio em sínteses orgânicas, ligas de chumbo, ligas para tubos aquecedores, insecticidas, na indústria electrónica de semicondutores, conservação e curtume de peles, tratamento e preservação da madeira, etc.

Pode existir em quatro estados de oxidação: -3; 0; +3 (arsenitos) e +5 (arsenatos), sob a forma elementar (As 0) ou de compostos orgânicos e inorgânicos, apresentando cor cinza-metálico na sua forma mais estável (As 0).

A oxidação das formas insolúveis de arsénio através de reacções químicas resultam em produtos tóxicos para a saúde e para o ambiente.

A toxicidade e mobilidade do arsénio varia com o seu estado de valência e fórmula química. Os arsenitos e os arsenatos são as espécies dominantes que se podem encontrar em águas superficiais e na água do mar, as espécies orgânicas podem ser encontradas no gás natural e xistos betuminosos.

O estado de valência do arsénio no meio pode variar facilmente (FETTER, 1999), e depende dos seguintes factores do meio:

- pH – na gama de valores entre 4 e 10, os arsenatos (espécies do As V) encontram-se carregados negativamente na água e as espécies dominantes de As III apresentam carga neutra;
- Potencial REDOX (Eh (V))
- Presença de iões de complexação, tais como iões sulfito, de ferro e de cálcio,
- Actividade microbiológica

Ocorre dissolvido na água sob a forma de arsenatos ($H_nAsO_4^{3-n}$) ou de arsenitos ($H_nAsO_3^{2-n}$).

Em solos ácidos os arsenatos de alumínio e ferro são dos compostos mais comuns.

Sob condições redutoras o arsénio ocorre predominantemente como arsenito (AsO_3^{3-}) sob as suas diversas formas H_3AsO_3, H_2AsO^- e $HAsO_3^{2-}$. Os arsenitos podem absorver ou co-precipitar em presença de sulfitos metálicos evidenciando também grande afinidade com outros compostos de enxofre, o que leva à diminuição da sua mobilidade no meio. Sob condições redutoras extremas, é de se esperar a presença de arsénio elementar (As 0) e de

arsino (ou arsénio hídrido AsH_3).

É facilmente adsorvido por hidróxidos de ferro, sendo os arsenatos (As^{5+}) mais fortemente adsorvidos do que os arsenitos (As^{3+}). Em condições redutoras, que promovam a redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} e do As^{5+} para As^{3+}, a mobilidade do arsénio no meio aumenta devido à solubilização dos hidróxidos de Fe. Em meio mais oxidante, com pH superior a 4, o arsénio é facilmente adsorvido por hidróxidos de ferro, reduzindo a sua disponibilidade no meio.

A oxidação dos arsenitos resulta na formação de arsenatos, ambos tóxicos para o ambiente, sendo o primeiro mais tóxico do que o segundo (ATSDR, 2000). De igual forma, a redução dos arsenatos (AsV) para arsenitos (As III) dá origem a formas mais tóxicas do que as do AsV. A forma reduzida de As(III), é 4 a 10 vezes mais solúvel do que a forma oxidada As(V).

Na figura 4.183 apresenta-se o diagrama Eh-pH para os campos de estabilidade do arsénio.

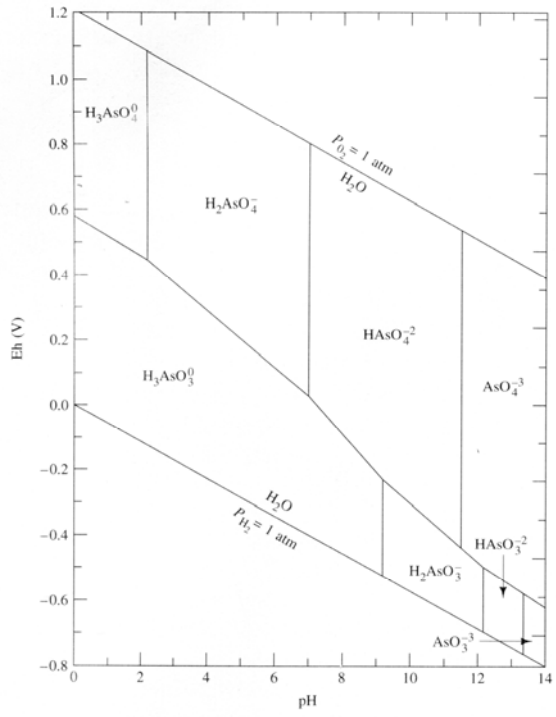


Figura 4.183 – Diagrama Eh-Ph para o arsénio.
(FETTER 1999, fig. 6.9)

Em condições aeróbias predominam os compostos de As V sob a forma de arsenatos (AsO_4^{3-}) nas suas mais diversas formas (H_3AsO_4, $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ e AsO_4^{3-}). Estas precipitam quando na presença de catiões metálicos e tornam-se estáveis em condições do meio ácidas e moderadamente redutoras, aumentando a sua mobilidade com o aumento do pH (EVANKO & DZOMBAK *in* FETTER, 1999).

Também as bactérias aceleram a oxidação de arsenitos a arsenatos podendo envolver reacções de metilação do arsénio de onde se refere que os microorganismos podem influenciar fortemente a migração, precipitação e volatilização do arsénio nos solos.

Os efeitos tóxicos do arsénio dependem da sua natureza, sendo os compostos inorgânicos os mais tóxicos, comparativamente às formas orgânicas (quando combinado com oxigénio e carbono). Relativamente aos compostos inorgânicos apontam-se os arsenitos (As III) como os mais nefastos para a saúde pública e para o ambiente.

Efeitos do As na saúde humana

As formas de arsénio mais prejudiciais à saúde humana são, como já foi referido, os compostos inorgânicos e, dentro destes, os arsenitos (As III) e os arsenatos (As V). Os efeitos do arsénio na saúde humana dependem, não só da sua natureza e espécie, como também do modo de exposição, da intensidade e do tempo de exposição.

Em termos muito sintéticos apontam-se alguns dos efeitos prejudiciais que as formas inorgânicas de arsénio provocam na saúde humana após contacto através das principais vias de exposição:

- Inalação e ingestão oral – efeitos gastrointestinais, efeitos neurológicos, efeito cancerígeno (cancro da língua, fígado e das vias respiratórias), hemorragias, problemas vasculares, mutações no DNA, etc. Letal quando ingerido em doses elevadas.
- Contacto dérmico - Dermatites, cancro de pele, conjuntivites, etc...

4.3.1.3. Síntese das propriedades físicas e químicas do chumbo

O chumbo pertence ao Grupo 14 dos elementos metálicos da Tabela Periódica, apresenta cor azul acinzentado e tem um ponto de fusão baixo, razão pela qual foi utilizado desde a antiguidade no fabrico de moedas, cosméticos e outros.

Actualmente o chumbo é usado no fabrico de munições, de ligas metálicas, baterias, em soldaduras de estanho, em pesticidas, na composição de tintas e, em particular, na composição de gasolinas.

A contaminação dos solos em ambiente urbano por chumbo pode ser atribuída, em grande medida, à exaustão dos combustíveis dos automóveis, à utilização de tintas para edifícios, às actividades industriais e ao uso de fertilizantes e insecticidas com elevadas concentrações deste elemento.

O chumbo apresenta-se em dois estados de oxidação Pb(II) e Pb(IV), e em termos ambientais é a sua forma reduzida Pb^{2+} a mais nefasta para a saúde.

Os factores que mais afectam a disponibilidade e a mobilidade do chumbo nos solos são: a textura do solo, a mineralogia da fracção argilosa, o pH, a matéria orgânica e a capacidade de troca catiónica.

Mais de 43% do chumbo presente no solo encontra-se na fracção orgânica (XIAN *in* BATISTA, 2003), estando o restante ligado a outros componentes tais como: os óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, os carbonatos e os fosfatos. Segundo BATISTA (2003) há registos de concentrações médias de chumbo nos solos entre 17 e 29mg/kg com valores mais altos em solos orgânicos, da ordem dos 30mg/kg, sendo a estimação média de concentrações mundiais de chumbo em solos de 25mg/kg. Acumula-se preferencialmente no horizonte superficial dos solos e a fracção disponível representa cerca de 0.05% do seu conteúdo total.

Em ambiente oxidante apresenta mobilidade baixa e em ambiente redutor, torna-se imóvel, em parte, pela formação de PbS.

O chumbo está entre os metais pesados mais tóxicos para a saúde humana não estando ainda no entanto provado que seja um elemento cancerígeno.

Efeitos do Pb na saúde humana

O chumbo é um elemento tóxico quando ingerido ou inalado em grandes quantidades e durante um extenso período de tempo, no entanto, a maior parte do chumbo ingerido passa através do corpo sem ser absorvido. Pode provocar os seguintes efeitos:

- anemias, hipotiroidismo, alterações no sistema nervoso central, encefalopatias, fraqueza muscular, hipertensão arterial, arritmias cardíacas, insuficiência renal, infertilidade masculina e tem efeitos tóxicos agudos e cumulativos. Pode ser um composto cancerígeno para os humanos embora não existam dados suficientes que o comprovem.

4.3.2.Avaliação do risco

Para a avaliação do risco e perigosidade dos elementos químicos presentes nos solos da área industrial, foi utilizado o *software RISC WorkBench* (WATERLOO HYDROGEOLOGIC, 2001). Consideraram-se os elementos cujos teores excedem os valores-limite definidos para o uso residencial (de acordo com as normas de Ontário). Em conformidade, os contaminantes seleccionados foram: o As, o Cu e o Pb. No que respeita ao elemento Sb, este não foi considerado no estudo na medida em que a base de dados do *software* utilizado não contempla valores para os parâmetros necessários à análise de risco, para aquele elemento químico.

Refira-se também que, uma vez que este *software* se baseia no Manual "*Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS)*" da Agência Ambiental do Governo Norte Americano (USEPA, 1989a), os valores de referência utilizados não coincidem com os valores de referência das normas de Ontário (OMEE, 1997), apresentando, nos casos em apreciação, uma tendência para serem mais conservadores.

Na Tabela 4.7 apresenta-se a classificação dos elementos cancerígenos para humanos relativamente aos elementos que ocorrem no solo da área de estudo, segundo a USEPA (1989a) (*in* WATERLOO HYDROGEOLOGIC, 2001)

Tabela 4.7– Classificação dos elementos cancerígenos para humanos
(adaptado de USEPA, 1989a)

Elemento	**Classificação cancerígena para humanos (*in* WATERLOO HYDROGEOLOGIC, 2001)**	
As	A	Cancerígeno para humanos
Cu	D	Não cancerígeno
Pb	B2	Perigoso – poucos dados disponíveis para humanos

Tal como referido no subcapítulo 3.3.2, a metodologia adoptada para a avaliação do risco considerou duas etapas sequenciais:

i. Uma primeira, que consiste no cálculo do ***risco cancerígeno*** e ***perigosidade*** associada à tipologia dos poluentes no solo, em cada ponto amostrado, para diferentes cenários e meios de exposição;

ii. Uma segunda, que faz o zonamento das áreas de risco e perigosidade através da estimação geoestatística dos valores de risco calculados em cada amostra.

4.3.2.1. Etapa 1 – Cálculo do Risco e Perigosidade dos poluentes no solo

Nesta etapa procedeu-se, para cada ponto de amostrado, ao cálculo do risco e perigosidade dos poluentes que apresentaram concentração no solo, acima dos valores de referência de Ontário (ANEXO A.4), nomeadamente o As, o Cu e o Pb.

Foi considerado para cada poço/sondagem o valor máximo de cada contaminante dos 3 horizontes definidos para a avaliação da contaminação dos solos (vide subcapítulo 4.2.3.4).

Na figura 4.184 apresenta-se a localização dos 59 poços/sondagens utilizados como fonte de dados (*in* WEBER/QUIMIPARQUE, 2004c), para a avaliação de risco.

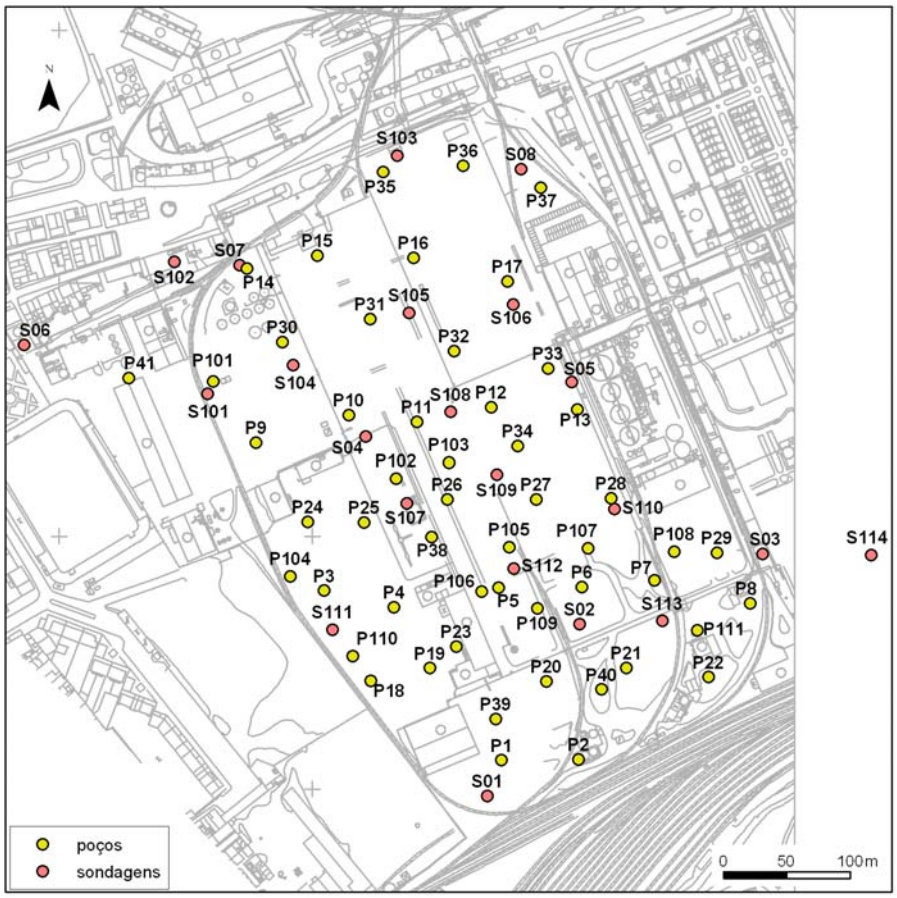


Figura 4.184 – Localização dos poços e sondagens

Foram considerados os seguintes cenários de risco, para uso residencial e comercial/industrial:

- CENÁRIO 1 – Criança (Uso Residencial)
- CENÁRIO 2 – Adulto (Uso Residencial)

- CENÁRIO 3 – Trabalhador Comercial (Uso Comercial/Industrial)
- CENÁRIO 4 – Trabalhador da Construção (Uso Comercial/Industrial)

Relativamente às vias de exposição, foram considerados os seguintes meios:

- Ingestão de solo
- Contacto dérmico
- Ingestão de Vegetais, este ultimo, não aplicável para os receptores T*rabalhador Comercial* e *Trabalhador da Construção*

O *Risco Cancerígeno Total* e a *Perigosidade Total* (risco para efeitos não cancerígenos) resultam da soma parcelar dos vários factores de risco.

Na figura 4.185 apresenta-se, de forma esquemática, a metodologia adoptada na 1ª etapa da metodologia da análise de risco para a saúde humana.

Os parâmetros utilizados para a avaliação do *risco* e *perigosidade* para a saúde, dos elementos químicos que ocorrem no solo, foram os constantes na Tabela 4.8.

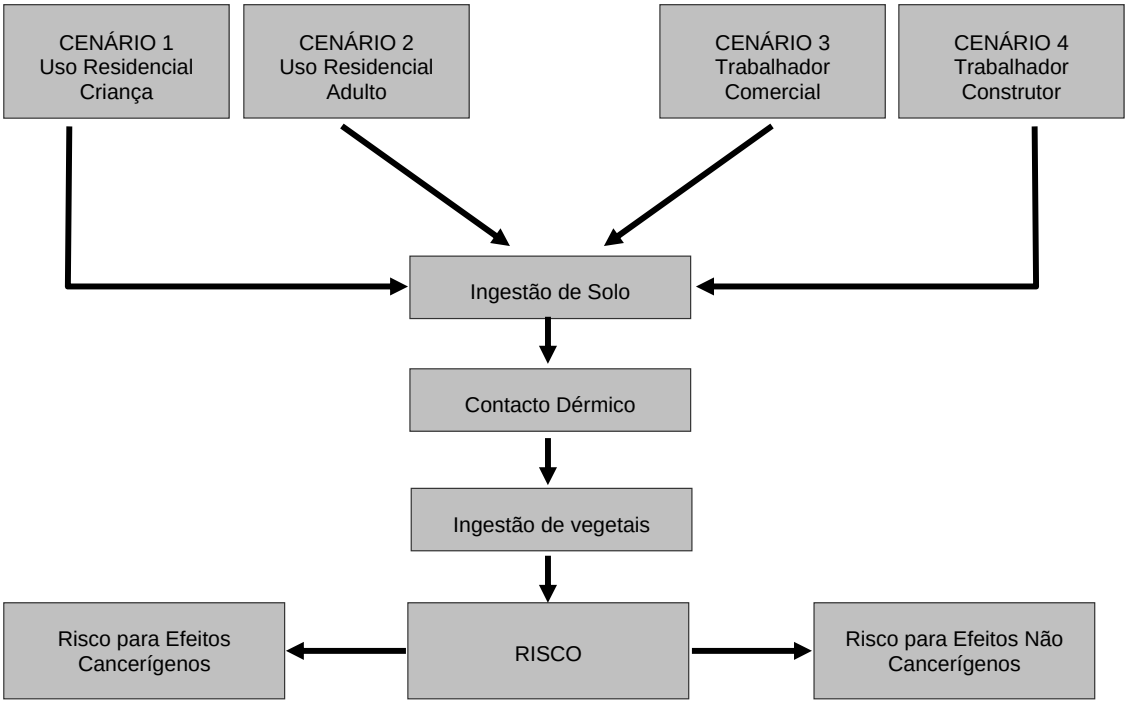


Figura 4.185 – Esquema da metodologia adoptada na fase 1 da análise de risco

Tabela 4.8– Parâmetros utilizados na avaliação de risco (USEPA, 1989a)

Parâmetros	Residencial		Comercial	Construção
	Criança	Adulto	Trabalhador	Trabalhador
Tempo de Vida (anos)	70	70	70	70
Peso do corpo (kg)	15	70	70	70
Frequência de exposição (dias/ano)	130	40	125	250
Duração da exposição (anos)	6	9	8	1
Taxa de ingestão de solo (mg/dia)	90	40	40	100
Área de contacto – pele (cm^2)	6.800	18.400	18.400	23.000
Fracção da pele exposta ao solo	0.13	0.11	0.11	0.57
Factor de aderência do solo à pele (mg/cm^2)	0.2	0.2	0.2	0.3
Frequência de exposição - ingestão de vegetais (dias/ano)	350	350	0	0
Duração da exposição - ingestão de vegetais (anos)	6	9	0	0
Taxa de ingestão de vegetais - parte subterrânea (g/ano)	48.5	87.5	0	0
Taxa de ingestão de vegetais – parte aérea (g/dia)	55,8	127	0	0

Esta etapa inclui a identificação das seguintes medidas de toxicidade: Doses de Referência (RfDs) para a avaliação dos efeitos não cancerígenos; Factores de Declive Cancerígenos (CSFs) para os efeitos não cancerígenos (Tabela 4.9).

Tabela 4.9 - Parâmetros dos contaminantes (USEPA, 2001)

Parâmetros Químicos	As	Cu	Pb
Numero CAS	7440382	7440508	7439921
Peso Molecular	74.9	63.5	0.0
Classificação USEPA, (1989a)	A	D	B2
Factor de Declive - Oral	$1.5E^{+00}$	-	-
Factor de Declive - Inalação	$1.5E^{+01}$	-	-
RfD - Oral	$3.0E^{-04}$	$4.0E^{-02}$	$3.6E^{-03}$
Absorção – Factor de Ajuste (Oral – Solo)	1	1	1
Absorção – Factor de Ajuste (Dérmico – Solo)	0.03	0.01	0.01
Coeficiente de Permeabilidade da Pele	$1.0E^{-03}$	$1.0E^{-03}$	$0.0E^{+00}$

Pela a aplicação da equação genérica 3.1 (do subcapítulo 3.3.2.2), e com base nos parâmetros das Tabelas 4.8 e 4.9, para cada um dos elementos químicos considerados (As, Cu e Pb), obteve-se, em cada local amostrado, um valor de índice de *risco cancerígeno* (*RC*) e índice de *perigosidade* (*P*), para cada um dos cenários de ocupação futura dos terrenos (Cenário 1 – Criança residente; Cenário 2 – Adulto residente; Cenário 3 – Trabalhador/Comercial e

Cenário 4 Trabalhador/Construção) e vias de exposição consideradas (ingestão de solo; ingestão de vegetais e contacto dérmico).

Segundo o Manual "*Risk Assessment Guidance for Superfund* (RAGS)" da Agência Ambiental do Governo Norte Americano (USEPA, 1989a), assume-se que: (i) existe risco cancerígeno para valores índice *de risco cancerígeno,* (*RC*), se $RC >= 1E^{-6}$; e (ii) risco de perigosidade, para um valores *índice de perigosidade,* (*P*), se $P >= 1$.

Constatou-se que, dos resultados obtidos pela análise de risco (*in* WEBER/QUIMIPARQUE, 2004c), apenas o elemento químico As apresentou valores *RC* e *P* acima dos valores de referência ($RC >= 1E^{-6}$ e $P >= 1$), relativamente aos cenários de exposição considerados.

Dado que os valores de perigosidade apenas excedem o valor de corte ($P >= 1$) em locais coincidentes com amostras que apresentam um índice de risco cancerígeno $RC >= 1E^{-6}$, não houve necessidade de estimar a morfologia das áreas de perigosidade para a saúde, na medida em que estas se incluem nas áreas de risco cancerígeno.

A transformação da variável *RC* em variável indicatriz permitiu, na 2ª etapa da metodologia, a estimação das áreas do terreno que apresentam risco para a saúde humana, em termos de risco cancerígeno e perigosidade.

4.3.2.2. Etapa 2 – Zonamento das áreas de risco

Nesta etapa foi feita a estimação geoestatística, pelo método da krigagem da indicatriz, do risco cancerígeno total (RC_T) e parcial, associado aos diversos factores de exposição:

- RC_{IS} – Risco cancerígeno por ingestão de solo;
- RC_{CD} – Risco cancerígeno por contacto dérmico;
- RC_{IV} – Risco cancerígeno por ingestão de vegetais;

para cada um dos seguintes cenários considerados:

- Cenário 1 – Criança Residente
- Cenário 2 – Adulto Residente
- Cenário 3 – Trabalhador/Comercial
- Cenário 4 – Trabalhador da construção

Cada uma das variáveis das amostras foi transformada em variável indicatriz para o valor de corte $RC >= 1E^{-6}$, para cada cenário de uso e para cada factor de exposição considerados, tal como se exemplifica em seguida:

- $I_{(RCIS)} = 1$, se $RC_{IS} >= 1E^{-6}$; $I_{(RCIS)} = 0$ se $RC_{IS} < 1E^{-6}$
- $I_{(RCCD)} = 1$ se $RC_{CD} >= 1E^{-6}$, $I_{(RCCD)} = 0$ se $RC_{CD} < 1E^{-6}$
- $I_{(RCIV)} = 1$ se $RC_{IV} >= 1E^{-6}$; $I_{(RCCD)} = 0$ se $RC_{IV} < 1E^{-6}$
- $I_{(RCT)} = 1$ se $RC_{T} >= 1E^{-6}$; $I_{(RCCD)} = 0$ se $RC_{total} < 1E^{-6}$

Cenário 1 – Zonamento das áreas de risco cancerígeno

Nas figuras 4.186 a 4.189 apresenta-se a distribuição espacial da variável indicatriz para risco cancerígeno por ingestão de solo (I_{RCIS}), ingestão de vegetais (I_{RCIV}), contacto dérmico (I_{RCCD}) e risco cancerígeno total (I_{RCT}).

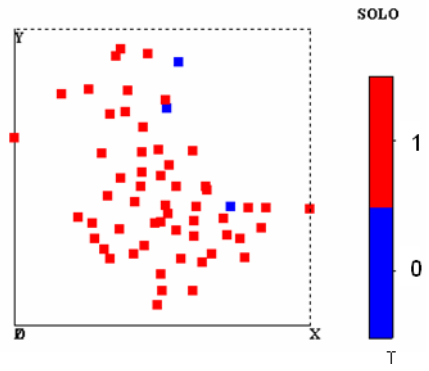


Figura 4.186 – Cenário 1 - I_{RCIS}

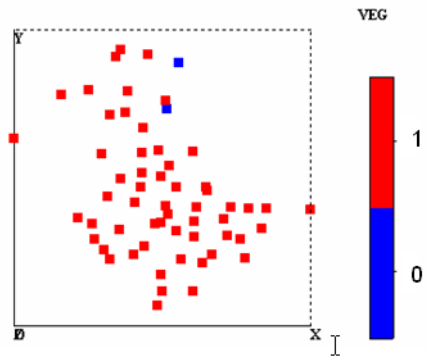


Figura 4.187 – Cenário 1 - I_{RCIV}

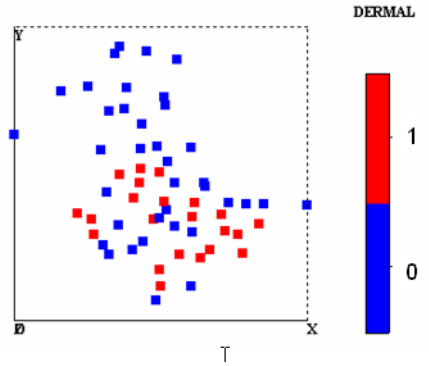


Figura 4.188 – Cenário 1 - I_{RCCD}

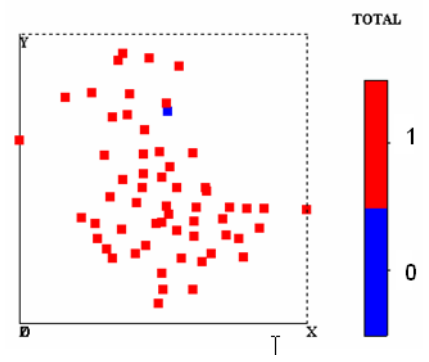


Figura 4.189 – Cenário 1 - I_{RCT}

Os variogramas das variáveis indicatriz apresentam-se nas figuras 4.190 a 4.193 e os respectivos parâmetros de ajustamento dos modelos no Quadro 4.30.

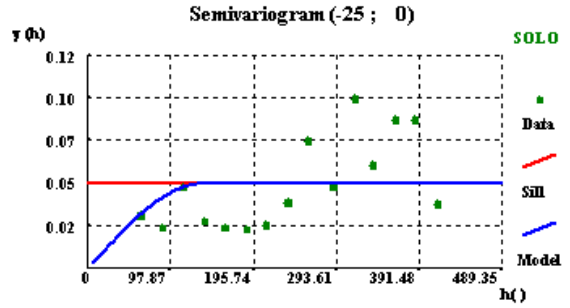


Figura.4.190 – Cenário 1 - Variograma I_{RCIS}

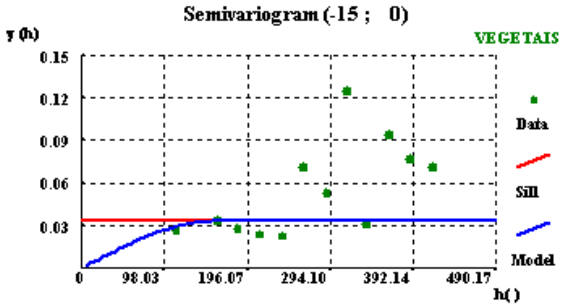


Figura.4.191 – Cenário 1 - Variograma I_{RCIV}

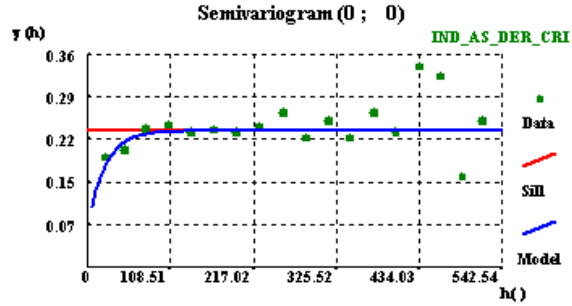


Figura 4.192 – Cenário 1 - Variograma I_{RCCD}

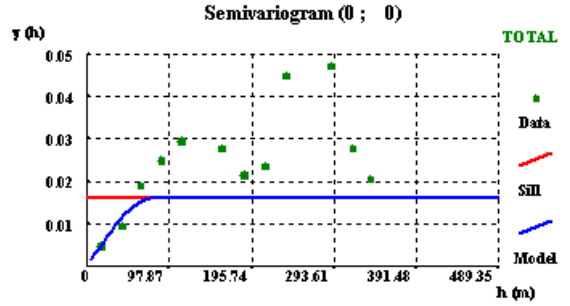


Figura 4.193 – Cenário 1 - Variograma I_{RCT}

Quadro 4.30 – Parâmetros dos variogramas – Cenário 1

Via exposição	Modelo	Direcção	Amplitude (m)	Efeito Pepita (C0)	Variância (C0+C1)
Ingestão de Solo (I_{RCIS})	Esférico	-25[1]	137	0	0.048
Ingestão de Vegetais (I_{RCIV})	Esférico	-15[1]	156	0	0.033
Contacto Dérmico (I_{RCCD})	Exponencial	Omni-direccional	65	0.065	0.232
Cancerígeno Total (I_{RCT})	Esférico	Omni-direccional	78	0	0.017

1 - Na krigagem assumiu-se o variograma como sendo omni-direccional visto que não foi encontrada estrutura da variável para qualquer outra direcção espacial.

Nas figuras 4.194 a 4.197 apresentam-se os mapas de risco estimados, para o Cenário 1– Criança Residente, para os respectivos factores de exposição.

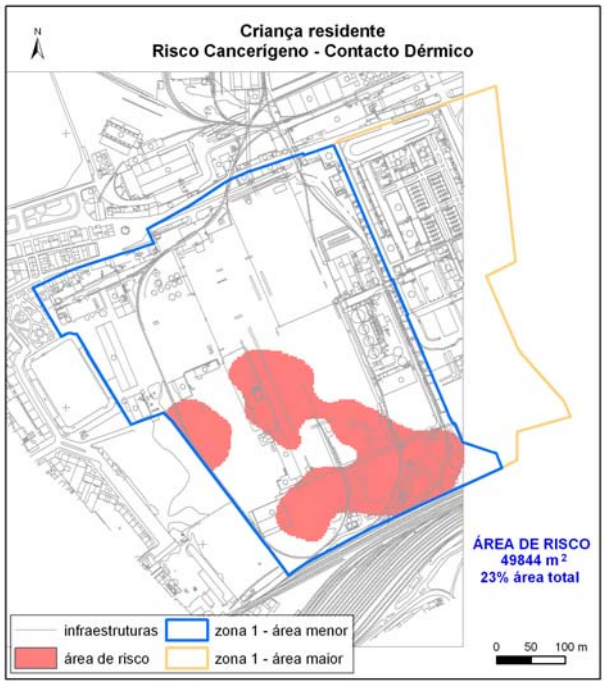


Figura.4.194 – Cenário 1 – Risco Cancerígeno por Contacto Dérmico

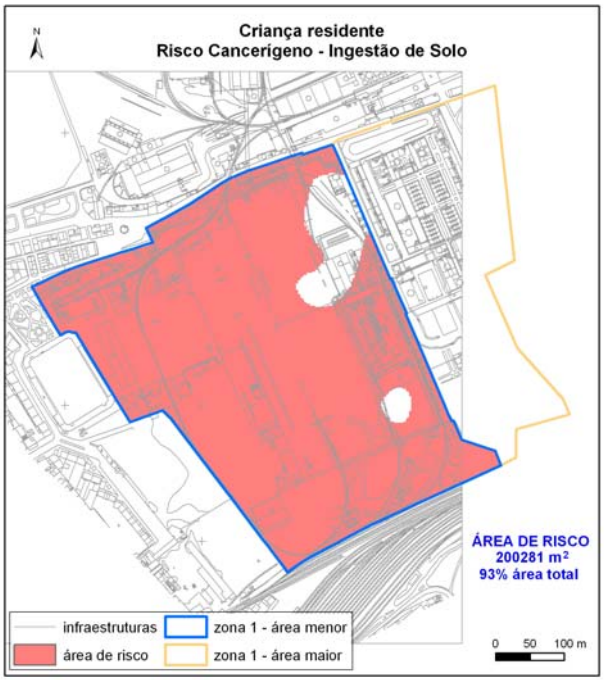


Figura.4.195 – Cenário 1 – Risco Cancerígeno por Ingestão de Solo

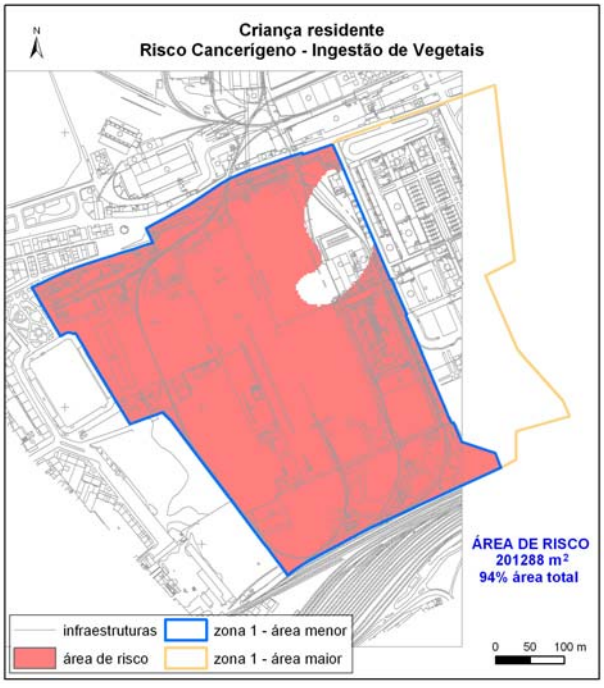


Figura.4.196 – Cenário 1 – Risco Cancerígeno por Ingestão de Vegetais

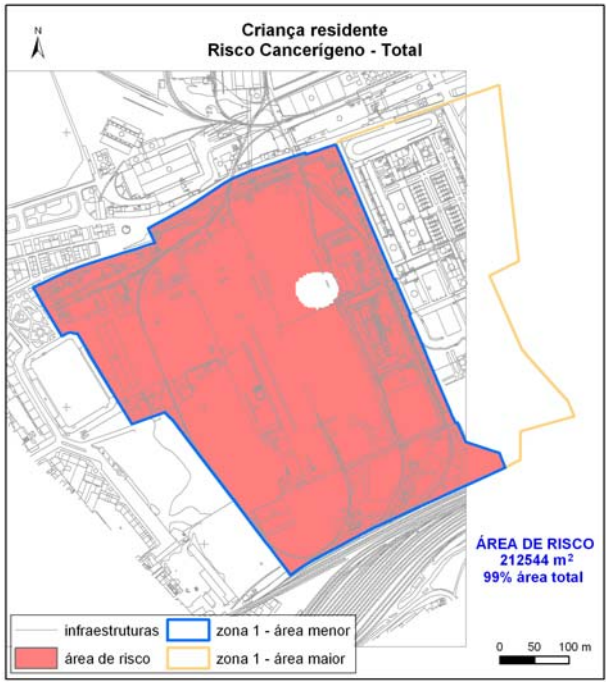


Figura 4.197 – Cenário 1 – Risco Cancerígeno Total

Cenário 2 – Zonamento das áreas de risco cancerígeno

Tal como no caso anterior foi feita a transformação dos valores de risco em variável indicatriz, para cada um dos factores de exposição considerados.

Nas figuras 4.198 a 4.201 apresenta-se, de forma esquemática, a distribuição das variáveis *indicatriz* para cada um dos factores de exposição considerados e nas figuras 4.202 a 4.205, os respectivos variogramas.

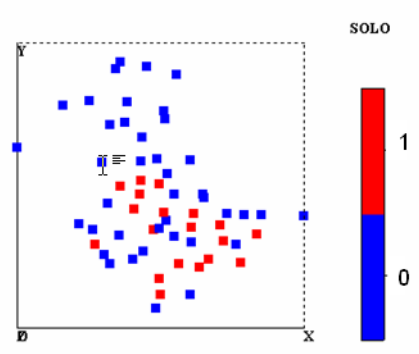


Figura 4.198 – Cenário 2 –I_{RCIS}

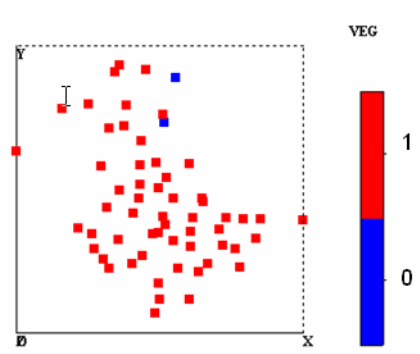


Figura 4.199 – Cenário 2 – I_{RCIV}

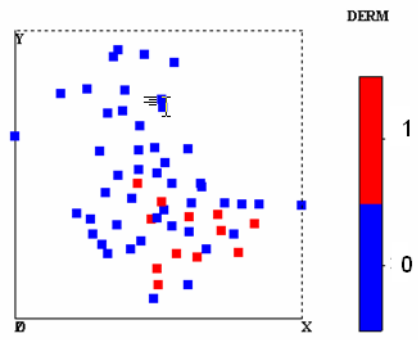


Figura 4.200 – Cenário 2 – I_{RCCD}

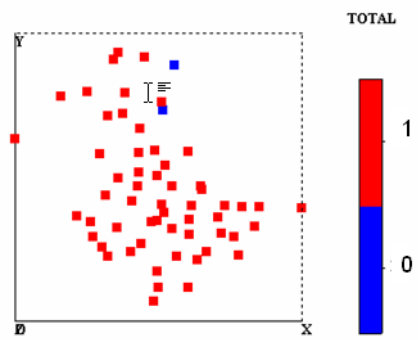


Figura 4.201 – Cenário 2 – I_{RCT}

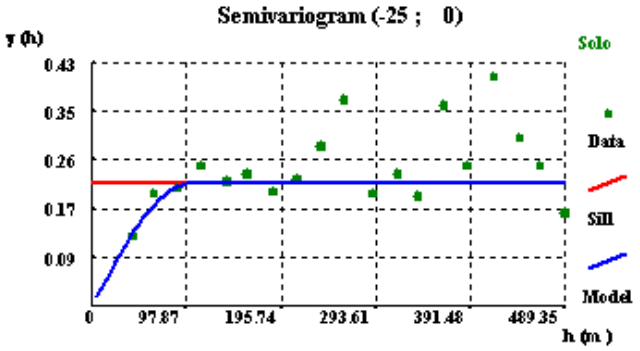


Figura 4.202 – Cenário 2 – Variograma - I_{RCIS}

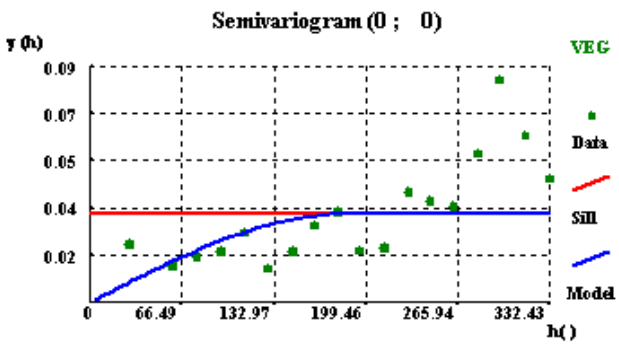


Figura 4.203 – Cenário 2 – Variograma I_{RCIV}

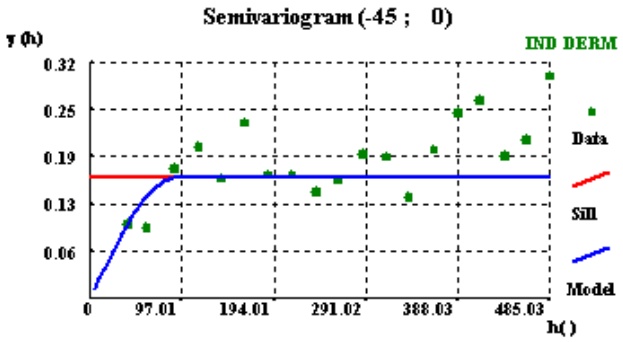


Figura.4.204 – Cenário 2 – Variograma I_{RCCD}

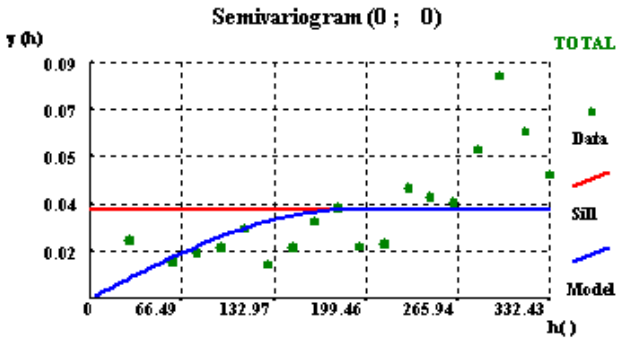


Figura.4.205 – Cenário 2 – Variograma I_{RCT}

Os respectivos parâmetros de ajustamento dos modelos dos variogramas, utilizados para a estimação morfológica das áreas de risco apresentam-se no Quadro 4.31.

Quadro 4.31 – Parâmetros dos variogramas – Cenário 2

Via exposição	Modelo	Direcção	Amplitude (m)	Efeito Pepita (C0)	Variância (C0+C1)
Ingestão de Solo (I_{RCIS})	Esférico	-25[1]	100	0	0.218
Ingestão de Vegetais (I_{RCIV})	Esférico	Omni-direccional	185	0	0.033
Contacto Dérmico (I_{RCCD})	Esférico	-45[1]	90	0	0.162
Cancerígeno Total (IRC_T)	Esférico	Omni-direccional	185	0	0.033

1 - Na krigagem assumiu-se o variograma como sendo omni-direccional visto que não foi encontrada estrutura da variável para qualquer outra direcção espacial.

Os mapas morfológicos estimados de risco cancerígeno para os vários factores de exposição apresentam-se nas figuras 4.206 a 4.209.

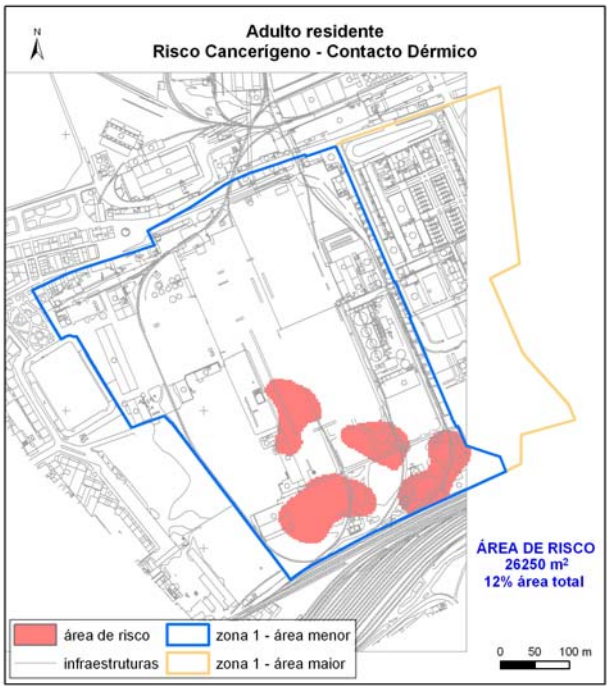


Figura.4.206 – Cenário 2 – Risco Cancerígeno por Contacto Dérmico

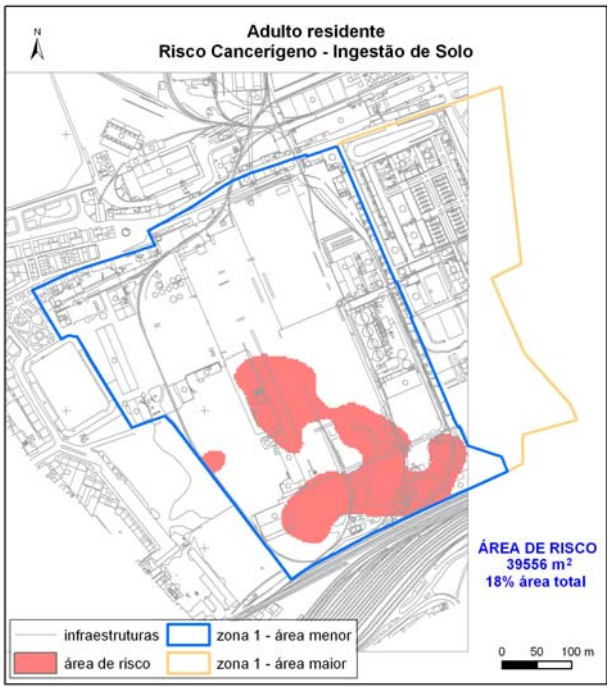


Figura.4.207 – Cenário 2 – Risco Cancerígeno por Ingestão de Solo

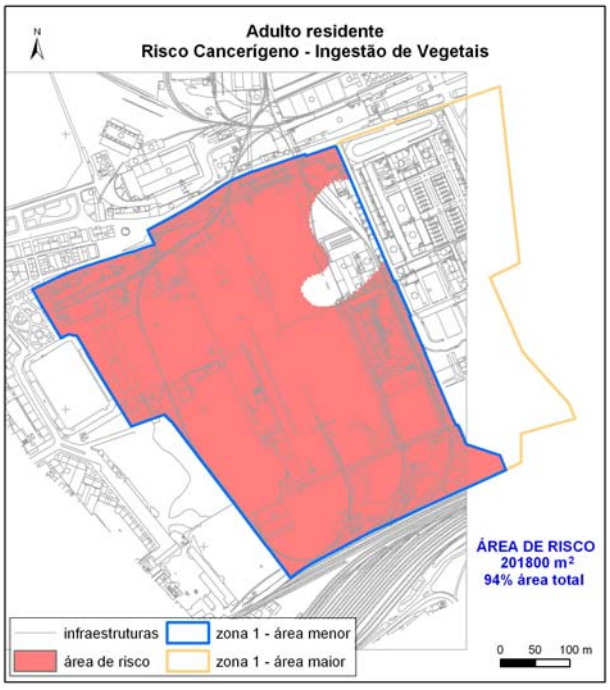


Figura 4.208 – Cenário 2 – Risco Cancerígeno por Ingestão de Vegetais

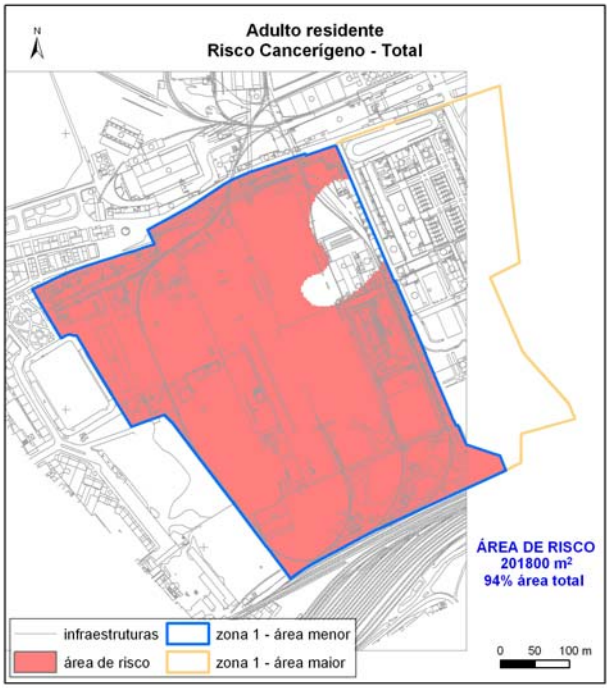


Figura.4.209 – Cenário 2 – Risco Cancerígeno Total

Cenário 3 – Zonamento das áreas de risco cancerígeno

Para este cenário (Comercial/Industrial) o factor de exposição *Ingestão de Vegetais* não é considerado. Assim, as restantes variáveis de risco foram transformadas em variáveis indicatriz (figuras 4.210, 4.212 e 4.214) e calculados os respectivos variogramas experimentais (figuras 4.211, 4.213 e 4.215).

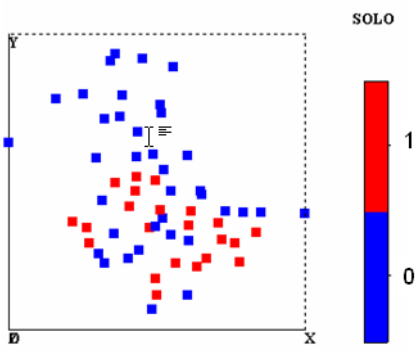


Figura 4.210 – Cenário 3 – I_{RCIS}

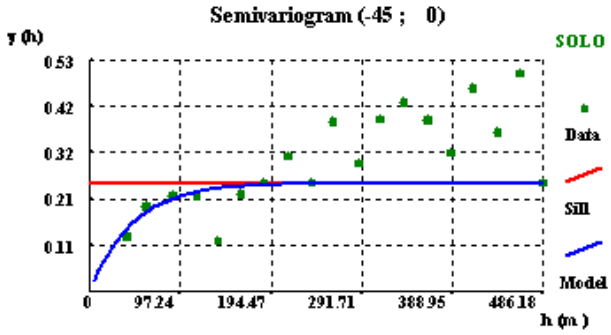


Figura 4.211 – Cenário 3 – Variograma I_{RCIS}

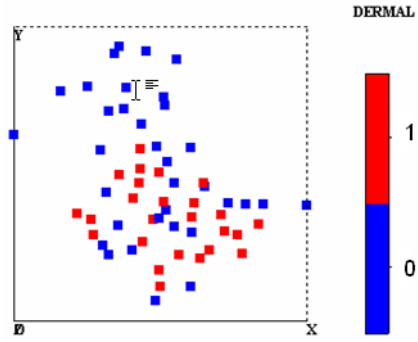


Figura 4.212 – Cenário 3 – I_{RCCD}

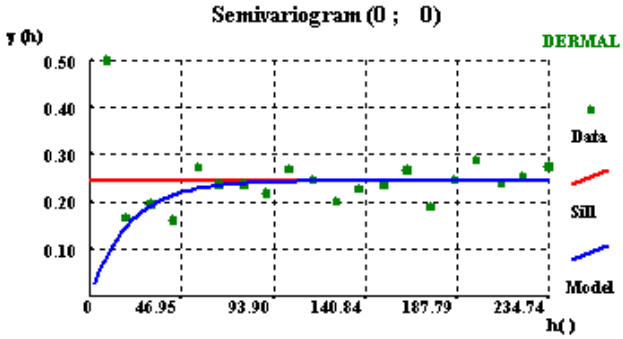


Figura 4.213 – Cenário 3 – Variograma I_{RCCD}

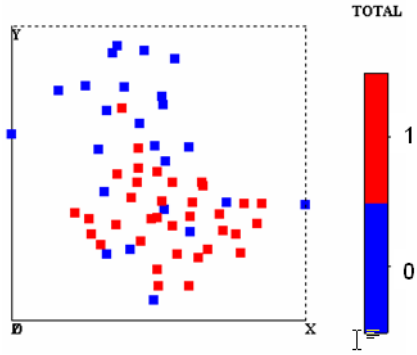


Figura 4.214 – Cenário 3 – I_{RCT}

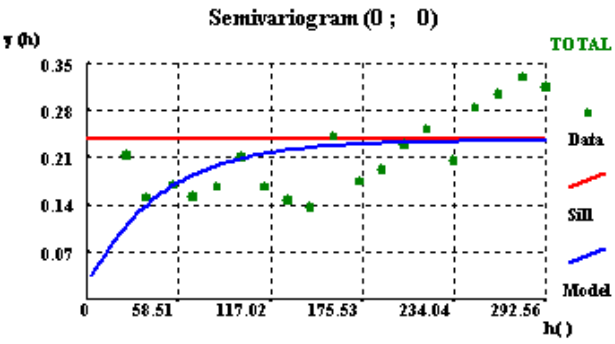


Figura 4.215 – Cenário 3 – Variograma I_{RCT}

Os parâmetros de ajustamento dos respectivos variogramas apresentam-se no Quadro 4.32.

Quadro 4.32 – Parâmetros dos variogramas – Cenário 3

Via exposição	Modelo	Direcção	Amplitude (m)	Efeito Pepita (C0)	Variância (C0+C1)
Ingestão de Solo (I_{RCIS})	Exponencial	-45[1]	135	0.076	0.248
Contacto Dérmico (I_{RCCD})	Exponencial	Omni-direccional	110	0	0.212
Cancerígeno Total (I_{RCT})	Exponencial	Omni-direccional	131	0.02	0.241

1 - Na krigagem assumiu-se o variograma como sendo omni-direccional visto que não foi encontrada estrutura da variável para qualquer outra direcção espacial.

Os mapas morfológicos de risco cancerígeno estimados com base nos parâmetros dos modelos dos variogramas ajustados apresentam-se nas figuras 4.216 a 4.218.

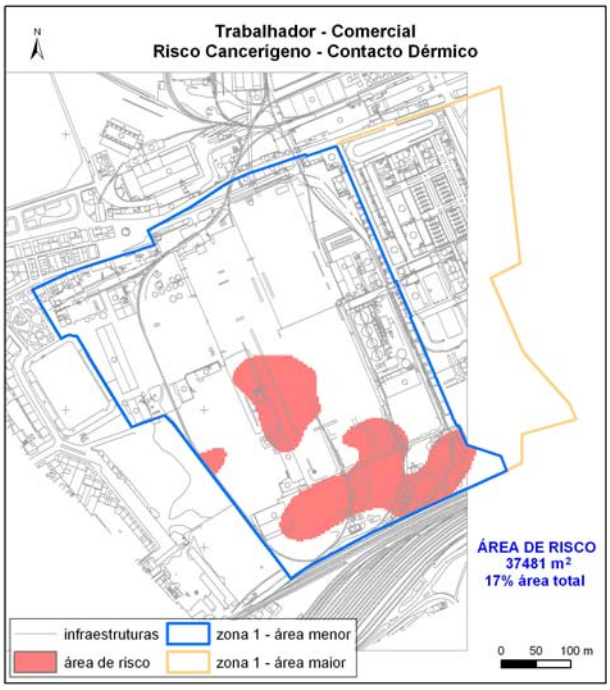


Figura 4.216 – Cenário 3 – Risco Cancerígeno por Contacto Dérmico

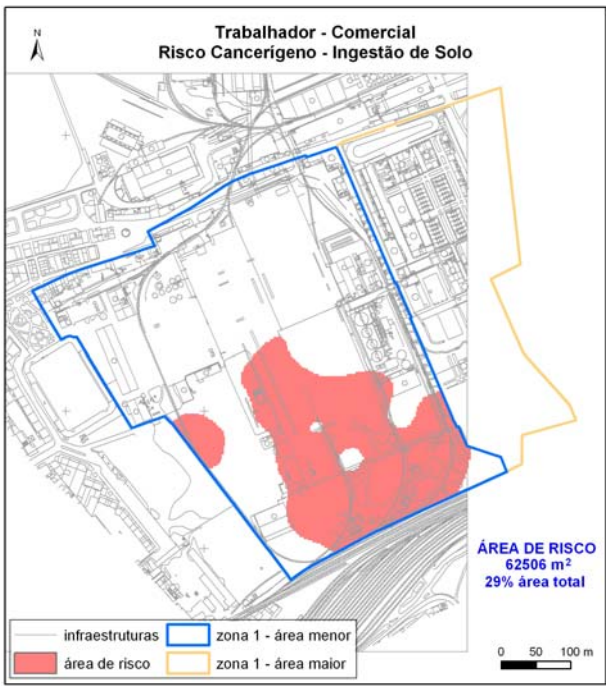


Figura 4.217 – Cenário 3 – Risco Cancerígeno por Ingestão de Solo

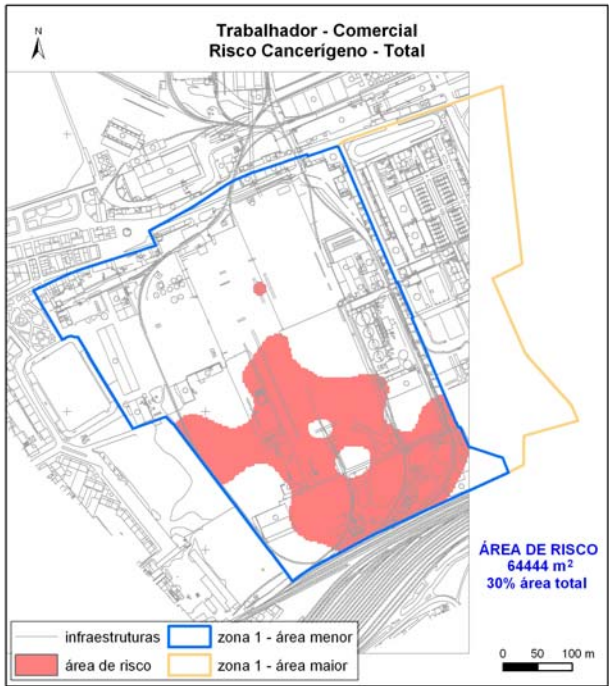


Figura 4.218 – Cenário 3 – Risco Cancerígeno Total

Cenário 4 – Zonamento das áreas de risco cancerígeno

Tal como no caso anterior, também para o cenário Trabalhador/Construtor não se considera o factor de exposição *Ingestão de Vegetais*. De igual forma foram calculadas as variáveis indicatriz (figuras 4.219, 4.221, 4.223), calculados os variogramas experimentais (figuras 4.220, 4.222 e 4.224) e estimados os mapas morfológicos de risco cancerígeno (figuras 4.225 a 4.227) com base nos parâmetros dos modelos ajustados para os respectivos variogramas (Quadro 4.33).

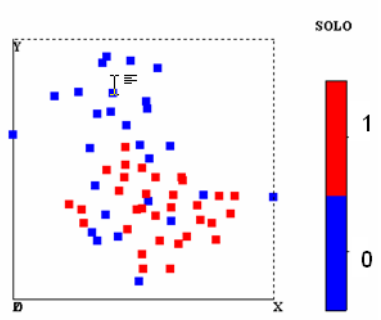


Figura 4.219 – Cenário 4 – I_{RCIS}

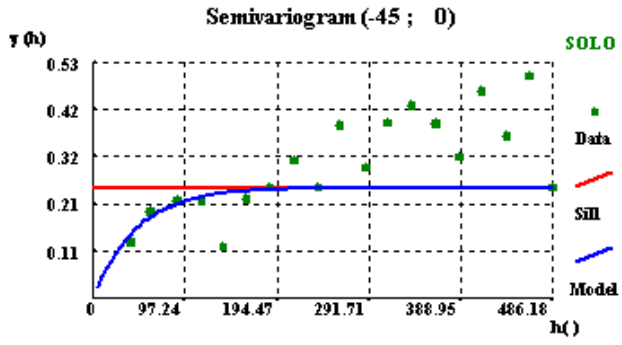


Figura 4.220 – Cenário 4 –Variograma I_{RCIS}

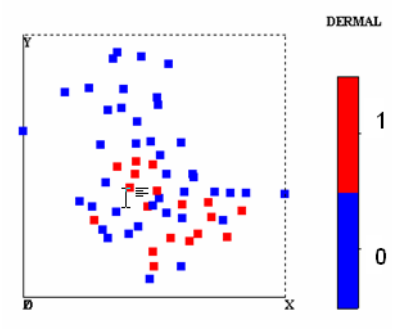


Figura 4.221 – Cenário 4 –I_{RCCD}

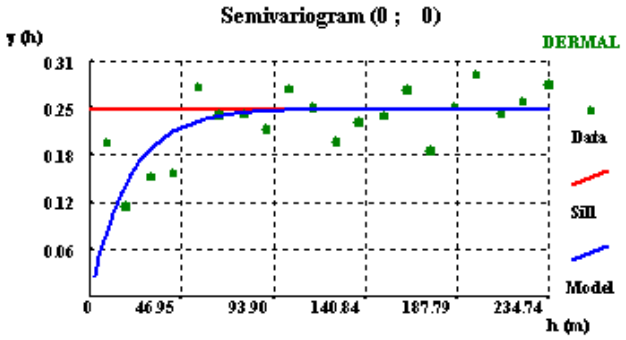


Figura 4.222 – Cenário 4 – Variograma I_{RCCD}

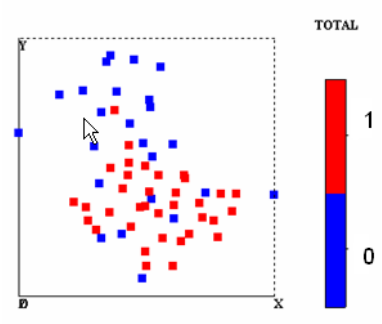


Figura 4.223 – Cenário 4 – I_{RCT}

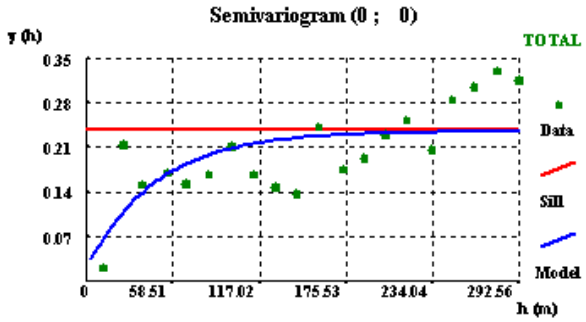


Figura 4.224 – Cenário 4 – Variograma - I_{RCT}

Quadro 4.33 – Parâmetros dos variogramas – Cenário 4

Via exposição	Modelo	Direcção	Amplitude (m)	Efeito Pepita (C0)	Variância (C0+C1)
Ingestão de solo (I_{RIS})	Exponencial	-45[1]	170	0.063	0.234
Contacto Dérmico (I_{RCCD})	Exponencial	Omni-direccional	60	0	0.224
Cancerígeno Total (I_{RCT})	Exponencial	Omni-direccional	140	0	0.238

1 - Na krigagem assumiu-se o variograma como sendo omni-direccional visto que não foi encontrada estrutura da variável para qualquer outra direcção espacial.

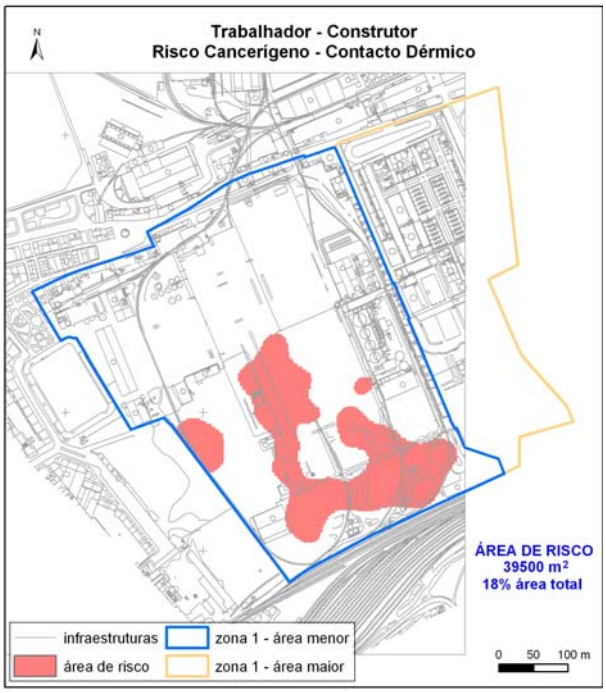


Figura 4.225 – Cenário 4 – Risco Cancerígeno Contacto Dérmico

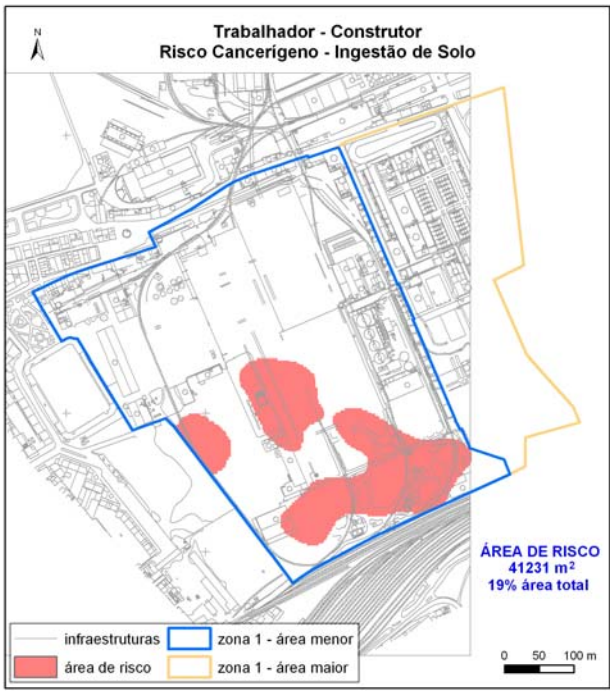


Figura 4.226 – Cenário 4 – Risco Cancerígeno por Ingestão de Solo

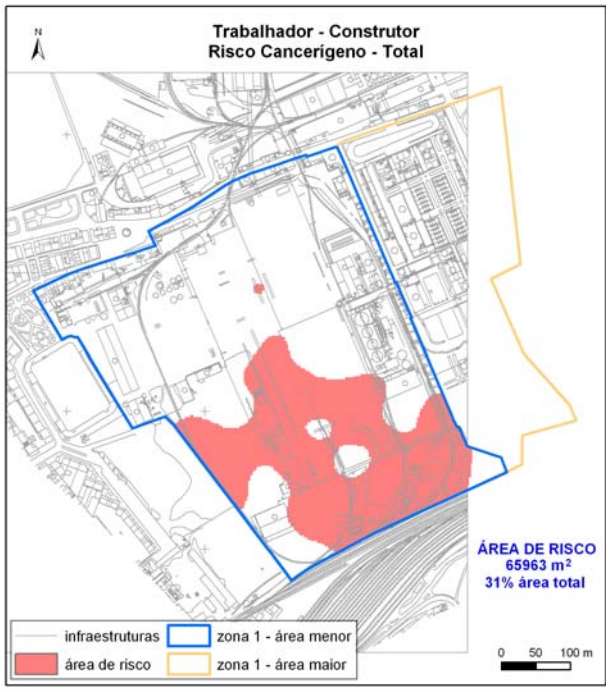


Figura 4.227 – Cenário 4 – Risco Cancerígeno Total

Na Quadro 4.34 apresenta-se, relativamente à área total do estudo, a percentagem das áreas de

risco cancerígeno estimadas, provocado por concentrações de arsénio no solo acima de 20mg/kg, relativamente aos receptores: (i) Criança Residente, (ii) Adulto Residente; (iii) Trabalhador/Comercial e; (iv) Trabalhador/Construção.

Quadro 4.34 – Áreas estimadas de risco cancerígeno por As

Percentagem de área estimadas para risco cancerígeno por contaminação de As					
Receptor	**Contacto dérmico (%)**	**Ingestão solo (%)**	**Ingestão vegetais (%)**	**Risco total (%)**	**Área estudo (ha)**
Criança	23	93	94	99	20
Adulto	12	18	94	94	
Comercial	17	29	NA	30	
Construção	18	19	NA	31	

NA – Não aplicável

Da sua análise pode concluir-se que:

- No que respeita à exposição por contacto dérmico, as áreas com risco cancerígeno são relativamente semelhantes para qualquer dos receptores considerados (variando entre 12 e 23%), sendo o receptor "criança" sujeito a maior risco, com uma área praticamente dupla da do "adulto".

- Relativamente à ingestão de solo sobressai a área de risco de 93% correspondente ao receptor "criança", sendo as áreas correspondentes aos restantes consideravelmente menores (entre 18 e 29%).

- A ingestão de vegetais apresenta uma área de risco idêntica para os receptores "adulto" e "criança", quase a totalidade da área em estudo (94%), podendo concluir-se que não deve ser permitido o cultivo de vegetais para consumo (humano ou animal). Este meio de exposição não é aplicável relativamente aos trabalhadores (comercial e construção).

- Em termos de risco total para residentes pode concluir-se que praticamente toda a área deve ser sujeita algum tipo de intervenção em termos de remediação dos solos ou restrição de uso; os trabalhadores estão apenas sujeitos a risco em cerca de 1/3 da área.

No Quadro 4.35 apresenta-se a contribuição, em termos percentuais, dos vários factores de exposição (ingestão de solo, contacto dérmico e ingestão de vegetais) relativamente ao Risco Cancerígeno Total estimado e à Perigosidade.

Quadro 4.35 – Contribuição dos factores de exposição no risco total estimado

Vias de exposição	Criança Residente	Adulto Residente	Trabalhador Comercial	Trabalhador Construção
Risco Cancerígeno (%) - (As)				
Ingestão de solo	34.0	3.4	76.8	45.8
Contacto dérmico	2.0	1.0	23.2	54.2
Ingestão de Vegetais	64.0	95.6	NA	NA
Perigosidade (%) - (As + Cu + Pb)				
Ingestão de solo	33.8	3.4	77.9	47.7
Contacto dérmico	1.9	0.9	22.1	52.3
Ingestão de Vegetais	64.3	95.7	NA	NA

NA – Não aplicável

Relativamente ao *risco cancerígeno total* pode concluir-se que:

- No que respeita aos receptores residentes, o risco decorrente da ingestão de vegetais é muito superior ao risco cancerígeno provocado pela ingestão de solo: na criança cerca de duas vezes mais elevado e no adulto cerca de 30 vezes superior. Tanto num caso como no outro, o risco de contacto dérmico é bastante reduzido, comparado com o dos restantes meios de exposição (2% no caso da criança residente e 1% no caso de um adulto). Concluir-se-á então que, na hipótese de se "anular" o risco por ingestão de vegetais (através de mera medida restritiva de uso), o risco cancerígeno da área em estudo é drasticamente reduzido, passando, no caso da criança para 36% do risco cancerígeno total (redução de cerca de 2/3 do total) e no caso do adulto, para cerca de 5% do risco total estimado.

- Considerando os restantes receptores ("trabalhador comercial" e "trabalhador da construção" (e tendo em conta que, em ambos, não se aplica a exposição por ingestão de vegetais), verifica-se que, o primeiro tem um risco de ingestão de solo muito superior ao risco por contacto dérmico enquanto que, para o segundo, os riscos para os 2 meios de exposição são semelhantes, o que pode ser interpretado, por um lado, como consequência de uma manipulação directa dos materiais por parte do trabalhador da construção, enquanto que o trabalhador comercial, com menor probabilidade de contacto directo com o solo, verá aumentada a probabilidade relativa de ingestão de solo, por exemplo, através das partículas transportadas no ar, sem que para o efeito se encontre protegido com máscara, como será o caso do trabalhador da construção.

Relativamente à *perigosidade* - verifica-se que os valores da contribuição dos factores de exposição são muito semelhantes aos do risco cancerígeno total pelo que permanecem válidas as considerações anteriores.

4.3.3.Modelo de análise de risco

A avaliação da exposição para cada um dos receptores e a determinação dos índices de risco cancerígeno e de perigosidade (ou risco não cancerígeno) provocado pelas substâncias existentes, permitiu o zonamento da área em termos de risco para a saúde humana de forma a estabelecer as bases para o *Plano de Descontaminação*. Na figura 4.228 apresenta-se, de forma esquemática, o modelo de risco da área industrial, onde já estão patentes os cenários de exposição do alvo, face ao tipo de fonte e trajecto considerados.

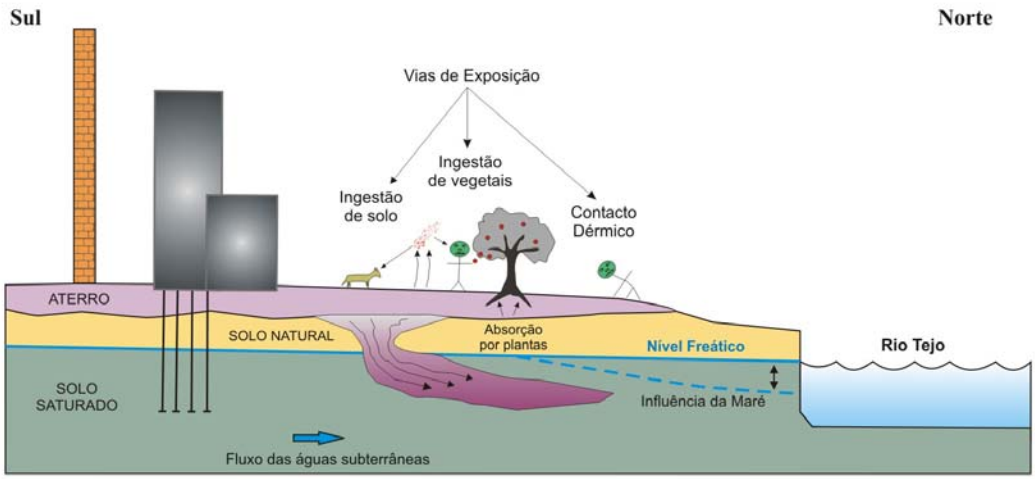


Figura 4.228 – Modelo esquemático de contaminação (Modelo de contaminação 3)

4.4. *Plano de descontaminação dos terrenos*

Na sequência dos resultados obtidos na fase de investigação detalhada e na avaliação do risco, foi possível:

- o zonamento espacial das áreas onde a elevada concentração dos elementos químicos existentes, em particular o arsénio, excediam os valores de referência considerados (uso residencial e comercial/industrial);
- a identificação das medidas de remediação mais adequadas ao tratamento do arsénio dos terrenos contaminados, de forma a orientar a sua ocupação futura,
- a minimização dos riscos ambientais e custos de operacionalidade das medidas a implementar, tendo por base os valores estimados da quantidade de materiais (resíduos, solo e águas) para remediação.

Por outro lado, com a definição da ocupação futura dos terrenos da zona industrial no âmbito do MASTERPLAN (QUIMIPARQUE, 2005; IDF, 2004), a aplicação das tecnologias de remediação poderão ser objectivadas em termos zonais, nomeadamente a partir do conhecimento da distribuição e da tipologia dos empreendimentos residenciais e comerciais a instalar, de forma a optimizar a eficácia do tratamento, o tempo e custos de operação, em conformidade com a garantia de redução de riscos e mérito ambiental a atingir com os trabalhos de descontaminação.

4.4.1.Integração com o plano de ocupação do MASTERPLAN

O zonamento conseguido com a avaliação da contaminação dos solos e a subsequente avaliação do risco permitiu distinguir dentro da Zona industrial duas subzonas: a subzona Norte, escassamente contaminada, e a subzona Sul, severamente contaminada. Logo, a primeira medida a considerar consiste em influenciar a repartição do uso do território, procurando que no projecto de ocupação se privilegie o uso residencial, mais exigente, na subzona Norte, onde a análise de risco apresentou índices menos gravosos para os receptores mais sensíveis.

O plano de ocupação futura, proposto pelo MASTERPLAN (QUIMIPARQUE, 2005; IDF, 2004), respeita genericamente as recomendações feitas na medida em que a maior parte dos edifícios destinados a habitação se concentram, principalmente na subzona Norte, estando

previstos no entanto, alguns edifícios de habitação para a zona central da área, onde foram detectados valores de As que excedem os índices de risco cancerígeno e perigosodade para a saúde para os cenários considerados (criança. adulto, trabalhador comercial e trabalhador construtor). A titulo exemplificativo apresenta-se, na figura 4.229, o mapa da proposta de ocupação dos terrenos sobreposto com as áreas de risco cancerígeno estimadas para o cenário 2 (adulto) caso ocorra contacto dérmico com o solo, durante um período de 70 anos e uma frequência de exposição de 40 dias por ano, tal como descrito no subcapítulo 4.3.2. (Tabela 4.8).

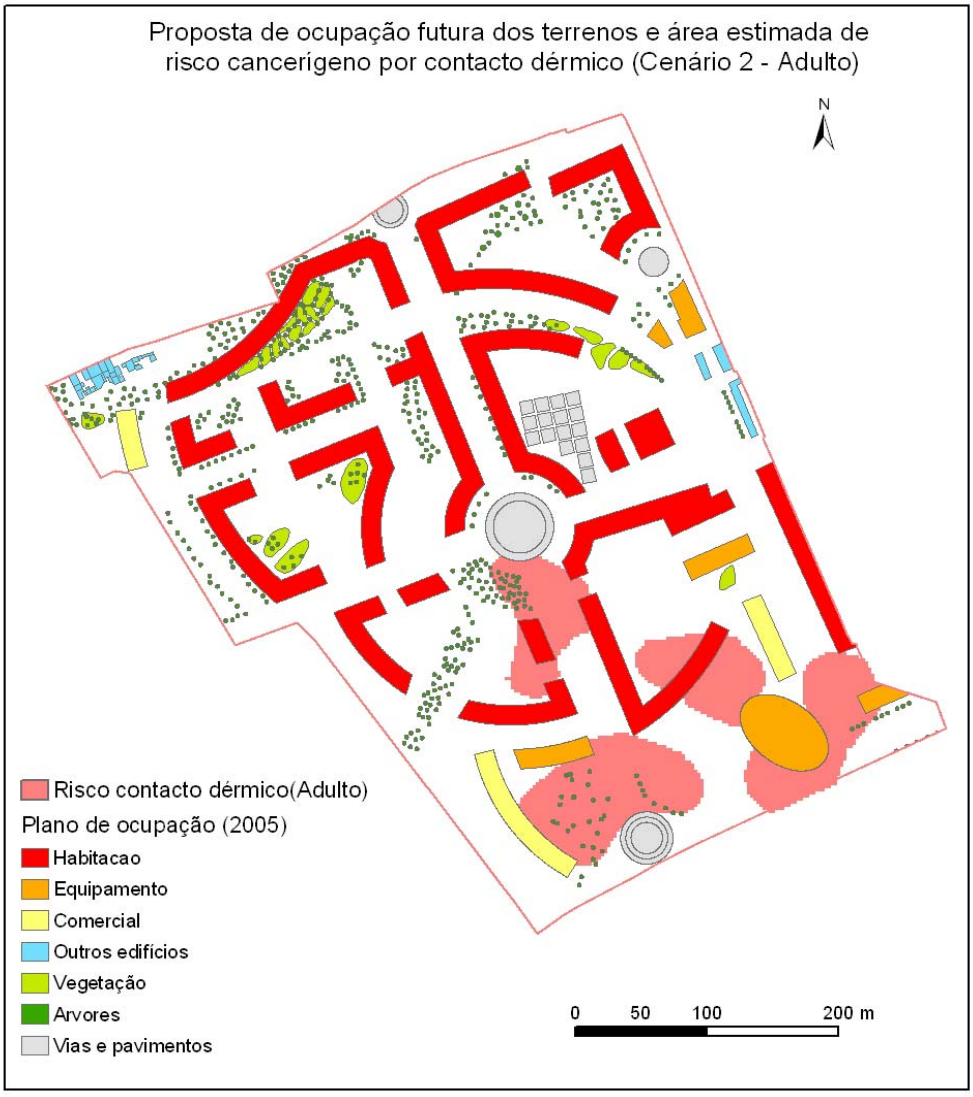


Figura 4.229 – Ocupação dos terrenos e risco cancerígeno por contacto dérmico (cenário 2)

Observa-se também que, a maior parte da área contaminada corresponde à zona com menor índice de construção (Figura 4.229).

4.4.2.Selecção das tecnologias

Tal como já foi referido anteriormente, o arsénio, apresenta-se como sendo o único contaminante com presença generalizada nos solos da zona em estudo e, simultaneamente, o elemento identificado como principal responsável pelos níveis de risco cancerígeno. Assim sendo, e face à consequente necessidade de remediação dos terrenos da área industrial, o plano de descontaminação deverá basear-se na aplicação de tecnologias que sejam especialmente adequadas à remoção daquele contaminante, face às características do meio de ocorrência. Neste contexto apresenta-se, na Tabela 4.10, uma listagem das técnicas utilizadas para o tratamento do arsénio nos vários meios a considerar (solos, resíduos e águas), segundo a USEPA (2002).

No ANEXO D, faz-se uma descrição, mais detalhada, das tecnologias mencionadas, focando modos de operacionalidade, vantagens/condicionalismos e, para alguns casos, factores e custos de operacionalidade, tendo por fontes principais os documentos "Arsenic Treatment Technologies for Soil, Waste and Water", (USEPA, 2002), "Remediation of contaminated land technology implementation in Europe" (CLARINET, 2002c), e outros (LECOMTE, 1999; COSTA *et al*, 2002-2005a)

Tabela 4.10 – Técnicas utilizadas para o tratamento do arsénio (*in* USEPA, 2002)

Tecnologia	Solos (a)	Resíduos (b)	Águas		
			Águas subterrâneas e superficiais (c)	Água potável	Águas residuais (d)
Solidificação/ estabilização	•	•	•		
Vitrificação	•	•	•		
Lavagem de solo/ extracção ácida	•				
Tratamento pirometalúrgico	•	•	•		
Lixiviação forçada	•				
Precipitação/ Co-precipitação			•	•	•
Filtração por membranas			•	•	•
Adsorpção			•	•	•
Troca iónica			•	•	•
Barreiras reactivas permeáveis			•		
Electrocinética	•	•	•	•	
fitorremediação	•		•		•
Tratamento biológico			•		•

a) inclui solo, lamas, sedimentos
b) inclui resíduos não perigosos e perigosos produzidos pela indústria
c) inclui drenagem de minas
d) inclui águas residuais da indústria perigosas e não perigosas e lixiviados

4.4.3.Linhas de acção para a descontaminação da Zona 1

Com base nas tecnologias disponíveis para o tratamento do arsénio e no conhecimento das características físicas do meio, grau de contaminação e volume de materiais contaminados (resíduos e solos) foi possível definir as linhas de acção para a descontaminação da área industrial.

Para a selecção das melhores tecnologias disponíveis foi elaborado um sistema de suporte à decisão (SSD), que teve por objectivo geral a avaliação qualitativa do mérito ambiental das acções de remediação, dos custos de operacionalidade e tempo, e que se apresenta no Quadro 4.36, tendo como pressuposto que as diferentes tecnologias asseguram idêntica garantia de redução de risco.

Quadro 4.36 – SSD para a remediação dos materiais da Zona 1

Tecnologia	Mérito ambiental	Operacionalidade	Custos	Tempo de tratamento	Pontuação	*Ranking*
Solidificação/ estabilização	(+)	(++)	(+)	(++)	6	5º
Vitrificação	(+)	(+)	(+)	(+++)	6	5º
Lavagem de solo/ extracção ácida	(++)	(++)	(++)	(+++)	9	2º
Tratamento pirometalúrgico	(++)	(+)	(+)	(+++)	7	4º
Lixiviação forçada	(++)	(++)	(+)	(++)	7	4º
Electrocinética	(+++)	(++)	(+)	(+++)	9	2º
Fitorremediação	(+++)	(+++)	(+++)	(+)	10	1º
Tratamento biológico	(++)	(++)	(+++)	(+)	8	3º
Escavação e confinamento *on-site*	(+)	(+++)	(++)	(+++)	9	2º

(+) menos favorável e (+++) mais favorável

Com base no SSD apresentado e face à extensão e magnitude da contaminação e características físicas do solo (textura, % de argila, % matéria orgânica, ...), apontam-se, como tecnologias potenciais a aplicar na descontaminação dos terrenos da Zona industrial, as seguintes tecnologias de remediação:

- Fitorremediação;
- Lavagem de solos e/ou processos electrocinéticos;
- Escavação e remoção.

A avaliação dos custos de remediação implica o cálculo dos volumes de material a tratar, designadamente:

a) resíduos

a.1.resíduos não inertes (resíduos de pirites) – escavação e remoção

i. confinamento em estrutura a construir nas imediações do terreno;

a.2.resíduos inertes (resíduos de demolição RCD) – valorização para enchimento em obra

b) Solos contaminados

b.1) horizontes de solo "severamente contaminado" - remoção por escavação dos materiais e horizontes do solo mais contaminados, com vista a:

i. confinamento em estrutura a construir nas imediações do terreno, ou;

ii.tratamento *ex situ on-site* (exemplo, unidade de lavagem de solo ou unidade electrocinética, na zona industrial).

b.2) horizontes de solo "moderadamente contaminado" - fitorremediação, num período de 3 anos (equivalente ao tempo de vida da espécie vegetal ou equivalente ao tempo útil disponível para o inicio previsto da obra (4 anos);

Na figura 4.230 apresenta-se a ocupação do terrenos prevista pelo MASTERPLAN (IDF *in* MASTERPLAN, 2005) e o zonamento dos resíduos para escavação (não inertes) e reciclagem (inertes).



Figura 4.230 – Ocupação dos terrenos e tipologia do aterro para escavação

Por motivos de protecção da saúde pública e do ambiente preconiza-se que a generalidade dos resíduos industriais não inertes (resíduos de pirite) presentes em toda a Zona 1 (cerca de 53.8% do volume total de resíduos, incluindo mistura com inertes contaminados) (vide figura 4.229), deva ser removida através de escavação. Quanto aos restantes cerca de 46.2% de resíduos inertes, considera-se que os mesmos possam ser reciclados *in situ* na construção, designadamente em terraplanagens.

4.4.3.1. Avaliação das medidas de remediação para solos

Numa perspectiva de redução dos custos ambientais da remediação e, simultaneamente, de possibilitar o uso futuro do solo em condições ambientais favoráveis, adoptou-se, como hipótese a privilegiar para a remediação dos solo, a tecnologia da fitorremediação, por apresentar, relativamente às restantes medidas, expostas no SSD e no ANEXO D, elevados benefícios em termos de custos e de operacionalidade, mérito ambiental, benefícios sociais e económicos e, também a acrescentar, benefícios paisagísticos.

Metodologia de avaliação da capacidade dos terrenos para fitorremediação

Fitorremediação do arsénio com espécies "hiperacumuladoras"

A fitoremediação pode ser uma tecnologia de remediação de solos contaminados com arsénio com interessante *ratio* custo-benefício e ecologicamente mais adequada quando comparada com outras como a lixiviação do solo, estabilização ou electrocinética. O conceito baseia-se na remoção do arsénio usando os designados "hiperacumuladores". Mais de 400 espécies vegetais hiperacumuladoras estão referenciados na bibliografia mas nenhuma parece obter resultados tão interessantes como a *Pteris vittata* L. f. vittata (MA *et al*., 2001; CHEN *et al*., 2002; WANG *et al*., 2002). As pteridófitas são vegetais conhecidos como samambaias e plantas afins, estando distribuídas em 32 famílias com cerca de 250 géneros e aproximadamente 10.000 espécies em florestas de todo o mundo. Na figura 4.231 apresenta-se, a titulo ilustrativo, o aspecto de uma planta *Pteris vittata.*



Figura 4.231 – Aspecto da Pteris vittata

Comparativamente a outras espécies, esta planta apresenta uma elevada tolerância ao arsénio, podendo crescer em solos com 50 a 4.300mg/kg de As. Segundo BATISTA (KABATA-

PENDIAS *et al in* BATISTA, 2003), o limite de toxicidade por arsénio, para as plantas é, em geral, de 2mg/kg. O mesmo autor refere ainda, a acumulação de teores máximos de As de cerca de 50mg/kg observados na parte aérea de estevas (*Cistus ladanifer* L.), que ocorrem em solos com concentrações máximas de As de cerca de 300mg/kg, nas imediações de uma mina de sulfuretos polimetálicos. A ocorrência da *Pteris vittata* foi reportada em escombreiras de minas com 23.400mg/kg de As. Os coeficientes de bioacumulação desta espécie, em solos com menos de 1.000mg/kg, variam entre 7 e 80 podendo acumular mais de 10.000 vezes o conteúdo de arsénio em plantas vulgares. A acumulação faz-se principalmente nas folhas e é muito menor nas raízes (o que significa que tem uma maior potencial para fitoextracção do que para fitoacumulação).

A distribuição de *Pteris vittata* é mais vasta nas regiões tropicais e subtropicais mas pode também ser encontrada na Europa. Tolera temperaturas até 4-5ºC e apresenta melhores índices de crescimento em solos calcários do que em solos siliciosos.

Estimação das áreas de terreno para fitorremediação

Com o propósito de estabelecer o plano de remediação da área em apreço, foi realizada consulta a uma empresa da especialidade, (*Edenspace systems corporation* (2001-2004)), que indicou, face às características do local, a necessidade de efectuar plantações de *Pteris vittata* com densidades variando entre 5 e 10 espécimes por m^2, com uma capacidade média anual de fitoextracção de cerca de 54mg/kg, uma profundidade média de actuação de 50cm a 1m e tempo médio de vida das plantas de 2-3 anos, após o qual deverão ser substituídas.

Com base na informação adquirida, referem-se alguns dos aspectos mais relevantes, considerados para o cálculo das áreas e volumes de solos passíveis de tratamento por fitorremediação, nomeadamente:

- capacidade média anual de fitoextracção, face às características edafo-climáticas da região (cerca de 54mg/kg),
- profundidade de actuação das plantas (até 50cm a 1m)

A metodologia utilizada para a estimação dos horizontes de solo contaminado passíveis de tratamento por fitorremediação é descrita pela seguinte sequência de operações:

1. cálculo de "cenários" anuais para a capacidade de fitoextracção de arsénio dos solos, para o horizonte A (mais superficial) e horizontes B e C, conjuntamente;

2. análise e selecção do cenário de fitoextracção mais adequado à execução da obra (3 anos);

3. estimação geoestatística da morfologia das áreas que apresentam mérito ambiental, após 3 anos de fitorremediação, por horizontes (horizonte A e horizonte B+C);

4. estimativa do volume de solos não passíveis de tratamento por fitorremediação em "tempo útil" – solos com "contaminação severa".

Cenários temporais para a fitoextracção de As

Considerou-se que a capacidade média anual de fitoextracção de arsénio dos solos é de 54mg/kg, o que significa que, ao fim de 3 anos, a capacidade de fitoextracção de As do solo é de cerca de 162mg/kg. No gráfico da figura 4.232 apresenta-se a eficácia de tratamento de solos por fitorremediação em termos de % de locais tratados, com base em 27 amostras de solos do nível A dos terrenos e em 48 amostras dos níveis B+C (*in* WEBER/QUIMIPARQUE, 2004c).

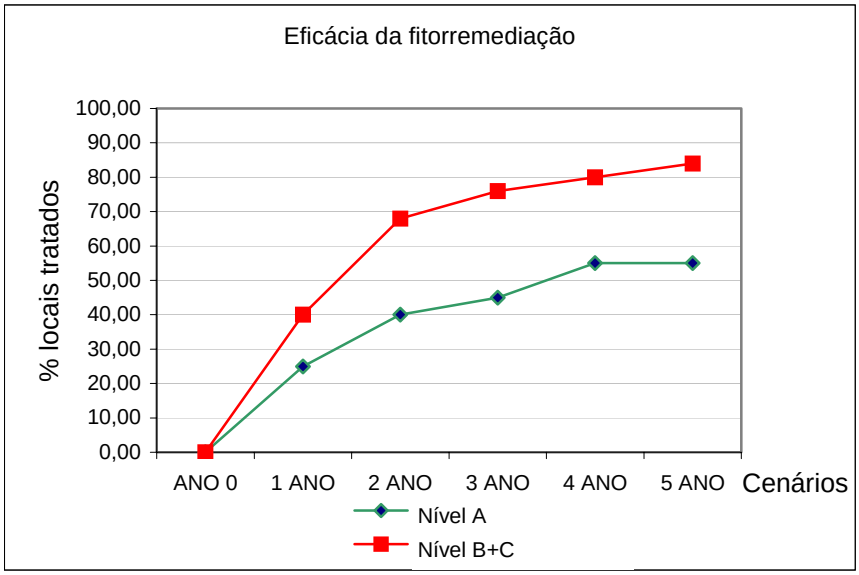


Figura 4.232 – Comparação temporal da eficácia do tratamento dos solos da zona 1 por fitorremediação (cenário a 5 anos)

Pela análise do gráfico da figura 4.231 conclui-se o seguinte: a aplicação desta tecnologia de

tratamento é recomendada nas áreas onde os teores de As sejam inferiores a 162mg/kg (54mg/kg/ano x 3 anos) e para um período aproximado de 3/4 anos. Com efeito verifica-se que, nos primeiros 3 anos observa-se um crescimento acentuado do número de locais tratados, tendência que se atenua fortemente a partir do 4º ano de tratamento. Nas restantes áreas contaminadas, onde o teor em As dos solos é superior a 162mg/kg deverá optar-se por outros métodos que, embora mais onerosos, apresentem resultados mais eficientes a curto prazo.

Nível A - Estimação da mancha de solos severamente contaminados

Consideraram-se "solos severamente contaminados" aqueles que, após 3 anos de fitorremediação, apresentam teores de As acima do valor de referência para uso residencial. Estes solos correspondem a solos com teores de As superiores ou iguais a 162mg/kg (equivalente à fitoextracção do As para o período de 3 anos de fitorremediação).

Para a estimação das áreas de solo "severamente" contaminadas, cada uma das 34 amostras correspondentes ao horizonte A que apresenta teores de As superiores ou iguais a 162mg/kg foi transformada em variável indicatriz e calculado o variograma omni-direccional, que se apresenta na figura 4.233. No Quadro 4.37 apresentam-se os parâmetros de ajustamento do variograma experimental, a utilizar para a estimação das áreas de solos "severamente contaminado".

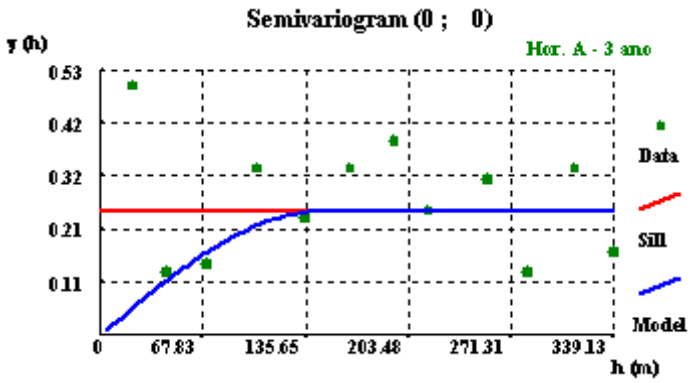


Figura 4.233 – Variogramas – Nível A – 3 anos

Quadro 4.37 – Parâmetros dos variogramas – Nível A – 3 anos

Variável	Modelo	Direcção	Amplitude (m)	Efeito Pepita (C0)	Variância (C0+C1)
Nível A	Esférico	Omni-direccional	145	0	0.247

Na figura 4.234 apresenta-se o mapa estimado da mancha de solos "severamente contaminado", no Nível A do terreno. Estes solos correspondem a uma área de cerca de 11.7% da área de estudo e a um volume pouco superior a cerca de 8.8% do volume total de solos existente na área.



Figura 4.234 – Nível A - ocupação dos terrenos e estimação da contaminação "severa" (As>=162mg/kg)

Tal como para os materiais de aterro não inertes, os solos "severamente contaminados" poderão ser escavados e levados a confinamento ou sujeitos a tratamento adequado, *ex-situ*, *on-site*, tal como a lavagem de solos e/ou por processos electrocinéticos.

Níveis B+C – solos severamente contaminados

Tal como realizado para o horizonte A, as 47 amostras correspondentes ao níveis B+C foram transformadas em variável indicatriz, para teores de As superiores a 162mg/kg e realizada a estimação, por krigagem da indicatriz, das manchas de solos "severamente contaminados".

O variograma experimental calculado apresenta-se na figura 4.235 e os respectivos parâmetros para krigagem no Quadro 4.38.

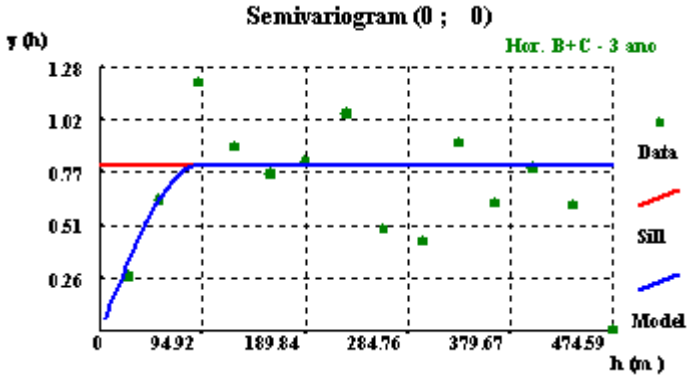


Figura 4.235 – Variogramas – Níveis B+C – 3 anos

Quadro 4.38 – Parâmetros dos variogramas – Níveis B+C – 3 anos

Variável	Modelo	Direcção	Amplitude (m)	Efeito Pepita (C0)	Variância (C0+C1)
Horizonte A	Esférico	Omni-direccional	90	0	0.803

Na figura 4.236 apresenta-se o mapas estimado da extensão da mancha de solo "severamente contaminado", onde não se justifica, em tempo útil (considerado 3 anos), o tratamento por fitorremediação *in situ* – isto é, que apresentam um teor em As superior a 162mg/kg.

Correspondem a uma área de cerca de 5.9% da extensão da área total em estudo e a um volume pouco superior a cerca de 5.7 % do volume total de solo.



Figura 4.236 – Níveis B+C - ocupação dos terrenos e estimação da contaminação "severa" (As>=162mg/kg)

Tal como os solos do nível A, deverão ser escavados e/ou levados a confinamento ou sujeitos a tratamento adequado.

Condicionalismos de operacionalidade para remoção dos solos nos níveis B+C

Para aceder aos solos contaminados nos horizontes subjacentes do terreno poderá ser necessária a intervenção nos níveis superiores, mesmo quando não contaminados, de forma a ultrapassar os condicionalismos de operacionalidade para os horizontes inferiores, tal como se ilustra na figura 4.237.

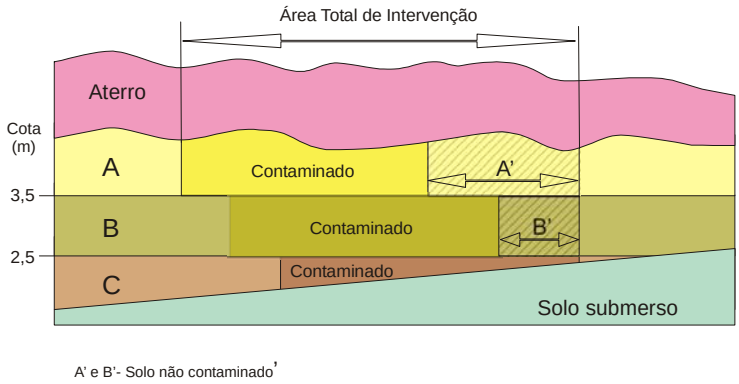


Figura 4.237 – Ilustração esquemática das áreas totais de intervenção para solos

Após a projecção em planta dos níveis (A e B+C) de terrenos contaminados ("contaminação severa", acima de 162mg/kg), verifica-se que existem solos no nível A que, apesar de não se encontrarem severamente contaminados (A'), terão de ser removidos para permitir a remoção dos solos subjacentes muito contaminados do nível B+C, sendo separados em 2 grupos:

- os que apresentam um teor em As inferior a 162mg/kg mas superior ou igual a 20mg/kg, que serão sujeitos a fitorremediação, os quais correspondem a cerca de 1.2 % da área de estudo e a pouco mais de 0.8% do volume total de solos ;
- os que apresentam um teor em As inferior 20mg/kg, que serão armazenados separadamente e aproveitados para operações de enchimento, que não chegam a ocupar 500m^2 e correspondem a pouco mais de 300m^3.

Na figura 4.238 apresenta-se a sobreposição dos mapas estimados de solos severamente contaminados para os níveis A e B+C.



Figura 4.238 – Áreas estimadas de remoção de solo - sobreposição das áreas com solos "severamente contaminados" do nível A e B+C

Remoção dos solos dos níveis B+C

Os solos dos níveis B+C (aqui considerados em conjunto) que apresentam grau de contaminação elevado (As>162mg/kg) – designados por solos com "contaminação severa", deverão ser removidos (Figura 4.238), pois, à semelhança com os do nível A, apresentam um teor em As tal que a fitorremediação *per si* não é solução para o seu tratamento no tempo de operacionalidade estipulado (3 anos). Estes solos, correspondem aos que ocorrem abaixo da cota dos 3.5m até ao nível freático acrescentado de meio metro para prevenir as flutuações do nível freático conjugado com os efeitos da maré. Esta condicionante impõe-se por razões de operacionalidade dos equipamentos de escavação e de estabilidade dos taludes das escavações em solos incoerentes.

Os solos a remover deste nível correspondem a uma área de cerca de 5.9% do total da

extensão da área e a um volume pouco superior a 5.7% do volume total de solos existentes na área industrial. Tal como para os materiais de aterro não inertes e os solos escavados do nível A (contaminado) poderão ser levados a confinamento ou, sujeito a tratamento adequado, *ex situ* e *on-site*.

4.4.3.2. Operações de fitorremediação

Após a remoção dos solos "severamente contaminados" (com contaminação em As superior a 162mg/kg) os terrenos com teor em As entre 20 e 162mg/kg (*inclusive*) serão objecto de plantação com espécies vegetais adequadas e, durante 3 anos, monitorizados tendo em vista o controlo da eficácia do método. Estes terrenos correspondem a uma área de cerca de 29.8 % do total da área de estudo e a um volume de cerca de 71.2% do volume total de solos do nível A (figura 4.239).



Figura 4.239 – Áreas estimadas para fitorremediação

4.4.3.3. Linhas de acção a implementar

A metodologia definida permitiu a avaliação da melhor tecnologia de remediação a adoptar para a descontaminação dos terrenos durante o período de tempo útil ao plano de ocupação predefinido, tendo em consideração os seguintes factores: (i) o mérito ambiental, (ii) o tempo; (iii) e o *ratio* benefício/custo.

Nos terrenos em que, após os 3 anos de fitorremediação, não se obtiverem os resultados desejados, deverão, na ocasião, ser julgadas as seguintes alternativas:

- Prosseguir a fitorremediação por mais tempo, caso esse desígnio seja compatível com o projectado uso do território em termos temporais;
- Optar por outro processo mais eficaz de remediação (e.g. lavagem do solo)
- Compatibilizar as áreas de construção com as áreas ainda contaminadas, promovendo a sua selagem com os pavimentos, ou remoção para caves ou fundações, etc.
- Combinação das várias alternativas.

5. CONCLUSÕES

5.CONCLUSÕES

O presente trabalho visa o desenvolvimento de uma metodologia para a avaliação da contaminação de terrenos em áreas industriais desactivadas, de forma a contribuir, a nível nacional, para uma estratégia de protecção do solo, integrada numa perspectiva europeia. Neste contexto, define os passos metodológicos para a avaliação da contaminação por elementos químicos inorgânicos, análise de risco e acções de remediação, dando relevo à utilização dos modelos matemáticos nas várias fases de avaliação.

Como conclusão geral do trabalho realizado pode dizer-se que a utilização de uma abordagem faseada para a avaliação da contaminação de terrenos e a integração de modelos matemáticos da geoestatística nas várias fases metodológicas permitiu, de forma sistemática:

a) a racionalização dos trabalhos de prospecção, nas várias fases de investigação;

b) a identificação da tipologia dos poluentes no meio numa fase preliminar, reduzindo os custos das determinações analíticas a realizar, em fases de investigação posteriores;

c) a estimação da morfologia de plumas de contaminação, respectivas áreas de incerteza e volume de materiais a tratar,

d) o zonamento de áreas de risco;

e) a definição das acções de remediação a adoptar, com base nas quantidades e localização espacial do tipo de materiais a tratar, o que conduz à optimização do *ratio* benefício/custo dos meios e tecnologias de tratamento adoptadas, para diferentes cenários temporais de ocupação.

Em termos específicos, os resultados obtidos na aplicação ao caso de estudo permitem as seguintes conclusões relativamente às vantagens de utilização da metodologia desenvolvida:

- Fase de investigação preliminar – nesta fase, a estimação geoestatística dos valores de concentração de metais pesados na superfície do solo, (medidos por aparelhos expeditos de varrimento) e os resultados da prospecção geofísica (electromagnética e de resistividade eléctrica), permitiram identificar a tipologia dos elementos contaminantes e as zonas de maior concentração de forma a orientar o plano de prospecção de solos e águas a utilizar na segunda fase de investigação.

- Na 2ª fase de investigação ou – fase de investigação exploratória - foi possível, com base nas determinações analíticas realizadas nas amostras colhidas e analisadas para os elementos químicos identificados na fase anterior, estimar, através dos modelos da geoestatística, em particular a krigagem da indicatriz, a morfologia das áreas contaminadas para os elementos químicos com valores de concentração acima dos valores de referência e as áreas a amostrar, numa fase de investigação posterior de investigação detalhada (zonas estimadas de incerteza).

- Na fase de investigação detalhada foi realizada, com base nos resultados da fase anterior, uma nova campanha de prospecção, para solos e águas, direccionada apenas para as zonas identificadas como áreas de incerteza, o que permitiu o refinamento do modelo de contaminação com redução dos custos de prospecção e a estimação do volume de materiais para remediação.

- A etapa de avaliação de risco de contaminação para a saúde teve por objectivo, não só, (i) a avaliação dos índices de risco cancerígeno e de perigosidade, para os elementos químicos identificados com teores acima do valor de referência, na fase anterior de investigação, como também (ii) o zonamento da morfologia das áreas de risco e de incerteza, através da utilização de modelos geoestatísticos da krigagem da indicatriz. A utilização de um sistema de informação geográfica permitiu a quantificação do volume de materiais a tratar e a orientar as linhas de acção para o plano de remediação.

- O plano de descontaminação, nomeadamente a selecção das tecnologias de remediação, é realizado tendo por base os resultados da fase anterior, isto é, na estimativa e tipologia do volume de materiais a tratar, as características e condicionalismos do meio afectado.

Por fim, conclui-se que a utilização de uma metodologia estruturada em fases sequenciais de investigação e a introdução de modelos matemáticos da geoestatística permite a quantificação e uniformização dos critérios e parâmetros de avaliação da contaminação e do risco, promovendo, para o mesmo patamar de referência, a comparação da qualidade e valor dos terrenos, numa perspectiva integradora da política europeia de protecção de solos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A) Autores

ALBUQUERQUE, T., PEREIRA, H. G., SOARES, A. & BRITO, M. G. (1993) - Spatial Characterization of the Extreme values of a Recovery Index in a marble Quarry. *APCOM'93, XXIV APCOM – Intern. Symp.Application Computers Operations Research Mineral Industries*, J. Elbrond & X. Tang (Eds.), Montreal, Vol. III, pp. 445-451.

ALMEIDA, J. & SANTOS, C. (2001) - Geostatistical characterization of a pine tree productivity index. *In* Monastiez, P., Allard, D. & Froidevaux, R. (Eds.), *geoENV III, Geostatistics Environmental Applic.*, *Kluwer Academic Publish.,* Dordrecht, pp. 169-180.

ALMEIDA, J.; VINTÉM, C., LUÍS, A. G. & LOPES, M. (2003) - Modelação estocástica da compartimentação dos mármores na unidade de Borba. In Ferreira, M.P. (Coord.), A Geologia de Engenharia e os Recursos Geológicos, vol. 2, pp.309-322.

ALMEIDA, J.; SANTOS, E. & BIO, A. (2004) - Characterization of population and recovery of Iberian hare in Portugal through direct sequential co–simulation. *In* Sánchez-Vila, X., Carrera, J., & Gómez-Hernandez, J. J. (Eds), *geoENV IV - Geostatistics for Environmental Applications*, *Kluwer Academic Publish.*, Dordrecht, pp. 127-138.

ASHMAN, M. R. & PURI, G. (2002) – Essencial Soil Science. *Blackwell Science Ltd*., Oxford, VIII + 198p.

BARATA, M. T., NUNES, M. C., SOUSA, A. J., MUGE, F. & ALBUQUERQUE, T. (1997) - Geostatistical Estimation of Forest Cover Areas using Remote Sensing Data. In Baafi, E.Y. & Schofield, N.A. (Eds.), Geostatistics Wollongong '96, *Kluwer Academic Publish.*, Dordrecht, vol. 2, pp.1244- 1256.

BARATA, M. T. (1997) – Identificação do coberto vegetal por tratamento digital de imagens de satélite. *Dissertação Mestrado IST*, Lisboa.

BATISTA, M.J (2003) - Comportamento de elementos químicos no sistema rocha-solo-sedimento-planta na área mineira de Neves Corvo: Implicações Ambientais. *Dissertação Doutoramento Univ.Aveiro*, 393p.

BATISTA, M. J., BRITO, M. G., ABREU, M. M., SOUSA, A. J., QUENTAL, L. & VAIRINHO, M. (2003) – Avaliação por modelação em SIG da contaminação mineira

por drenagem ácida em S. Domingos (Faixa Piritosa, Alentejo). *Ciências Terra* (UNL), Lisboa, nº esp. V, CD-ROM, pp. M6-M10.

BARRADAS, J. (1992) – Geoquímica de elementos maiores e vestigiais em amostras de solo, sedimentos de vala e águas subterrâneas. Contribuição para a caracterização ambiental da zona envolvente ao Complexo de Estarreja. *Dissertação Doutoramento Univ. Aveir*o.

BARRETT, I. (1987) – Research in urban ecology. *Report Nature Conservancy Council*, Petersborough, Northamptonshire, 97 p.

BOSCOV, M.E.G., OLIVEIRA, E, GHILARDI, M.P. & SILVA, M. M. (2001) – Difusão de metais através de uma argila laterítica compactada. *In Seminário Geotecnia Ambiental: Contaminação de solos e de águas subterrâneas*, SPG & FEUP eds., Porto, pp.195-208.

BRITO, M. G. (1997) - Modelação do desempenho de uma máquina de corte de rocha face às características do material a desmontar. *Dissertação Mestrado IST*, Lisboa.

BRITO, M. G., ALBUQUERQUE, T., RIBEIRO, J. & PEREIRA, H. G. (1992) - Estimação geoestatística de um índice de recuperação para pedreiras de mármore. Geonovas, Lisboa, nº.esp.3, pp. 177-187.

BRITO, M. G.; AVILLEZ, G.; COSTA, C.; VARGAS, H., VENDAS, D.; VERDIAL, P.; LOPES, M.; TAVARES, A.; DIDELET, J.; CASTANHEIRA, M.; SAMORA, I. (2001a) - Aplicação de uma metodologia de análise espacial SIG na prioritização de locais para a remediação de solos contaminados. *ESIG 2001, VI Encontro Utilizadores Informação Geográfica*, Lisboa. CD-ROM, Sessão ST6 - Ambiente e Recursos Naturais

BRITO, M. G. & COSTA, C. (2000) - Avaliação da contaminação de solos na área industrial e esteiro de Estarreja. *Conf. GEOAUI 2000 "Estratégias de Descontaminação de Solos e Águas Subterrâneas em Ambiente Urbano e Industrial*", Taguspark, Oeiras.

BRITO, M. G., COSTA, C. N., AVILLEZ, G., LOPES, M., VENDAS, D., VARGAS, H., VERDIAL, P. H. (2003a) - Aplicação de uma metodologia SIG na definição de um plano estratégico para a avaliação da contaminação de solos em ambiente urbano-industrial. *Finisterra*, Lisboa, vol. XXXVIII, nº. 75, pp. 93-106.

---(2003b) - Aplicação de SIG's na avaliação da contaminação de solos em ambiente urbano-industrial. *Ciências Terra* (UNL), Lisboa, nº esp. V, CD-ROM , p.137 (resumo).

BRITO, M. G.; COSTA, C.; AVILLEZ, G. & RYDIN, C. (2001b) - Assessment of Industrial Environmental Impacts using GIS. *3rd BGA Geoenvirom., Engin. Conf.*, Edinburgh.

BRITO, M. G., COSTA, C. N., VARGAS, H., VERDIAL, P. H., LOPES, M., AVILLEZ, G., VENDAS, D. (2003c) - Prioritização da investigação de locais contaminados por aplicação de análise factorial de correspondências. *Ciências Terra* (UNL), Lisboa, nº esp. V, CD-ROM , p.94 (resumo).

BRITO, M. G., DURÃO, F., PEREIRA, H. G. & ROGADO, J. Q. (1997) - Classification of Heterogeneous Industrial Rocks: Three Different Approaches. *In* Pawlowsky Glahn, V. (Ed.), *IAMG'97 – 3rd Annual Conf. Intern. Assoc. Mathematical Geology*; Barcelona, Part II, pp. 875-879.

BRITO, M. G., DURÃO, F., ROGADO, J. Q. & PEREIRA, H. G. (1998) - Modelling the relationship between rock properties and the performance of a rock cutting machine. Proc. APCOM'98 - 27th Intern. Symp. Computer Application Minerals Industries, London, pp. 407-415.

BRITO, M. G. & ROGADO, J. Q. (1996) - Simulation of weathered layers in a granite massif based on geophysics survey. *In* Baafi, E.Y. & Schofield, N.A. (Eds.), *Geostatistics Wollongong '96*, *Kluwer Academic Publishers*, Dordrecht, vol. 2, pp. 707-718.

BYRNES, M.E. (1994) - Field sampling methods for remedial investigations. *Lewis Publish*., Boca Raton, 272 p.

BULLOCK, P. & GREGORY, P. J. (1991) – Soils in the urban environment. British Soc. Soil Science Nature Conservancy Council (Ed.), *Blackwell Scientific Publ*., London, 173 p.

CHEN, T., WEI, C., HUANG, Z., HUANG, Q., LU, Q. & FAN, Z. (2002) - Arsenic hyperaccumulator Pteris Vittata L. and its arsenic accumulation. *Chinese Science Bulletin*, vol. 47, nº.11., pp. 902-905.

COSTA, C. (Ed.) (2001) - Investigation Methods on Soil Contamination. *Proc. Intern. Conf. Investigation Methods Soil Contamination*, Lisbon 1999, 150 p.

COSTA, C. & BRITO, M. G. (2003) - Plano Estratégico de Avaliação da Contaminação e Remediação dos Solos do Concelho do Seixal. *Sem. Apresentação Plano Estratégico Avaliação Contaminação Remediação Solos Concelho Seixal*, Seixal (no prelo).

COSTA, C. & JESUS, C. (1999a) - Case Study of Heavy Metals Pollution in Estarreja (Portugal). *Intern. Conf. Investigation Methods Soil Contamination*, Lisbon 1999, pp. 119-126, 3 fig.

---(1999b) - Heavy Metals Ground Pollution in Estarreja-Aveiro (Portugal). *In* Yong, R. N. & Thomas, H. R. (Eds.), Ground Contamination: Pollutant Management and Remediation, *Proc. 2nd BGA Geoenvironm. Engin. Conf., Thomas Telford Publish.*, London, pp. 137-145.

COSTA, C. & JESUS-RYDIN, C. (2001) - Site Investigation on Heavy Metals Contaminated Ground in Estarreja-Portugal. *Engin. Geol. Journal*, Amsterdam, vol. 60(1-4), pp. 39-47.

COSTA, C., BRITO, M. G. & LOPES, M. (2002-2005a) – Solos Contaminados. *DCT/FCT/UNL*, Caparica, p. 75, (Textos de apoio à disciplina de Geologia Urbana)

COSTA, C. (Coord.) (2002-2005b) – Revisão e actualização da cartografia geológica da Área Metropolitana de Lisboa, FFCTUNL/(IGM)INETI/JML Lisboa

CRAUL, P. J. (1985) – A description of urban soils and their desired characteristics. *Journal Arboriculture*, vol. 11, pp. 330-339.

----(1992) – Urban Soil in Landscape Design. *John Wiley & Sons,* New York.

DEMOLON, A. (1952) - Principles d'agronomie: dynamique du sol. *Dunod*, Paris, t.1, 522 p.

DIDELLET, J.; BRITO, M.G. & COSTA, C. (2000) - Estratégias de avaliação da contaminação de solos no Concelho do Seixal. *Comun. Conf. Intern. "Recursos Geológicos, Ambiente e Desenvolvimento Local"*, Monção.

DARMENDRAIL, D. (2001) – Contaminated site investigation: Data quality and uncertainties. I*n* Costa, C. (Ed.), *Intern. Conf. Investigation Methods Soil Contamination*, Lisbon 1999, pp. 57-64, 3 fig; 3 tables.

DRIES, J. (2004) - Soil Thematic Strategy. Working Group on Contamination, Vol. IV. Task Group on Contaminated Land Management. *Draft Final Report. European Commission*, Bruxelles, BU9 3/173, B-1049.

FERREIRA, M. M. (1993) – Mercúrio em Solos da Área do Complexo Químico de Estarreja. *Dissertação Mestrado Univ. Aveiro*.

FETTER, C.W. (1999) - Contaminant Hydrogeology. *Prentice-Hall Inc*., Upper Saddle River, N.J., 2nd Ed.; 500 p.

FIGUEIRA, R., SÉRGIO, C. & SOUSA, A. J. (2002) - Distribution of trace metals in moss biomonitors and assessment of contamination sources in Portugal. *Environmental Pollution*, Barking, vol. 118(1), pp. 153-163.

FRANCO, C. (2002) - Aplicação da geoestatística para a caracterização da contaminação residual em metais pesados nas margens do Rio Guadiana. *Dissertação Mestrado IST*, Lisboa.

FRANCO, C., SOARES A. & DELGADO J., (2003) - Characterization of environmental hazard maps of metal contamination in Guadiana river margins. *In* Sanchez-Villa *et al* (Eds), *geoENV IV - Geostatistics Environmental Applic., Kluwer Academic Publish*., Dordrecht, pp 425-436.

GILBERT, R. O. (1987) - Statistical Methods for Environmental Pollution Monitoring. *John Wiley* (Eds.), New York, 336 p.

GOMES, F; LACERDA, M., DUARTE M. L. & ALMEIDA, J. (1997) - Hydrological Modelling of Distributed Rainfall/Runoff in the Watershed of Guadiana. *In* Soares , A. *et al.* (Eds.), *GeoENV I - Geostatistics Environmental Applic., Kluwer Academic Publish.*, Dordrecht, pp. 213-221.

GOOVAERTS, P. (1997) - Geostatistics for Natural Resources Evaluation. *Oxford Univ. Press*, *New York,* XIV + 483 p.

GUTERRES, A (1993) – Análise de dados e geoestatística na tipologia de recursos petrolíferos. *Dissertação Mestrado IST*, Lisboa.

HALL., A., DUARTE, A. C.; CALDEIRA, M. T. & LUCAS, M. F. (1987) – Sources and Sinks of Mercury in the Coastal Lagoon of Aveiro, Portugal. *Sci. Total Environ*, vol. 64 (1-2), pp. 75 - 87.

HALL., A., DUARTE, A. C.; OLIVEIRA, J. P. & LUCAS, M. F. (1988) – Particulate Mercury in the Coastal Area of Aveiro, Portugal. *In* Astruc, M & Lester, J. N. (Eds.), Heavy Metals in the Hidrological Cycle, *Selper Ltd*, London, pp. 507-512.

ISAAKS, E. H. & SRIVASTAVA, R. M. (1989) – An Introduction to Applied Geostatistics.

Oxford Univ. Press, New York, 561 p.

JIMENEZ-ESPINOSA, R., SOUSA, A.J. & CHICA-OLMO, M. (1993) - Identification of Geochemical Anomalies using Principal Component Analysis and Factorial Kriging Analysis. *Journ. Geochemical Exploration*, Amsterdam, vol. 46(3), pp. 245-256.

JOURNEL, A. (1993) – Modelling uncertainty: some conceptual thoughts. *Geostatistics for the next centur*y. *Kluwer Academic Press*. Holanda, pp.30-43

JOURNEL, A. & HUIJBREGTS, C. J. (1978) - Mining Geostatistics. *Academic Press*, London, 600 p.

KRESIC, N. (1997) – Quantitative solutions in hydrogeology and groundwater modelling. *CRC Press,Lewis Publish*., Boca Raton, 461 p.

LaGREGA, M. D., BUCKINGHAM, P. L. & EVANS, J. C. (2001) - Hazardous Waste Management. *McGraw-Hill*, New York, 2nd Ed., XXVI + 1202 p.

LECOMTE, P. (1999) – Polluted Sites. Remediation of Soils and Groundwater. *A.A Balkema Publish.*, Brookfield, VII + 210 p.

LOPES, M.; AVILLEZ, G.; COSTA, C. N. & ALMEIDA, J.A., (2004) - Groundwater contamination plume monitoring in sealed waste dumps - *In* Yong, R.N. & Thomas, H.R. (Eds.), Geoenvironmental Engineering. Integrated management of groundwater and contaminated land, *4th BGA Geoenvironm. Engin. Conf.*, *Thomas Telford Publish.*, London, pp.275-282.

LUIS, J. J. & ALMEIDA, J. (1997) - Stochastic Characterization of Fluvial Sand Channels. *In* Baafi, E.Y. & Schofield, N.A. (Eds.), *Geostatistics Wollongong '96*, *Kluwer Academic Publishers*, Dordrecht, vol. 1, pp.477-488,

MA, L. Q.; KOMAR, K. M.; TU, C.; ZHANG, W.; CAI, Y. & KENNELLEY, E. D. (2001) - A fern that hyperaccumulates arsenic. *Nature*, London, pp. 409-579.

MATHERON, G. (1963) - Principles of Geostatistics. *Econ. Geol.*, nº. 58, pp. 1246-1266

McCALL, G. J. H., DE MULLER, E. F. J. & MARKER, B. R. (1996) – Urban Geoscience. *A. A. Balkema*, Rotterdam, 278 p.

MUGE, F., SOUSA, A. J., BRITO, G., PINA, P. & ALMEIDA, J. (1993) - Characterization of Ornamental Rock Deposits Quality. *3rd Codata Conf. Geomathematics Geostatistics*, Ensched, vol.2, pp. 260-273

OLIVEIRA, J. M. S , FARINHA, J., MATOS, J. X., ÁVILA; P., ROSA, C., MACHADO, M. J. C., DANIEL, F. S., MARTINS, L. & LEITE, M. R. M. (2002) – Diagnóstico ambiental das principais áreas mineiras degradadas do País. *Bol. Minas*, Lisboa, nº. 39(2), pp. 67-85.

PEREIRA, H. G. (1979) – Introdução às variáveis regionalizadas. *Técnica 451/452*, Lisboa, pp. 89-96

---- (1981) – Análise estrutural e seus reflexos na avaliação económica de recursos minerais. *Dissertação Doutoramento, IST-UTL*. Lisboa, p. 441

---- (1983) – Métodos Gerais de Análise de Dados. *In* Encontros sobre métodos quantitativos aplicados às variáveis regionalizadas, *INIC*, CVRM, Lisboa, pp 45-69, 4 fig.

PEREIRA, H. G., BRITO, M. G., ALBUQUERQUE, T. & RIBEIRO, J. (1992) - Geostatistical Estimation of a Summary Recovery Index for Marble Quarries. *In* Soares, A. (Ed.), *Geostatistics Troia 92, IV Intern. Geost. Congr., Kluwer Acad. Publish*., Dordrecht, vol. 2, pp. 1029 - 1040.

PEREIRA, H. G., ALBUQUERQUE, T., RIBEIRO, J., SOUSA, A. J. & BRITO, G. (1994) - Estimação geoestatística de um índice de qualidade em rochas ornamentais. *Geo-sistemas*,. Lisboa, n. 3, pp. 101-107.

PEREIRA, M.E., DUARTE, A.C., MILLWARD, G.E., ABREU, S.N. & VALE, C (1998) - An estimation of industrial mercury stored in sediments of a confined area of the Lagoon of Aveiro (Portugal). *Water Science and Technology*, London, Vol. XXXVII, nº 6-7, pp. 125-130

PEREIRA, M. J., ALMEIDA, J. A., BRITO, M. G., SOARES, A. & ZUNGALIA, E. (1997) - Stochastic Simulation of Sediment Quality for Dredging project. *In* Pawlowsky Glahn, V. (Ed.), *IAMG'97 – 3rd Annual Conf. Intern. Assoc. Mathematical Geology*; Barcelona, Part II, pp. 899-904.

PEREIRA, M. J.; ALMEIDA, J., COSTA, C. & SOARES, A. (2001) - Accounting for soft information in mapping soil contamination with TPH at an oil storage site. *In* Monastiez,

P., Allard, D. & Froidevaux, R. (eds.), *geoENV III, Geostatistics Environmental Applic.*, *Kluwer Academic Publish.,* Dordrecht, pp. 475-486.

PETTS, J., CAIRNEY, T. & SMITH, M., (1997) – Risk-Based Contaminated Land Investigation and Assessment, *John Wiley & Sons*, New York, p. 334.

REIS, A. P., SOUSA, A. J., SILVA; E. F., PATINHA, C. & FONSECA, E. C. (2004) – Combining Multiple Correspondence Analysis with Factorial Kriging Analysis for Geochemical Mapping of the Gold-Silver Deposit of Marrancos (Portugal). *Applied Geochemistry*, Amsterdam, vol. 19(4), pp. 469-631.

REIS, E. (1997) – Estatística Multivariada Aplicada. *Sílabo Lda*., Lisboa, 343 p.

RIBEIRO, L. T. & MUGE, F. H. (1989) - A Geostatistical Approach to the Modelling of a Piezometric Field. *In* Armstrong, M. (ed.), Geostatistics. *Kluwer Academic Publish*., Dordrecht, pp. 651-660.

RIBEIRO, L., PEREIRA, H. G. & BRITO, M. G. (1993) - Mining Impact of a Sulphide Deposit on a Groundwater System: Metodologies and prelimary results. *Actas Seminário Águas Subterrâneas Ambiente, APRH*, Lisboa.

SANTHANAM, K. S. V. & SUNDARESAN, N. S., (1995) – III. Arsenic. *In* Brad, A. J., Parsons, R. & Jordan, J. (Ed.), Standard Potentials in Aqueous Solutions. *Marcel Dekker Inc*., New York, pp. 162-172.

SILVA; A. J. C, SOARES, A., ALMEIDA, J., RAMOS, L. & CARVALHO, J. (1997) - A multi-step approach for modelling oil reservoir lithologies and petrophysical attributes based on the integration of geostatistics and geology, *In* Baafi, E.Y. & Schofield, N.A. (Eds.), *Geostatistics Wollongong '96*, *Kluwer Academic Publishers*, Dordrecht, vol. 1, pp.327-338.

SILVA, J. J. R. F. & WIILLIAMS, R. J. P. (1991) - The Biological Chemistry of the Elements – The Inorganic Chemistry of Life. *Clarendon Press*, Oxford, 566 p.

SOARES, A. (1989) – Morfologia Geoestatística de Recursos Minerais. *Dissertação Doutoramento, LMPM/IST-UTL*. Lisboa, 136 p.

---- (2000) - Geoestatística Aplicada às Ciências da Terra e do Ambiente. *IST Press*, Lisboa, 206 p.

SOARES, A., TÁVORA, J., PINHEIRO, L., FREITAS, C. & ALMEIDA, J. (1993) - Predicting Probability Maps of Air Pollution Concentration: a Case Study on Barreiro/Seixal Industrial Area. In Soares, A. (Ed.), Geostatistics Troia 92, IV Intern. Geost. Congr., Kluwer Acad. Publish., Dordrecht, vol. 2, pp. 625-637.

SOUSA, A. J. (1989) - Geostatistical data analysis: an application to ore typologie. *In* Armstrong, M. (Ed.), Geostatistics. *Kluwer Academic Publish*., Dordrecht, pp. 851-860.

SOUSA, A. J.; MUGE, F., ALMEIDA, J., TRAVASSOS, J., VIEIRA, J., GUERREIRO, L. & BRITO, G. (1990) - RESMIN - Sistema de desenho geológico e avaliação de reservas. Actas X Encontro Nacional Engenheiros Minas, Faro, pp. 253-265.

SOUZA, L. A. P., SILVA, R. F. & IYOMASA, W. S. (1998) – Métodos de Investigação. *In* Oliveira, A. M. S. & Brito, S. N. A. (Eds.), Geologia de Engenharia, *ABGE*, São Paulo, pp. 163-196.

VALLEJO, L.G., FERRER, M., ORTUÑO, L. & OTEO, C. (2002) – Ingeniería Geológica. *Prentice Hall*, New York, 715 p.

WANG; J., ZHAO, F.-J., MEHARG, A. A.; RAAB, A.; FELDMANN, J. & MCGRATH, S. P. (2002) - Mechanisms of Arsenic Hyperaccumulation in *Pteris vittata*. Uptake Kinetics, Interactions with Phosphate and Arsenic Speciation. *Plant Physiology*, Bethesda, vol. 130, pp. 1552-1561.

WHITBREAD-ABRUTAT, P. (2004) – A radical approach to post mining regeneration – case studies from Cornwall, UK. *In* Heberstreit, C., Kudelko, J. & Kulczycka, J. (Eds.), *Sustainable Post-Mining Land Management. Conf. Proc*., Wroclaw, pp. 15-30.

ZBYSZEWSKI, G. (1963).- Carta Geológica dos arredores de Lisboa na escala 1/50 000. Notícia explicativa da folha 4. *Direcção-Geral de Minas e Serviços Geológicos*. Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa, p. 92.

B) Relatórios e manuais

CLARINET (2002a) - Brownfields and Redevelopment of Urban Areas. Report Contaminated Land Rehabilitation Network for Environmental Technologies. *Austrian Fed. Environm.Agency*, Wien, 137 p.

CLARINET (2002b) - Sustainable Management of Contaminated Land. An Overview. Report Contaminated Land Rehabilitation Network Environmental Technologies. *Austrian Fed. Environm.Agency*, Wien, 113 p.

CLARINET (2002c) – Remediation of Contaminated Land Technology Implementation in Europe. Report Contaminated Land Rehabilitation Network Environmental Technologies. *Austrian Fed. Environm.Agency*, Wien, 174 p.

CLARINET (2002d) - Review of Decision Support Tools for Contaminated Land Management and their Use in Europe. Report Contaminated Land Rehabilitation Network Environmental Technologies. Austrian Fed. Environm.Agency, Wien, 180 p.

CMRP-IST (1999) – Manual de utilização do geoMS – Geostatistical Modelling Software, (v.1.0). Lisboa, 137 p.

COSTA, C. N. & BRITO, M. G. (2001) – Relatório final do "Plano Estratégico de Avaliação da Contaminação e Remediação dos Solos no Concelho do Seixal", CIGA, Caparica, vol. I-II, 182 p. + anexos.

ECO-SOLOS (2000) - Inventário Preliminar de Áreas Potencialmente Contaminadas em Portugal. Projecto Co-financiado pela Comunidade Europeia, Fundo de Coesão, IPE/REGIA.

EEA (Eur. Environm. Agency) (2004) - Europe's Environment: the third assessment. *Off. Publ. European Comm*., Luxembourg, Environm. Assessment Rep., nº 10.

ESRI (1996) – Using ArcView GIS, The Geographic Information System for Everyone, *ESRI Press*, U.S., VI+250 p.

ESRI (2003) - Getting Started with ArcGIS 8, *ESRI Press*, U.S., V+253 p.

IDF (2004) – Planta de contaminação de solos Zona 1, escala 1/25 000, nº projecto 072, Fase Arquitectura – Projecto de urbanismo, *Ideias do Futuro, S.A*..

KHONKE, M.W (Coord.) (2002) – Programa de treinamento Waterloo Hydrogeologic: Modelagem matemática de fluxo e transporte em águas subterrâneas. *UNL & Waterloo Hydrogeologic*, Lisboa.

LNEC (1962) - Vocabulário de Estradas e Aeródromos. Lisboa, 376 p

LNEC (1998) - Os solos contaminados. A situação em Portugal. Rel.73/98-NP.

MOTA, V.& GÓIS, C., (2003) – Relatório "Investigação de potencial contaminação na Zona 1 - Estudo Prévio".*In* Consulta para realização de: Estudo de Investigação de Potencial Contaminação na Zona 1 do Parque Empresarial do Barreiro, Quimiparque - Parques Empresariais, 27 p.

OMEE (1996) - Guidance on Site Specific Risk Assessment for Use at Contaminated Sites in Ontario. *OMEE, Standards Dev. Branch*, IV + 59 p.

OMEE (1997) - Guidelines for use at contaminated sites in Ontario. Revised February 1997. *Queen´s Printer Ontario*, XXI + 90 + 68 p.

QUIMIPARQUE (2005) – Quimiparque – Estratégia para o desenvolvimento do Território. Quimiparque Parques Empresariais/Câmara Municipal do Barreiro/IDF. Barreiro, 62 p.,

SOUSA, A. J. & PEREIRA, H. G. (1989) – Sistema ANDAD. Manual do Utilizador. *CVRM/IST*, Lisboa, 45 p.

USEPA (1989a) – Risk Assessment Guidance for Superfund, Volume 1, Human Health Evaluation Manual. Interim Final. *Off. Emergency Remedial Response,* Washington, Part A, EPA/540/1-89/002.

USEPA (1989b) - Soil Sampling Quality Assurance User's Guide. *Environm. Monit.Syst.Lab*. Las Vegas, 2nd ed., EPA/600/8-69/046, 266 p.

USEPA (1996a) – PULS, R. W. & BARCELONA, M. J. - Low-Flow (Minimal Drawdown) Ground-Water Sampling Procedures. *EPA Ground Water Issue, Off. Solid Waste Emerg. Response,* Washington, EPA/540/S-95/504, 12 p.

USEPA (1996b) – Soil Screening Guidance: User's Guide,. *Off. Solid Waste Emerg. Response,* Washington, 2nd ed., V+39 p.

USEPA (1997) - Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS), Volume I – Human health Evaluation Manual (Part A - Human Health Evaluation Manual; Part B – Development of Risk-based Preliminary Remediation Goals).

USEPA (2001) – "Method 6200 - Field Portable XRF Spectrometry for the determination of elemental concentrations in Soil and Sediment".

USEPA (2002) – Arsenic Treatment Technologies for Soil, Waste, and Water. Doc. EPA 542-R-02-004.pp. VI+1-1 – 16-4.

VEGTER, J., HUBER, S. & GENTILE, A. R. (2004) - Soil Thematic Strategy. Working Group on Contamination, Vol. I. Executive summary and strategic overview. *Draft Final Report. European Commission*, Bruxelles, BU9 3/173.

WATERLOO HYDROGEOLOGIC (2001) - RISC WorkBench User's Manual. Human Health Risk Assessment Software for Contaminated Sites. Waterloo, 1 vol text (XI + 1-1 – 12-5 p.) & appendix (IX + A1-R25 p.)

WATERLOO HYDROGEOLOGIC (2004) - Visual MODFLOW Pro. User´s Manual. Waterloo, 1 vol, XIX + 567 p.

WEBER/QUIMIPARQUE (2004a) – 1º Relatório de Progresso: Fase de Investigação Preliminar – Investigação do Potencial de Contaminação num Parque Industrial – Zona 1 do Parque Empresarial do Barreiro. *CIGA (UNL),* Vol. I, 46 p., Vol. II, 46 p. (Relatório interno).

WEBER/QUIMIPARQUE (2004b) – 2º Relatório de Progresso: Fase de Investigação Exploratória – Investigação do Potencial de Contaminação num Parque Industrial – Zona 1 do Parque Empresarial do Barreiro. *CIGA (UNL),* Vol. I, 77 p., Vol. II, 112 p. (Relatório interno).

WEBER/QUIMIPARQUE (2004c) – 3º Relatório de Progresso: Fase de Investigação Detalhada – Investigação do Potencial de Contaminação num Parque Industrial – Zona 1 do Parque Empresarial do Barreiro. *CIGA (UNL),* Vol. I e II, 112 p. (Relatório interno).

C) Legislação, regulamentos e normas europeias

DECRETO-LEI n.º 516/99, de 2 de Dezembro, relativo ao Plano Estratégico de Gestão de Resíduos Industriais (PESGRI).

DECRETO-LEI n.º 194/2000, de 21 de Agosto, relativo à Prevenção e Controlo Integrados da Poluição.

DECRETO-LEI n.º 198-A/2001, de 6 de Julho, relativo ao regime jurídico de concessão do exercício da actividade de recuperação ambiental das áreas mineiras degradadas.

DIRECTIVA do Conselho 75/442/CEE, de 15 de Julho de 1975, relativa aos resíduos.

DIRECTIVA do Conselho 86/278/CEE, de 12 de Junho de 1986, relativa a protecção do ambiente e, em especial, dos solos, na utilização agrícola de lamas de depuração.

DIRECTIVA do Conselho 91/271/CEE, de 21 de Maio de 1991, relativamente ao tratamento de águas residuais urbanas.

DIRECTIVA do Conselho 91/676/CE de 12 de Dezembro de 1991, relativa à protecção das águas contra a poluição causada por nitratos de origem agrícola.

DIRECTIVA 93/67/CEE de 20 de Julho de 1993, que estabelece os princípios para a avaliação dos riscos para o homem e para o ambiente das substâncias notificadas em conformidade com a Directiva 67/548/CEE do Conselho.

DIRECTIVA do Conselho 96/61/CE de 24 de Setembro de 1996, relativa à prevenção e controlo integrados da poluição.

DIRECTIVA do Conselho 96/92/CE de 19 de Dezembro de 1996 que estabelece regras comuns para o mercado interno da electricidade.

DIRECTIVA do Conselho 1999/30/CE de 22 de Abril de 1999, relativa a valores-limite para o dióxido de enxofre, dióxido de azoto e óxidos de azoto, partículas em suspensão e chumbo no ar ambiente.

DIRECTIVA do Conselho 1999/31/CE de 26 de Abril de 1999, relativa à deposição de resíduos em aterros.

DIRECTIVA 2000/60/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 23 de Outubro de 2000, que estabelece um quadro de acção comunitária no domínio da política da água.

DIRECTIVA do Conselho 2000/69/CE de 16 de Novembro de 2000, relativa a valores-limite para o benzeno e o monóxido de carbono no ar ambiente.

DIRECTIVA 2000/76/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 4 de Dezembro de 2000, relativa à incineração de resíduos.

DIRECTIVA 2001/81/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 23 de Outubro de 2001, relativa ao estabelecimento de valores-limite nacionais de emissão de determinados poluentes atmosféricos.

PORTARIA 732 A/96 – Regulamento para a Notificação de Substâncias Químicas e para a Classificação, Embalagem e Rotulagem de Substâncias Perigosas. Portaria n.º 732-A/96 de 11-12-1996, Número 286/96, SUPLEMENTO I-B SÉRIE, Ministérios da Economia, da Saúde e do Ambiente.

D) Endereços electrónicos

ATSDR (2000) – Toxicological Profile for Arsenic. U.S. Dep. Health Human Serv., Public Health Service, Agency Toxic Substances Disease Registry: http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp2.html

CARACAS - Concerted Action on Risk Assessment for Contaminated Sites in the European Union:http://www.caracas.at

CETESB (1999) – Manual de Gerenciamento de áreas contaminadas: http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/manual.asp

CLARINET - Contaminated Land Reahabilitation Network for Environmental Tachnologies: http://www.clarinet.at

COM (2001) 264 final. Comunicação da Comunidade Europeia - A Sustainable Europe for a Better World: A European Union Strategy for Sustainable Development. Brussels, 15.5.2001, 17 p.: http://europa.eu.int/eur-lex/en/com/cnc/2001/com2001_0264en01.pdf

COM (2002) 179 final. Comunicação da Comunidade Europeia - Towards a Thematic Strategy for Soil Protection.. Brussels, 16.04.2002, 35 p.: http://europa.eu.int/eur-lex/en/com/pdf/2002/com2002_0179en01.pdf

EDENSPACE SYSTEMS CORPORATION (2001-2004): http://www.edenspace.com

NATO/CCMS– NATO Committee on the Challenges of Modern Society: http://www.nato.int/ccms

NICOLE – Network on Industrially Contaminated Land in Europe: http://www.nicole.org

ANEXOS

ANEXO A – MÉTODOS ANALÍTICOS E VALORES DE REFERÊNCIA

ANEXO A.1 – Lista de substâncias e limites de detecção do ensaio TerrAttest®

ANEXO A.2 – Métodos analíticos do ensaio TerrAttest® - Laboratório Analytico (Holanda)

ANEXO A.3 – Métodos analíticos Laboratório Umweltlabor (Alemanha) – Parâmetros, métodos e limites de detecção

ANEXO A.4 – Valores de Referência de Ontário

ANEXO A.1 – Lista de substâncias e limites de detecção do ensaio *TerrAttest*®

List of components as analysed in TerrAttesT 3.[22]										
	Terrattest 3.[22]			Terrattest 3.[22]			Terrattest 3.[22]			Terrattest 3.[22]
	Reportinglimit			Reportinglimit			Reportinglimit			Reportinglimit
	soil	ground		Soil	ground		soil	ground		soil
	mg/kg	water		mg/kg	water		mg/kg	water		mg/kg
	d.w.	µg/l		d.w.	µg/l		d.w.	µg/l		d.w.
Characteristics			**Halogenated Hydrocarbons**						**Phosphor pesticides**	
Dry weight (% m/m)	1	-				**PCB**			Azinphos-ethyl	0,005
Clay content (% m/m)	1	-	**Volatile halogenated HC's**			PCB 28	0,002	0,01	Azinphos-methyl	0,005
Organic matter	0,5	-	Trichloromethane (chloroform)		0,1	PCB 52	0,002	0,01	Bromophos-ethyl	0,02
pH	-	2-12	Tetrachloromethane (tetra)	0,05	0,5	PCB 101	0,002	0,01	Bromophos-methyl	0,02
Conductivity (mS/m)	-	10	1,2 Dichloroethane	0,10	0,1	PCB 118	0,002	0,01	Chloropyrophos-ethyl	0,01
			1,1,1-Trichloroethane	0,05	0,5	PCB 138	0,005	0,01	Chloropyrophos-methyl	0,01
Metals			1,1,2-Trichloroethane	0,05	0,2	PCB 153	0,005	0,01	Cumaphos	0,005
Arsenic	3	4	Trichloroethanes (sum)	S	S	PCB 180	0,002	0,01	Demeton-S /Demeton-O (ethyl)	0,02
Antimony	3	5	1,1,1,2-Tetrachloroethane	0,05	0,1	PCB (sum 6)	S	S	Diazinon	0,005
Barium	5	5	1,1,2,2-Tetrachloroethane	0,05	0,1	PCB (sum 7)	S	S	Dichlorovos	-
Beryllium	1	1	Tetrachloroethanes (sum)	S	S				Disulfoton	0,02
Cadmium	0,3	0,4	Trichloroethene	0,2	0,2	**Chloroanilines**			Fenitrothion	0,005
Chromium	3	2	Tetrachloroethene	0,2	0,2	2,3-Dichloroaniline	-	0,02	Fenthion	0,002
Cobalt	2	1	1,2-Dichloropropane	0,05	0,1	2,4-Dichloroaniline	-	0,02	Malathion	0,005
Copper	3	3	1,3-Dichloropropane	0,05	0,1	2,5-Dichloroaniline	-	0,01	Parathion-ethyl	0,005
Mercury	0,05	0,04	1,2,3-Trichloropropane	0,05	0,1	2,6-Dichloroaniline	0,01	0,01	Parathion-methyl	0,01
Lead	3	3	1,1-Dichloropropylene	0,10	0,1	3,5-Dichloroaniline	-	0,2	Pyrazophos	0,005
Molybdenum	1	1	cis 1,3-Dichloropropylene	0,05	0,1	Dichloroanilines (sum)	S	S	Triazophos	0,02
Nickel	2	2	trans 1,3-Dichloropropylene	0,05	0,1					
Selenium	5	5	1,3-Dichloropropylenes (sum)	S	S	**Chloronitrobenzenes**			**Nitrogen pesticides**	
Tin	5	5	Dibromomethane	0,05	0,1	o/p-Chloronitrobenzene	0,01	0,05	Atrazine	0,02
Vanadium	2	2	1,2-Dibromoethane	0,05	0,1	m-Chloronitrobenzene	0,01	0,05	Cyanazine	0,02
Zinc	10	5	Tribromomethane (Bromoform)	0,05	0,1	Monochloronitrobenzenes (sum)	S	S	Prometryne	0,02
			Bromodichloromethane	0,1	0,1	2,3-Dichloronitrobenzene	0,01	0,1	Propazine	0,02
Aromatic compounds			Dibromochloromethane	0,05	0,1	2,4-Dichloronitrobenzene	0,02	0,1	Simazine	0,02
			1,2-Dibromo-3-chloropropane	0,05	0,05	2,5-Dichloronitrobenzene	0,01	0,1	Terbuthylazine	0,02
Mono Aromatic Hydrocarbons			Bromobenzene	0,05	0,1	3,4-Dichloronitrobenzene	0,01	0,1	Terbutryne	0,05

ANEXO A.1 – Lista de substâncias e limites de detecção do ensaio *TerrAttest*® (continuação)

List of components as analysed in TerrAttesT 3.[22]										
Toluene	0,2	0,2	Monochlorbenzenes	0,01	0,1				Bifenthrin	0,005
Benzene	0,1	0,2				3,5-Dichloronitrobenzene	0,02	0,02		
Ethylbenzene	0,2	0,2	**Chlorinated Benzenes**			Dichloronitrobenzenes (sum)	S	S	**Miscellaneous pesticides**	
o-Xylene	0,2	0,2	1,2-Dichlorobenzene	0,01	0,5	**Miscellaneous Chlor. HCs**			Carbaryl	-
m/p-Xylene	0,1	0,2	1,3-Dichlorobenzene	0,01	0,1	2-Chlorotolune	0,01	0,1	Cypermethrin A	0,01
Xylenes (sum)	S	S	1,4-Dichlorobenzene	0,01	0,2	4-Chlorotoluene	0,01	0,1	Cypermethrin B,C and D	0,05
Styrene	0,2	0,2	Dichlorobenzenes (sum)	S	S	Chlorotoluenes (sum)	S	S	Cypermethrins (sum)	S
1,2,4-Trimethylbenzene	0,05	0,1	1,2,3-Trichlorobenzene	0,01	0,01	1-Chloronaphthalene	0,005	0,02	Deltamethrin	0,01
1,3,5-Trimethylbenzene	0,05	0,1	1,2,4-Trichlorobenzene	0,01	0,01				Dinoseb	-
n-Propylbenzene	0,05	0,1	1,3,5-Trichlorobenzene	0,003	0,003	**Pesticides**			Linuron	-
Isopropylbenzene	0,05	0,1	Trichlorobenzenes (sum)	S	S				Permethrin	0,01
n-Butylbenzene	0,05	0,1	1,2,3,4-Tetrachlorobenzene	0,003	0,005	**Chlorine pesticides**			Propachlor	0,02
sec-Butylbenzene	0,05	0,2	1,2,3,5/1,2,4,5-Tetrachlorobenzene	0,002	0,005	4,4-DDE	0,001	0,01	Trifluralin	0,005
tert-Butylbenzene	0,05	0,1	Tetrachlorobenzenes (sum)	S	S	2,4-DDE	0,001	0,01		
p-Isopropyltoluene	0,05	0,2	Pentachlorobenzene	0,002	0,01	4,4-DDT	0,002	0,1	**Miscellaneous HCs**	
			Hexachlorobenzene	0,002	0,02	4,4-DDD/2,4-DDT	0,001	0,02	Biphenyl	0,005
Phenols						2,4-DDD	0,001	0,01	Nitrobenzene	0,1
Phenol	0,01	0,50	**Chlorinated Phenols**			DDT/DDE/DDD (sum)	S	S	Dibenzofurane	0,01
o-Cresol	0,01	0,05	o-Chlorophenol	0,01	0,1	Aldrin	0,002	0,02		
m-Cresol	0,01	0,05	m-Chlorophenol	0,01	0,01	Dieldrin	0,002	0,02	**Phthalates**	
p-Cresol	0,01	0,05	p-Chlorophenol	0,01	0,01	Endrin	0,005	0,01	Dimethylphthalate	0,2
Cresoles (sum)	S	S	Monochlorophenols (sum)	S	S	Drins (sum)	S	S	Diethylphthalate	0,2
2,4-Dimethylphenol	0,01	0,01	2,3-Dichlorophenol	0,002	0,01	alfa-HCH	0,05	0,1	Di-isobutylphthalate	0,5
2,5-Dimethylphenol	0,01	0,01	2,4/2,5-Dichlorophenol	0,001	0,01	beta-HCH	0,005	0,1	Dibutylphthalate	0,5
2,6-Dimethylphenol	0,01	0,01	2,6-Dichlorophenol	0,001	0,01	gamma-HCH	0,005	0,1	Butylbenzylphthalate	0,2
3,4-Dimethylphenol	0,01	0,01	3,4-Dichlorophenol	0,002	0,01	delta-HCH	0,02	0,1	Bis(ethylhexyl)phthalate	5
o-Ethylphenol	0,02	0,01	3,5-Dichlorophenol	0,001	0,01	HCH (sum)	S	S	Di-n-octylphthalate	0,2
m-Ethylphenol	0,01	0,01	Dichlorophenols (sum)	S	S	Alfa-endosulfan	0,01	0,01	Phthalates (sum)	S
Thymol	0,01	0,01	2,3,4-Trichlorophenol	0,01	0,01	Alfa-endosulfansulphate	0,02	0,02		
4-Ethyl/2,3 ; 3,5 Dimethylphenol	0,01	0,01	2,3,5-Trichlorophenol	0,001	0,01	Alfa-chlordane	0,002	0,01	**Mineral oil**	
			2,3,6-Trichlorophenol	0,001	0,01	Gamma-chlordane	0,002	0,01	C10-C16	10
PAHs			2,4,5-Trichlorophenol	0,001	0,01	Chlordanes (sum)	S	S	C16-C22	10
Naphthalene	0,01	0,1	2,4,6-Trichlorophenol	0,001	0,01	Heptachlor	0,002	0,01	C22-C30	10
Acenaphthylene	0,01	0,05	3,4,5-Trichlorophenol	0,002	0,01	Heptachloroepoxide	0,005	0,02	C30-C40	10

ANEXO A.1 – Lista de substâncias e limites de detecção do ensaio TerrAttest® (continuação)

List of components as analysed in TerrAttesT 3.[22]										
Acenaphthene	0,01	0,1	Trichlorophenols (sum)	S	S	Hexachlorobutadiene	0,002	0,02	Mineral oil (sum C10-C40)	S
Fluorene	0,01	0,01	2,3,4,5-Tetrachlorophenol	0,002	0,01	Isodrin	0,005	0,1		
Phenanthrene	0,01	0,02	2,3,4,6/2,3,5,6-Tetrachlorophenol	0,01	0,005	Telodrin	0,005	0,1		
Anthracene	0,01	0,01	Tetrachlorophenols (sum)	S	S	Tedion	0,005	0,1		
Fluoranthene	0,01	0,01	Pentachlorophenol	0,001	0,005					
Pyrene	0,01	0,1	4-Chloro-3-methylphenol	0,001	0,01					
Benzo(a)anthracene	0,01	0,02								
Chrysene	0,01	0,02								
Benzo(b)fluoranthene	0,01	0,02								
Benzo(k)fluoranthene	0,01	0,02								
Benzo(a)pyrene	0,01	0,1								
Dibenzo(ah)anthracene	0,01	0,1								
Benzo(ghi)perylene	0,01	0,1								
Indeno(123cd)pyrene	0,01	0,1								
PAHs (sum 10 Dutch VROM)	S	S								
PAHs (sum 16 USEPA)	S	S								

ANEXO A.2 – Métodos analíticos do ensaio *TerrAttest* - Laboratório *Analytico* (Holanda) – Parâmetros, métodos e limites de detecção

Parâmetro	**Método analítico**	**Limite Detecção (ppb)**
Solos		
Arsénio (As)	ICP-AES	3
Cádmio (Cd)	ICP-AES	0,3
Chumbo (Pb)	ICP-AES	3
Cobalto (Co)	ICP-AES	2
Cobre (Cu)	ICP-AES	3
Crómio Total (Cr)	ICP-AES	3
Níquel (Ni)	ICP-AES	2
Vanádio (V)	ICP-AES	2
Zinco (Zn)	ICP-AES	10
Mercúrio (Hg)	CVAAS	0,05
Hidrocarbonetos totais (TPH)	GC-FID	10
Antimónio (Sb)	ICP-AES	3
Berílio (Be)	ICP-AES	1
Estanho (Sn)	ICP-AES	5
Selénio (Se)	ICP-AES	5
PCB's	LVI-GC-MS	0,002-0,005
Águas subterrêneas		
Mercúrio (Hg)	CVAAS	0,04
PCB's	LVI-GC-MS	0,01
Antimónio (Sb)	ICP-AES	5
Arsénio (As)	ICP-AES	4
Berílio (Be)	ICP-AES	1
Cádmio (Cd)	ICP-AES	0,4
Chumbo (Pb)	ICP-AES	3
Cobalto (Co)	ICP-AES	1
Cobre (Cu)	ICP-AES	3
Crómio Total (Cr)	ICP-AES	2
Estanho (Sn)	ICP-AES	5
Níquel (Ni)	ICP-AES	2
Selénio (Se)	ICP-AES	5
Vanádio (V)	ICP-AES	2 ppb
Zinco (Zn)	ICP-AES	5 ppb
Hidrocarbonetos totais (TPH)	GC-FID/LVI-GC-FID	

ANEXO A.3 – Métodos analíticos Laboratório *Umweltlabor* (Alemanha) – Parâmetros, métodos (normas) e limites de detecção

Parâmetro	**Método Analítico**	**Limite Detecção**
Solos		
Prata (Ag)	DIN EN ISO 11885	0.02mg/kg
Sódio (Na)	DIN EN ISO 11885	0.1mg/kg
Cloretos (Cl^-)	DIN EN ISO 10304 *)	0.1mg/l
Bismuto (Bi)	DIN 38406 E7-2	0.005mg/l
Telúrio (Te)	DEV D23	0.005mg/l
Crómio Hexavalente (Cr VI)	DIN 38405 D24	0.05mg/l
Cianetos totais (CN-)	DIN ISO 11262	0.01mg/l
Nitratos (NO3-)	DIN 38406 D9	0.01mg/l
Sulfatos (SO_4^{2-})	DIN 10304-2 D20 *)	0.5mg/l
Fostatos (PO_4^{2-})	VDLUFA MetA6.2.1.1.	0.01%
Carbono Organico Total (COT)	DIN 38409 T3	0.10%
Azoto Amoniacal (NH_4^+)	DIN 38406	0.01%
*) *water extraction*		
Águas subterrâneas		
Prata (Ag)	DIN 38406 E18	0.0005ppm
Sódio (Na)	DIN 38406 E14	0.1mg/l
Cloretos (Cl^-)	DIN EN ISO 10304	0.1mg/l
Bismuto (Bi)	DIN 38406 E7-2	0.005mg/l
Telúrio (Te)	DEV D23	0.005mg/l
Crómio Hexavalente (Cr VI)	DIN 38405 E24	0.05mg/l
Cianetos totais (CN-)	DIN 38405 D13, D14	0.01mg/l
Nitratos (NO_3^-)	DIN 10304	0.01mg/l
Sulfatos (SO_4^{2-})	DIN 10304-2 D20	0.5mg/l
Fostatos (PO_4^{2-})	DIN 38405 E11	0.03mg/l
Carbono Organico Total (COT)	DIN 38409 E3	1.0mg/l
Azoto Amoniacal (NH_4^+)	DIN 38406 E5	0.01mg/l

ANEXO A.4 – Valores de Referência de Ontário (*in* OMEE, 1997, Apendix 2 – Table A (9))

Table A: Surface soil and groundwater remediation criteria for three land uses (agricultural, residential/parkland and industrial/commercial) in a potable groundwater situation.

Soil criteria for inorganics in this table apply only where surface soil pH is 5.0 To 9.0.

Chemical compound	Soil remediation criteria (ug/g)			Potable groundwater criteria (ug/L)
	Agricultural land use	Residential/ parkland land use	Industrial/ commercial land use	All land use categories
ACENAPHTHENE	15	15	15	20
ACENAPHTHYLENE	100	100	130	310
ACETONE	3.5	3.5	3.5	3000
ALDRIN	0.05	0.05	0.05	0.01
ANTHRACENE	28	28	28	12
ANTIMONY	13	13	(44) 40	60
ARSENIC	(25) 20	(25) 20	(50) 40	25
BARIUM	(1000) 750	(1000) 750	(2000) 1500	1000
BENZENE	0.24	0.24	0.24	5
BENZO(a)ANTHRACENE	6.6	6.6	6.6	0.2
BENZO(a)PYRENE	1.2	1.2	1.9	0.01
BENZO(b)FLUORANTHENE	12	12	18	0.2
BENZO(g,h,i)PERYLENE	40	40	40	0.2
BENZO(k)FLUORANTHENE	12	12	18	0.2
BERYLLIUM	1.2	1.2	1.2	4
BIPHENYL, 1,1-	0.89	0.89	0.89	350
BIS(2-CHLOROETHYL)ETHER	0.66	0.66	0.66	4.4
BIS(2-CHLOROISOPROPYL)ETHER	0.66	0.66	0.66	2.2
BIS(2-ETHYLHEXYL)PHTHALATE	100	100	100	6
BORON (AVAILABLE)	1.5+	1.5+	2+	5000
BROMODICHLOROMETHANE	0.12	0.12	0.12	5
BROMOFORM	0.11	0.11	0.11	5
BROMOMETHANE	(0.38) 0.061	(0.38) 0.061	(0.38) 0.061	(10) 3.7
CADMIUM	(4.0) 3.0	12	12	5
CARBON TETRACHLORIDE	(0.64) 0.10	(0.64) 0.10	(0.64) 0.10	5
CHLORDANE	0.29	0.29	0.29	0.04
CHLORIDE	N/V	N/V	N/V	250000
CHLOROANILINE, p-	1.3	1.3	1.3	28
CHLOROBENZENE	2.4	2.4	2.4	30
CHLOROFORM	0.13	0.13	0.13	5
CHLOROPHENOL, 2-	0.1	0.1	0.1	0.3
CHROMIUM (TOTAL)	(1000) 750	(1000) 750	(1000) 750	50
CHROMIUM (VI)	(10) 8.0	(10) 8.0	(10) 8.0	50
CHRYSENE	12	12	17	0.5
COBALT	(50) 40	(50) 40	(100) 80	100
COPPER	(200) 150	(300) 225	(300) 225	23
CYANIDE (FREE)	100	100	100	52

ANEXO A.4 – Valores de Referência de Ontário (*in* OMEE, 1997, Apendix 2 – Table A (9)) (continuação)

Table A: Surface soil and groundwater remediation criteria for three land uses (agricultural, residential/parkland and industrial/commercial) in a potable groundwater situation.				
Soil criteria for inorganics in this table apply only where surface soil pH is 5.0 To 9.0.				
Chemical compound	Soil remediation criteria (ug/g)			Potable groundwater criteria (ug/L)
	Agricultural land use	Residential/	Industrial/	All land use categories
DDD	2.2	2.2	3.5	6
DDE	1.6	1.6	2.4	20
DDT	1.6	1.6	2	0.05
DIBENZO(a,h)ANTHRACENE	1.2	1.2	1.9	0.2
DIBROMOCHLOROMETHANE	0.09	0.09	0.09	5
DICHLOROBENZENE, 1,2- (o-DCB)	0.88	0.88	0.88	3
DICHLOROBENZENE, 1,3- (m-DCB)	30	30	30	630
DICHLOROBENZENE, 1,4- (p-DCB)	0.32	0.32	0.32	1
DICHLOROBENZIDINE, 3,3'-	1.3	1.3	1.3	83
DICHLOROETHANE, 1,1-	3	3	3	70
DICHLOROETHANE, 1,2-	(0.05) 0.022	(0.05) 0.022	(0.05) 0.022	5
DICHLOROETHYLENE, 1,1-	(0.015) 0.0024	(0.015) 0.0024	(0.015) 0.0024	(0.41) 0.66
DICHLOROETHYLENE, CIS-1,2-	2.3	2.3	2.3	70
DICHLOROETHYLENE, TRANS-1,2-	4.1	4.1	4.1	100
DICHLOROPHENOL, 2,4-	0.3	0.3	0.3	0.3
DICHLOROPROPANE, 1,2-	(0.12) 0.019	(0.12) 0.019	(0.12) 0.019	5
DICHLOROPROPENE, 1,3-	(0.04) 0.0066	(0.04) 0.0066	(0.04) 0.0066	1.4
DIELDRIN	0.05	0.05	0.05	0.02
DIETHYL PHTHALATE	0.71	0.71	0.71	30
DIMETHYL PHTHALATE	0.7	0.7	0.7	30
DIMETHYLPHENOL, 2,4-	0.94	0.94	0.94	140
DINITROPHENOL, 2,4-	0.2	0.2	0.2	42
DINITROTOLUENE, 2,4-	0.66	0.66	0.66	0.5
DIOXIN/FURAN (ng TEQ/g soil)	0.01	1	1	0.000015
ENDOSULFAN	0.18	0.18	0.18	0.35
ENDRIN	0.05	0.05	0.05	0.05
ETHYLBENZENE	0.28	0.28	0.28	2.4
ETHYLENE DIBROMIDE	(0.01) 0.0056	(0.01) 0.0056	(0.012) 0.0056	1
FLUORANTHENE	40	40	40	130
FLUORENE	340	340	340	280
HEPTACHLOR	(0.12)0.084	(0.12)0.084	(0.15)0.084	0.04
HEPTACHLOR EPOXIDE	0.06	0.06	0.09	3
HEXACHLOROBENZENE	0.46	0.46	0.76	(1.0) 0.62
HEXACHLOROBUTADIENE	(2.2) 0.38	(2.2) 0.38	(2.2) 0.38	0.45
HEXACHLOROCYCLOHEXANE, Gamma	0.41	0.41	0.49	0.8
HEXACHLOROETHANE	(6.3) 3.8	(6.3) 3.8	(8.5) 3.8	2.5
INDENO(1,2,3-cd)PYRENE	12	12	19	0.2
LEAD	200	200	1000	10
MERCURY	10	10	10	0.12
METHOXYCHLOR	4	4	4	0.3
METHYL ETHYL KETONE	0.27	0.27	0.27	350
METHYL ISOBUTYL KETONE	0.48	0.48	0.48	350
METHYL MERCURY	6.8++	6.8++	10++	0.12

ANEXO A.4 – Valores de Referência de Ontário (*in* OMEE, 1997, Apendix 2 – Table A (9)) (continuação)

Table A: Surface soil and groundwater remediation criteria for three land uses (agricultural, residential/parkland and industrial/commercial) in a potable groundwater situation.				
Soil criteria for inorganics in this table apply only where surface soil pH is 5.0 To 9.0.				
Chemical compound	Soil remediation criteria (ug/g)			Potable groundwater criteria (ug/L)
	Agricultural land use	Residential/	Industrial/	All land use categories
METHYL TERT BUTYL ETHER	5.7	5.7	5.7	700
METHYLENE CHLORIDE	1.1	1.1	1.1	50
METHYLNAPHTHALENE, 2-(*1-)	1.2	1.2	1.2	10
MOLYBDENUM	5	40	40	7300
NAPHTHALENE	4.6	4.6	4.6	21
NICKEL	(200) 150	(200) 150	(200) 150	100
NITRATE	N/V	N/V	N/V	10000
NITRATE/NITRITE	N/V	N/V	N/V	N/V
NITRITE	N/V	N/V	N/V	1000
NITROGEN (TOTAL %)	N/V	N/V	N/V	N/V
PENTACHLOROPHENOL	5	5	5	30
PETROLEUM HYDROCARBONS (gas/diesel)	100	100	100	1000
PETROLEUM HYDROCARBONS (heavy oils)	1000	1000	1000	1000
PHENANTHRENE	40	40	40	63
PHENOL	40	40	40	4200
POLYCHLORINATED BIPHENYLS	0.5	5.0	25	0.2
PYRENE	250	250	250	40
SELENIUM	2.0	10	10	10
SILVER	(25) 20	(25) 20	(50) 40	1.2
SODIUM	N/V	N/V	N/V	200000
STYRENE	(1.7) 1.2	(1.7) 1.2	(1.7) 1.2	100
TETRACHLOROETHANE, 1,1,1,2-	(0.12) 0.019	(0.12) 0.019	(0.12) 0.019	5.0
TETRACHLOROETHANE, 1,1,2,2-	0.01	0.01	0.01	1.0
TETRACHLOROETHYLENE	0.45	0.45	0.45	5.0
THALLIUM	4.1	4.1	32	2.0
TOLUENE	2.1	2.1	2.1	24
TRICHLOROBENZENE, 1,2,4-	30	30	30	70
TRICHLOROETHANE, 1,1,1-	(34) 26	(34) 26	(34) 26	200
TRICHLOROETHANE, 1,1,2-	0.28	0.28	0.28	5.0
TRICHLOROETHYLENE	(3.9) 1.1	(3.9) 1.1	(3.9) 1.1	50
TRICHLOROPHENOL 2,4,5-	3.2	3.2	3.2	200
TRICHLOROPHENOL, 2,4,6-	0.66	0.66	0.66	2.0
VANADIUM	(250) 200	(250) 200	(250) 200	200
VINYL CHLORIDE	(0.0075) 0.003	(0.0075) 0.003	(0.0075) 0.003	(1.3) 0.5
XYLENES	25	25	25	300
ZINC	(800) 600	(800) 600	(800) 600	1100
ELECTRICAL CONDUCTIVITY (mS/cm)	0.70	0.70	1.4	N/A
( ) Criterion value in brackets applies to medium and fine textured soils. + Boron soil criterion based on Hot Water Extract. - N/A = Not applicable. N/V = No Value. ++ Analysis for methyl mercury is only required when the total mercury criterion is exceeded. (*1 -) 2-methyl naphthalene soil criterion os applicable to 1-methyl naphthalene with the provision that of both are detected in the soil, the sum of the two concentrations cannot exceed the soil criterion.				

ANEXO B – FASES DE INVESTIGAÇÃO *IN SITU*

ANEXO B.1 – FASE DE INVESTIGAÇÃO PRELIMINAR

Tabela B 1.1 – Fontes FRX – Limites de detecção (isótopos de cádmio, ferro e amerício

Quadro B 1.1 – Leituras FRX (NITON) Estatísticos (Fase preliminar)

ANEXO B.2 – FASE EXPLORATÓRIA

Quadro B.2.1 – Resumo dos poços (Fase exploratória)

Quadro B.2.2 – Resumo das sondagens (Fase exploratória)

Quadro B.2.3 – Amostras de solo – Estatísticos (Fase exploratória)

Quadro B.2.4 – Amostras de água - Estatísticos (Fase exploratória)

Quadro B.2.5 – Amostras de solo (nível superior) - Estatísticos (Fase exploratória)

Quadro B.2.6 – Amostras de solo (nível inferior) - Estatísticos (Fase exploratória)

ANEXO B.3 – FASE DETALHADA

Quadro B.3.1 – Resumo dos poços (Fase detalhada)

Quadro B.3.2 – Resumo das sondagens (Fase detalhada)

Quadro B.3.3 –Amostras de solo - Estatísticos (Fase detalhada)

Quadro B.3.4 – Amostras de água - Estatísticos (Fase detalhada)

ANEXO B.1 – FASE DE INVESTIGAÇÃO PRELIMINAR

Tabela B.1.1 – Fontes FRX – Limites de detecção (isótopos de cádmio, ferro e amerício)

Elemento químico	Areia (sílica) (mg/kg)	SRM (Soil Real Matrix) (mg/kg)
^{109}Cd Isótopo (40mCi)		
Cr	115	160
Mn	60	230
Fe	100	230
Co	50	230
Ni	75	75
Cu	50	75
Zn	30	60
As	10	12
Se	7	10
Pb	12	15
Hg	15	18
Rb	5	7
Sr	10	15
Zr	5	18
Mo	5	7
^{55}Fe Isótopo (20mCi)		
V	120	100
Ti	350	520
Ca	0.15%	0.13%
K	0.35%	0.35%
^{241}Am Isótopo (14mCi)		
Cd	35	50
Ag	190	130
Ba	35	80
Sn	140	180
Sb	65	35

Quadro B.1.1 –Leituras FRX - NITON - Estatísticos

Elemento	Mo	Zr	Pb	Zn	Cu	Ni	Co	Fe
Média	1393.8	52.2	13674.7	3028.8	13809.9	77.6	5.9	84738.1
Mediana	14.1	39.4	677.9	1071.2	1525.0	0.0	0.0	33804.9
Mínimo	0.0	0.0	50.8	81.0	0.0	0.0	0.0	2393.9
1º Quartil	5.8	5.9	229.9	535.7	311.1	0.0	0.0	18571.8
3º Quartil	28.1	92.3	9080.3	3698.1	22305.2	39.3	0.0	85583.0
Máximo	87657.1	198.7	185484.8	28510.2	101476.7	2617.1	246.7	935792.0
Desv. Padrão	10954.1	54.0	35313.1	4814.3	22620.5	330.9	34.5	152344.2
Coef. Var.	7.8	1.0	2.5	1.5	1.6	4.2	5.8	1.8
Amplitude	87657.1	198.8	185434.0	28429.3	101476.7	2617.2	246.8	933398.2
Intervalo Interquartil	22.4	86.4	8850.4	3162.4	21994.0	39.3	0.0	67011.2
Coef. Ass.	8.0	1.0	3.6	3.2	2.0	7.4	6.3	4.1

Quadro B.1.1 –Leituras FRX - NITON - Estatísticos (continuação)

Elemento	Mn	Cr	Sr	Rb	Se	As	Hg
Média	215.6	324.7	279.1	62.4	78.0	8200.3	40.4
Mediana	86.7	0.0	202.3	45.2	11.8	278.9	3.9
Mínimo	0.0	0.0	33.9	8.3	0.0	14.7	0.0
1º Quartil	0.0	0.0	125.4	29.5	1.2	84.5	0.0
3º Quartil	405.5	0.0	369.0	68.7	24.7	2916.4	25.6
Máximo	988.7	19513.9	977.0	725.0	2318.1	215275.6	510.0
Desv. Padrão	270.4	2437.7	222.0	90.0	301.6	29281.5	92.4
Coef. Var.	1.2	7.5	0.8	1.4	3.9	3.6	2.3
Amplitude	988.7	19513.9	943.1	716.8	2318.1	215261.0	510.1
Intervalo Interquartil	405.5	0.0	243.6	39.3	23.5	2831.9	25.6
Coef. Ass.	1.3	8.0	1.5	6.6	6.8	6.1	3.6

ANEXO B.2 – FASE EXPLORATÓRIA

Quadro B.2.1 – Resumo dos poços (Fase exploratória)

Quadro B.2.2 – Resumo das sondagens (Fase exploratória)

Quadro B.2.3 – Amostras de solo - Estatísticos (Fase exploratória)

Quadro B.2.4 – Amostras de água - Estatísticos (Fase exploratória)

Quadro B.2.5 –Amostras de solo (nível superior) - Estatísticos (Fase exploratória)

Quadro B.2.6 – Amostras de solo (nível inferior) - Estatísticos (Fase exploratória)

Quadro B.2.1 – Resumo dos poços (Fase exploratória)

Poço	Comprimento (m)	Profundidade Nível Freático (m)	Referência da amostra colhidas
P1	3.7	-	P1A, P1B, P1C
P2	1.5	-	P2A, P2B
P3	3.3	-	P3A, P3B
P4	3.2	-	P4A
P5	2.9	2.7	P5A
P6	3.2	-	P6A, P6B
P7	2.8	-	P7A, P7B
P8	3.3	-	P8A, P8B, P8C
P9	2.4	2.3	P9R
P10	1.6	1.4	P10A
P11	2.4	1.4	-
P12	2.7	2.5	P12A
P13	3.4	3.2	P13A, P13B
P14	2.1	1.9	P14A
P15	2.4	2.0	P15A
P16	2.3	1.8	P16A
P17	2.3	-	P17A, P17B
P18	3.5	-	P18A
P19	3.3	-	P19A, P19B
P20	3.3	3.0	P20A, P20B, P20C
P21	3.4	-	P21A, P21B
P22	3.7	-	P22A, P22B, P22C
P23	3.7	3.4	P23A, P23B
P24	3.3	2.3	-
P25	3.2	3.1	P25A
P26	3.0	2.4	P26A
P27	3.5	2.8	P27A, P27B
P28	3.6	3.4	P28A, P28B
P29	3.1	-	P29A, P29B
P30	2.4	2.2	-
P31	3.0	2.7	P31A
P32	2.5	2.3	P32A
P33	2.5	1.9	-
P34	2.7	2.5	P34A
P35	1.8	1.6	P35A
P36	3.5	-	P36A, P36B
P37	4.1	-	P37A, P37B
P38	2.4	2.3	P38A
P39	3.8	3.4	P39A, P39B
P40	3.8	-	P40A, P40B, P40C
P41	2.2	2.0	P41A

Quadro B.2.2 – Resumo das sondagens (Fase exploratória)

Sondagem	Comprimento (m)	Profundidade Nível Freático (m)	Amostras solos recolhidas
S01	9.0	4.54	S01A
S02	9.0	5.19	S02A
S03	9.0	5.51	S03A e S03B
S04	7.0	4.38	-
S05	7.5	não disponível	-
S06	7.5	2.86	-
S07	7.0	3.95	-
S08	7.5	3.70	-

Quadro B.2.3 – Amostras de solo - Estatísticos (Fase exploratória)

Elemento	Unidade	Mínimo	Máximo	Média	Desvio padrão	Coeficiente variação
As	**mg/kg**	1,5	1500	167,36	341,27	2,04
Ba	**mg/kg**	2,5	1100	35,07	139,17	3,97
Cd	**mg/kg**	0,15	1,5	0,22	0,27	1,21
Co	**mg/kg**	1	19	2,13	2,89	1,36
Cu	**mg/kg**	1,5	1100	100,52	198,35	1,97
Hg	**mg/kg**	0,02	3,8	0,25	0,67	2,67
Ni	**mg/kg**	1	48	4,51	6,95	1,54
Pb	**mg/kg**	1,5	550	41	97,25	2,37
Zn	**mg/kg**	5	350	36,44	53,63	1,47
Sb	**mg/kg**	1,5	1100	24,58	142,1	5,78

Quadro B.2.4 – Amostras de água - Estatísticos (Fase exploratória)

Elemento	Unidade	Mínimo	Máximo	Média	Desvio padrão	Coeficiente variação
As	**µ/l**	11,00	18000,00	4471,83	6963,07	1,56
Cd	**µ/l**	1,30	120,00	31,54	37,53	1,19
Co	**µ/l**	6,00	3200,00	515,75	1095,11	2,12
Cu	**µ/l**	110,00	9900,00	3812,86	4012,65	1,05
Hg	**µ/l**	0,08	2,20	0,61	0,91	1,49
Pb	**µ/l**	21,00	1100,00	308,50	528,64	1,71
Ni	**µ/l**	11,00	5400,00	885,50	1838,12	2,08
Se	**µ/l**	65,00	1900,00	982,50	1297,54	1,32
Zn	**µ/l**	69,00	23000,00	10671,13	9838,78	0,92

Quadro B.2.5 – Amostras de solo (nível superior) – Estatísticos (Fase exploratória)

Variável	Unidade	Média (mg/kg)	Mínimo (mg/kg)	Máximo (mg/kg)	Desvio Padrão (σ)	Coeficiente variação (cv)
Profundidade	m	1.6	0.9	2.1	0.3	0.2
Peso seco	**(% m/m)**	89.6	78.8	96.7	4.1	0.0
Matéria orgânica	**(mg/kg)**	0.9	0.3	16.0	2.7	2.9
argila	**(% m/m)**	5.6	0.5	15.5	4.0	0.7
As	**(mg/kg)**	248.5	1.5	1500.0	428.5	1.7
Ba	**(mg/kg)**	51.6	2.5	1100.0	185.8	3.6
Cd	**(mg/kg)**	0.3	0.2	1.5	0.3	1.3
Co	**(mg/kg)**	2.4	1.0	19.0	3.5	1.4
Cr	**(mg/kg)**	8.8	1.5	65.0	11.2	1.3
Cu	**(mg/kg)**	93.4	1.5	1100.0	207.9	2.2
Hg	**(mg/kg)**	0.4	0.0	3.8	0.9	2.4
Mo	**(mg/kg)**	0.9	0.5	10.0	1.7	1.9
Ni	**(mg/kg)**	5.0	1.0	48.0	8.3	1.7
Pb	**(mg/kg)**	56.8	1.5	550.0	125.5	2.2
Sb	**(mg/kg)**	41.5	1.5	1100.0	188.2	4.5
Se	**(mg/kg)**	2.6	2.5	6.0	0.6	0.2
Sn	**(mg/kg)**	5.0	2.5	66.0	11.0	2.2
V	**(mg/kg)**	9.9	1.0	31.0	8.0	0.8
Zn	**(mg/kg)**	43.7	5.0	350.0	64.9	1.5
Bi	**(mg/kg)**	8.8	1.0	119.0	25.2	2.8
Ag	**(mg/kg)**	0.7	0.5	2.3	0.5	0.8
Te	**(mg/kg)**	18.2	4.6	31.6	5.7	0.3
Cn	**(mg/kg)**	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0
Na	**(mg/kg)**	271.2	22.0	1594.0	412.4	1.5
PO4	**(mg/kg)**	1338.1	24.0	8186.0	2013.6	1.5
NH4	**(mg/kg)**	83.0	0.1	574.6	146.9	1.8
Cl	**(mg/kg)**	15.0	1.6	86.4	19.5	1.3
Cr 6	**(mg/kg)**	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
NO3	**(mg/kg)**	19.7	0.3	102.0	29.0	1.5
SO4	**(mg/kg)**	85.4	5.3	460.0	93.2	1.1
TOC	**(mg/kg)**	1.6	0.5	3.6	0.7	0.5

Quadro B.2.6 – Amostras de solo (nível inferior) - Estatísticos (Fase exploratória)

Variável	Unidade	Média	Mínimo (mg/kg)	Máximo (mg/kg)	Desvio Padrão (σ)	Coeficiente variação (cv)
Profundidade	**m**	3.1	2.5	4.3	0.4	0.1
Peso seco	**(% m/m)**	90.3	86.2	95.5	2.7	0.0
Matéria orgânica	**(mg/kg)**	0.3	0.3	0.8	0.2	0.5
Argila	**(% m/m)**	9.0	2.0	27.0	5.6	0.6
As	**(mg/kg)**	40.9	1.5	350.0	75.9	1.9
\Ba	**(mg/kg)**	14.6	2.5	35.0	8.9	0.6
Cd	**(mg/kg)**	0.2	0.2	0.2	0.0	0.0
Co	**(mg/kg)**	1.9	1.0	9.0	2.2	1.1
Cr	**(mg/kg)**	8.8	1.5	27.0	6.8	0.8
Cu	**(mg/kg)**	130.2	1.5	780.0	210.1	1.6
Hg	**(mg/kg)**	0.1	0.0	0.6	0.2	1.6
Mo	**(mg/kg)**	0.5	0.5	0.5	0.0	0.0
Ni	**(mg/kg)**	4.1	1.0	23.0	4.9	1.2
Pb	**(mg/kg)**	23.3	1.5	110.0	35.6	1.5
Sb	**(mg/kg)**	2.3	1.5	14.0	2.8	1.2
Se	**(mg/kg)**	2.5	2.5	2.5	0.0	0.0
Sn	**(mg/kg)**	2.5	2.5	2.5	0.0	0.0
V	**(mg/kg)**	10.6	1.0	22.0	6.5	0.6
Zn	**(mg/kg)**	25.4	5.0	71.0	13.9	0.5
Bi	**(mg/kg)**	2.6	1.0	13.1	3.3	1.3
Ag	**(mg/kg)**	0.5	0.5	0.5	0.0	0.0
Te	**(mg/kg)**	19.9	5.5	29.3	5.6	0.3
Cn	**(mg/kg)**	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0
Na	**(mg/kg)**	197.3	13.2	1145.0	270.6	1.4
PO4	**(mg/kg)**	500.8	1.0	3751.0	936.8	1.9
NH4	**(mg/kg)**	104.5	0.1	882.0	232.8	2.2
Cl	**(mg/kg)**	19.5	1.0	165.0	35.5	1.8
Cr 6	**(mg/kg)**	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
NO3	**(mg/kg)**	18.3	0.8	125.0	35.3	1.9
SO4	**(mg/kg)**	91.9	9.9	523.0	125.0	1.4
TOC	**(mg/kg)**	1.4	0.5	4.9	1.2	0.9

ANEXO B.3 – FASE DE INVESTIGAÇÃO DETALHADA

Quadro B.3.1 – Resumo dos poços (Fase detalhada)

Quadro B.3.2 – Resumo das sondagens (Fase detalhada)

Quadro B.3.3 – Amostras de solo - Estatísticos dos elementos químicos (Fase detalhada)

Quadro B.3.4 – Amostras de água - Estatísticos dos elementos químicos (Fase detalhada)

Quadro B.3.1 – Resumo dos poços (Fase detalhada)

Poços	Comprimento (m)	Espessura aterro/ Resíduos (m)	Profundidade Nível Freático (m)	Amostras colhidas Profundidades (m)
P101	3,0	2,5	2,2	-
P102	3,6	1,9	-	A - 2.1, B - 2.5
P103	2,8	0,6	2,5	A - 0.9, B - 1.7
P104	4,2	2,1	-	A - 2.6, B - 3.5
P105	3,6	1,2	2,5	A - 1.5, B - 2.4
P106	4,0	1,1	3,7	A - 1.2, B - 1.8, C - 2.9
P107	4,4	-	-	A - 1.7, B - 3.2
P108	3,9	-	-	A - 1.7, B - 2.5
P109	3,6	-	-	A - 1.1, B - 2.3, C - 3.4
P110	3,9	-	3,8	A - 1.9, B - 3.2
P111	4,4	-	-	A - 0.7, B - 1.7, C - 3.0

Quadro B.3.2 – Resumo das sondagens (Fase detalhada)

Sondagens	Comprimento (m)	Nível Freático (m)	PH	Condutividade (mS)	Amostras (referência)
S101	9,0	3,85	5,60	8,40	S101
S102	9,0	3,07	3,50	2,67	S102
S103	9,0	2,67	6,52	>20	S103
S104	9,0	2,88	2,90	4,80	S104
S105	10,5	4,02	7,05	>20	S105
S106	10,5	3,53	1,60	> 20	S106
S107	10,5	4,50	2,78	8,70	S107
S108	13,5	3,70	2,84	18,06	S108
S109	9,0	3,21	1,44	>20	S109
S110	10,5	5,07	3,80	14,30	S110
S111	10,5	4,46	6,02	0,78	S111
S112	9,0	2,20	1,22	>20	S112
S113	15,0	5,35	3,51	5,08	S113
S114	13,5	10,90	6,20	1,09	S114

Quadro B.3.3 – Amostras de solo - Estatísticos dos elementos químicos (Fase detalhada)

Variável	Unidade	média	mínimo	máximo	Desvio Padrão (σ)	Coeficiente variação (cv)
As	**mg/kg**	129,82	0,50	1500,00	278,66	2,15
Ba	**mg/kg**	29,21	2,50	1100,00	108,65	3,72
Cd	**mg/kg**	0,23	0,15	1,50	0,21	0,91
Co	**mg/kg**	1,78	0,50	19,00	2,34	1,31
Cu	**mg/kg**	74,27	1,50	1100,00	160,01	2,15
Hg	**mg/kg**	0,24	0,02	3,80	0,60	2,52
Ni	**mg/kg**	5,62	1,00	48,00	7,21	1,28
Pb	**mg/kg**	32,13	1,50	550,00	77,75	2,42
Sb	**mg/kg**	14,70	0,05	1100,00	109,81	7,47
Se	**mg/kg**	1,73	0,10	6,00	1,18	0,68
Zn	**mg/kg**	32,22	0,10	350,00	44,19	1,37

Quadro B.3.4 – Amostras de água - Estatísticos dos elementos químicos (Fase detalhada)

Variável	Unidade	média	mínimo	máximo	Desvio Padrão (σ)	Coeficiente variação (cv)
As	**ug/l**	16829,29	1130,00	60000,00	21808,12	1,30
Ba	**ug/l**	26,43	5,00	180,00	55,35	2,09
Cd	**ug/l**	87,45	0,25	680,00	185,36	2,12
Co	**ug/l**	594,82	2,50	1900,00	580,29	0,98
Cu	**ug/l**	16370,07	1,00	88500,00	23853,26	1,46
Hg	**ug/l**	80,76	0,05	470,00	144,82	1,79
Ni	**ug/l**	707,32	2,50	2150,00	756,19	1,07
Pb	**ug/l**	486,07	2,50	3440,00	1026,64	2,11
Sb	**ug/l**	0,10	0,00	1,18	0,31	3,01
Se	**ug/l**	0,00	0,00	0,02	0,00	1,01
Zn	**ug/l**	31046,86	66,00	148000,00	40225,02	1,30

ANEXO C – VARIOGRAMAS – FASE DETALHADA

Figura C.1 - Variogramas direccionais – teor em As – Nível A (fase detalhada)

Figura C.2 – Variogramas direccionais - Indicatriz As>=20mg/kg - Nível A

Figura C.3 - Variogramas direccionais - Indicatriz As>=40mg/kg - Nível A

Figura C.4 - Variogramas direccionais – teor em As – Nível B (fase detalhada)

Figura C.5 - Variogramas direccionais - Indicatriz As>=20mg/kg Nível B

Figura C.6 - Variogramas direccionais - Indicatriz As>=40mg/kg - Nível B

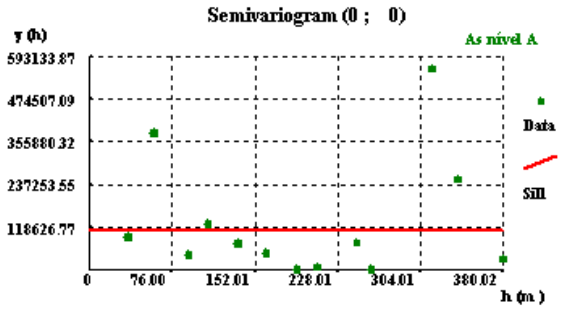
Figura C.7 - Variogramas direccionais – teor em As – Nível C (fase detalhada)

Figura C.8 - Variogramas direccionais - Indicatriz As>=20mg/kg - Nível C

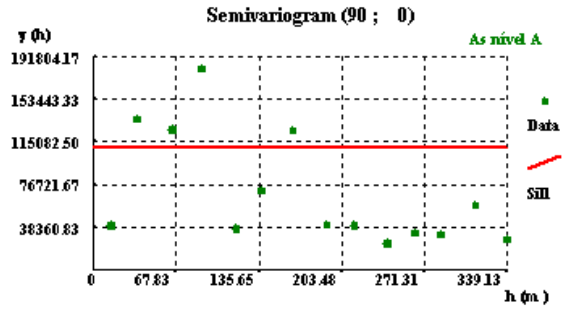
Figura C.9 - Variogramas direccionais - Indicatriz As>=40mg/kg - Nível C

Anexo C - Variogramas – Fase Detalhada

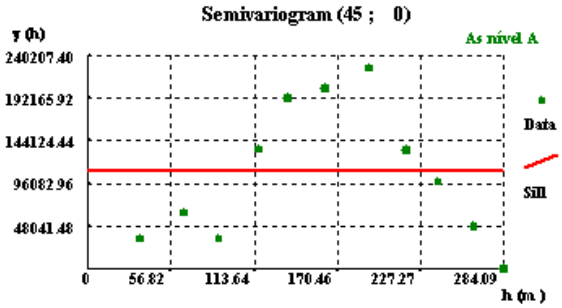
Nível A – Teores As



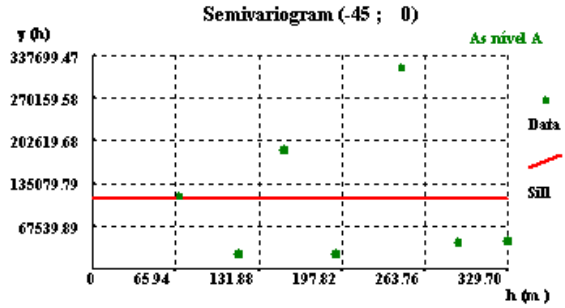
Direcção N-S



Direcção E-W



Direcção NE-SW

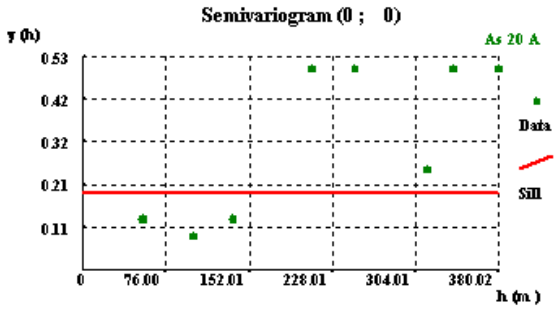


Direcção NW-SE

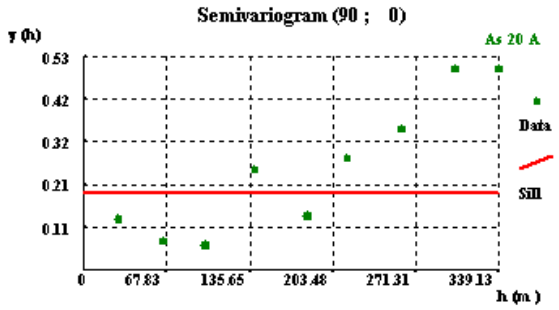
Figura C.1 - Variogramas direccionais – teor em As – Nível A (fase detalhada)

Anexo C - Variogramas – Fase Detalhada (continuação)

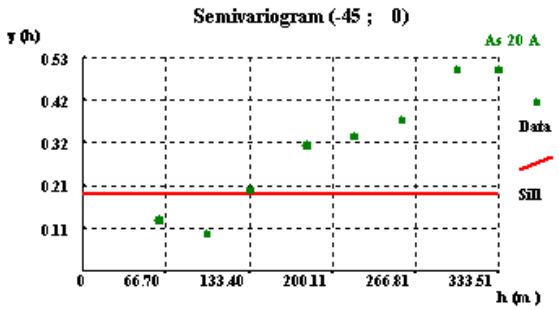
Nível A – Indicatriz As>=20mg/kg



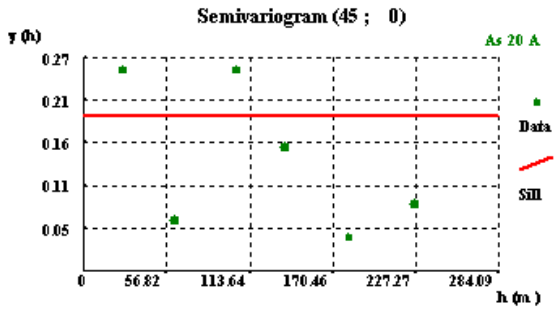
Direcção N-S



Direcção E-W



Direcção NE-SW

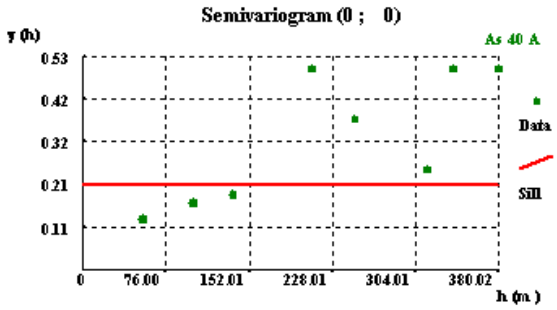


Direcção NW-SE

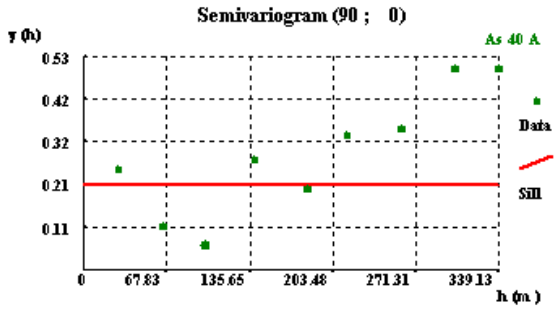
Figura C.2 - Variogramas direccionais – As>=20mg/kg – Nível A (fase detalhada)

Anexo C - Variogramas – Fase Detalhada (continuação)

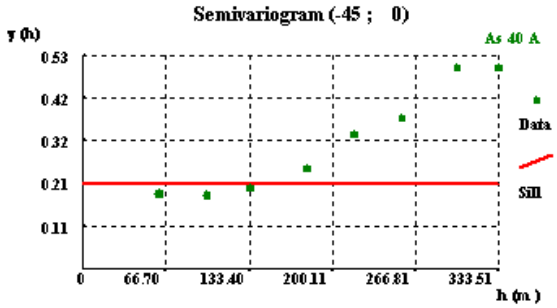
Nível A – Indicatriz As>=40mg/kg



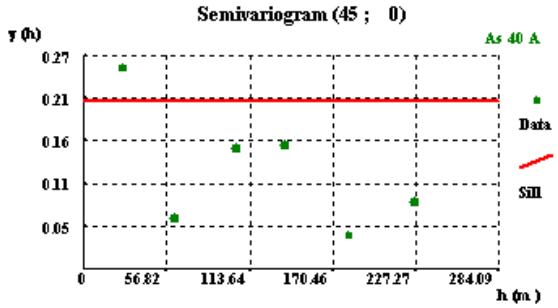
Direcção N-S



Direcção E-W



Direcção NE-SW

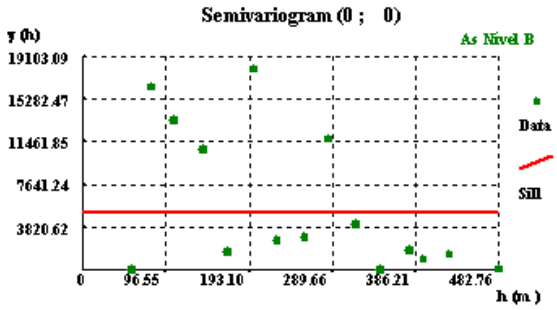


Direcção NW-SE

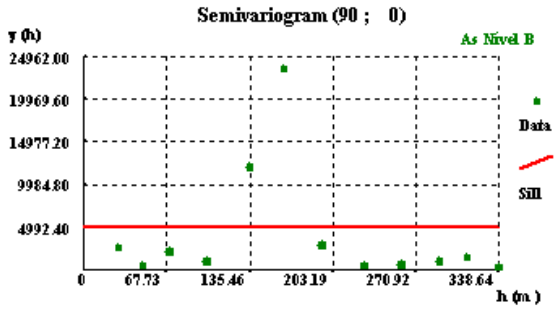
Figura C.3 - Variogramas direccionais – As>=40mg/kg – Nível A (fase detalhada)

Anexo C - Variogramas – Fase Detalhada

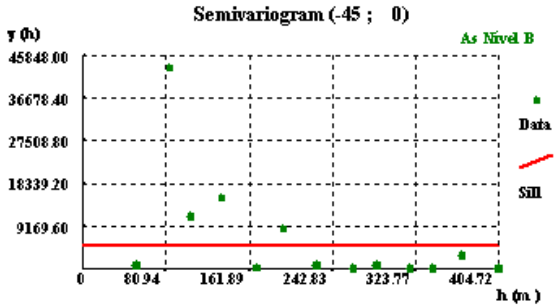
Nível B – Teores As



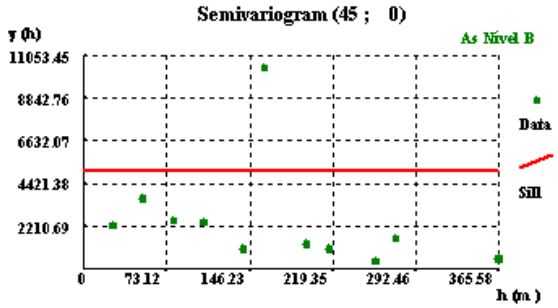
Direcção N-S



Direcção E-W



Direcção NE-SW

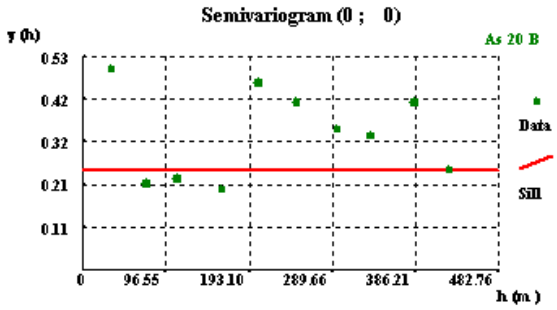


Direcção NW-SE

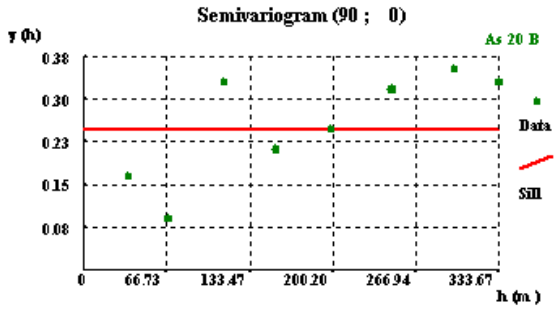
Figura C.4 - Variogramas direccionais – teor em As – Nível B (fase detalhada)

Anexo C - Variogramas – Fase Detalhada (continuação)

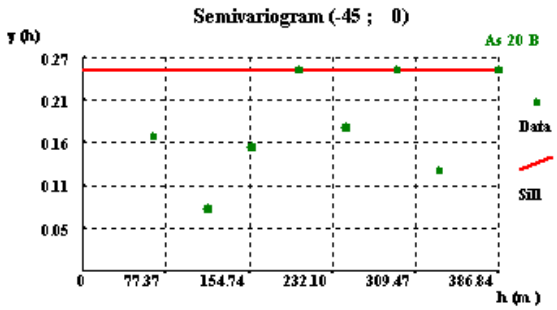
Nível B – Indicatriz As>=20mg/kg



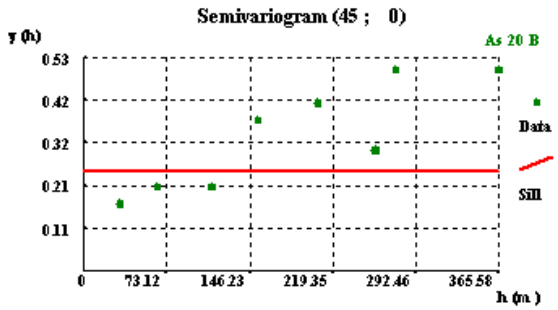
Direcção N-S



Direcção E-W



Direcção NE-SW

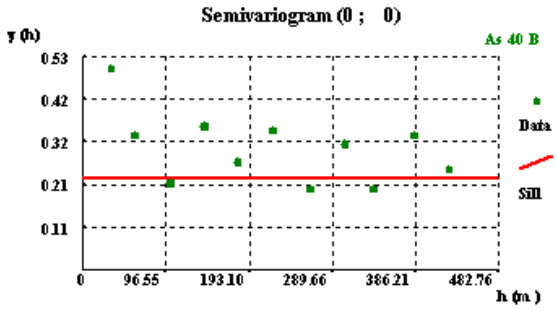


Direcção NW-SE

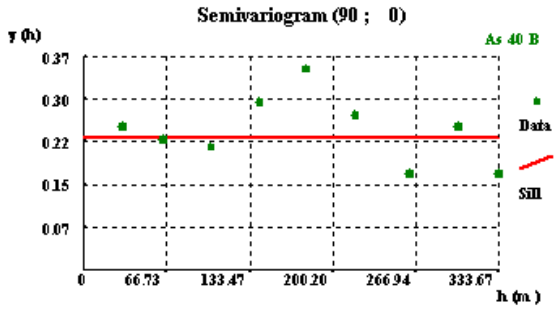
Figura C.5 - Variogramas direccionais – As>=20mg/kg – Nível B (fase detalhada)

Anexo C - Variogramas – Fase Detalhada (continuação)

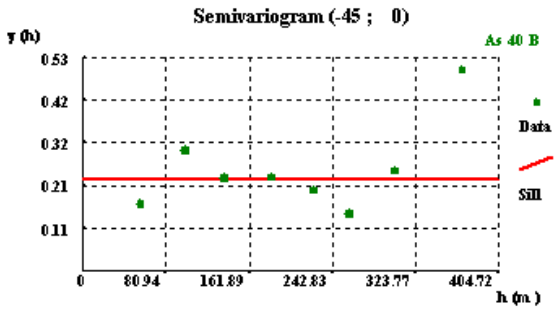
Nível B – Indicatriz As>=40mg/kg



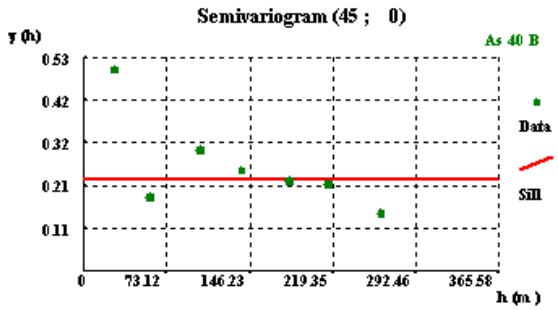
Direcção N-S



Direcção E-W



Direcção NE-SW

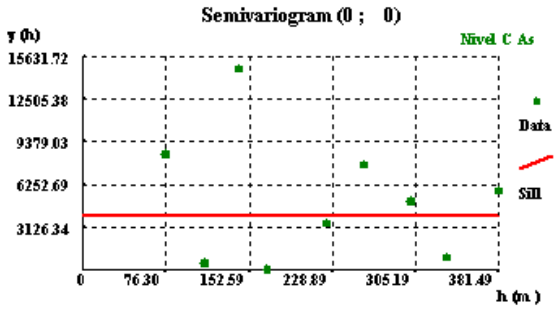


Direcção NW-SE

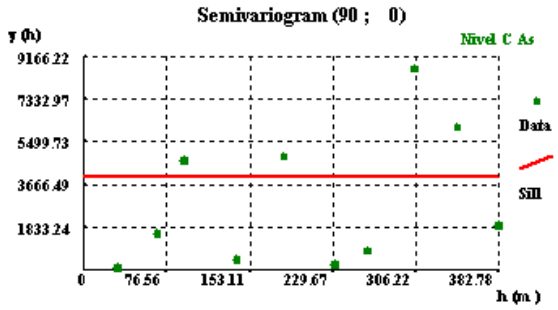
Figura C.6 - Variogramas direccionais –As>=40mg/kg – Nível B (fase detalhada)

Anexo C - Variogramas – Fase Detalhada

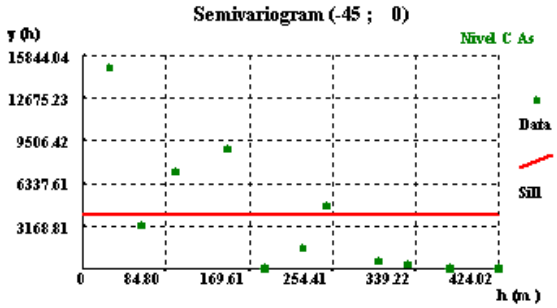
Nível C – Teores As



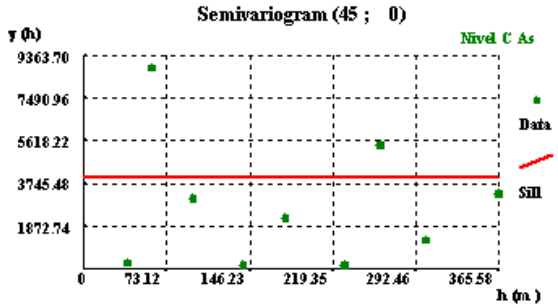
Direcção N-S



Direcção E-W



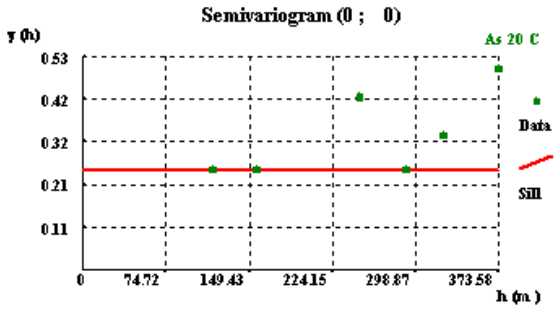
Direcção NE-SW



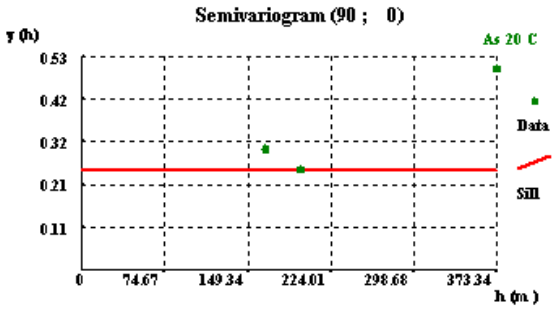
Direcção NW-SE

Figura C.7 - Variogramas direccionais –Teores As – Nível C (fase detalhada)

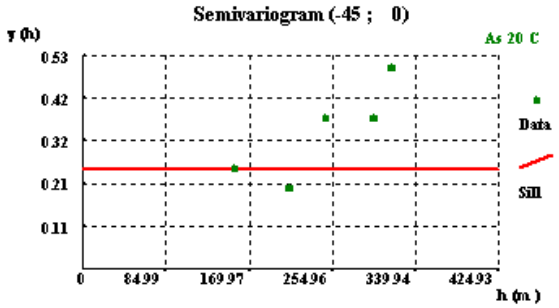
Anexo C - Variogramas – Fase Detalhada (continuação)
Nível C – Indicatriz As>=20mg/kg



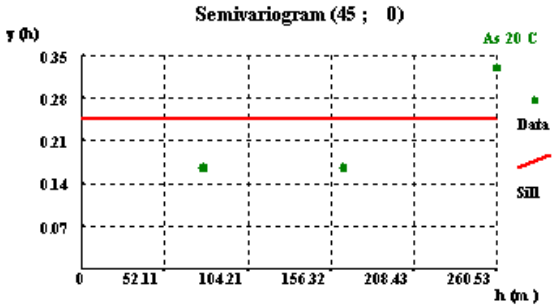
Direcção N-S



Direcção E-W



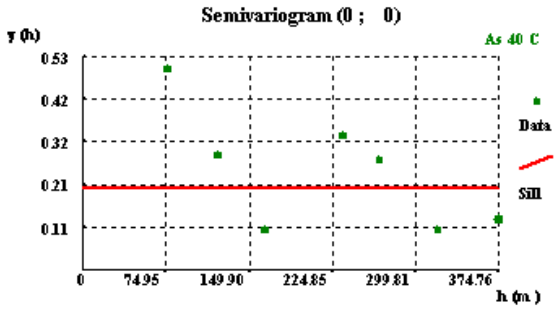
Direcção NE-SW



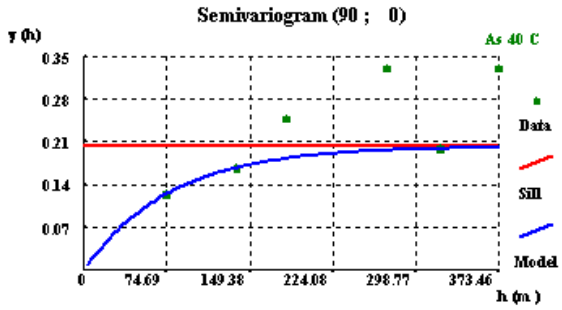
Direcção NW-SE

Figura C.8 - Variogramas direccionais – As>=20mg/kg – Nível C (fase detalhada)

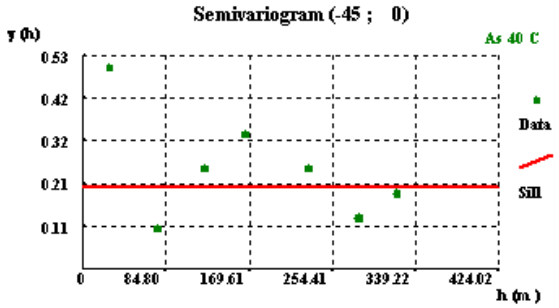
Anexo C - Variogramas – Fase Detalhada (continuação)
Nível C – Indicatriz As>=40mg/kg



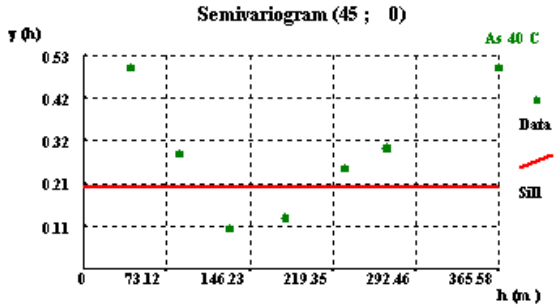
Direcção N-S



Direcção E-W



Direcção NE-SW



Direcção NW-SE

Figura C.9 - Variogramas direccionais – As>=40mg/kg – Nível C (fase detalhada)

ANEXO D – TECNOLOGIAS PARA O TRATAMENTOS DE SOLOS, RESÍDUOS E ÁGUAS CONTAMINADAS

Técnicas utilizadas para o tratamento do arsénio

Este texto foi realizado com base nos documentos "Arsenic Treatment Technologies for Soil, Waste and Water", da USEPA (2002), "Remediation of contaminated land technology implementation in Europe" (CLARINET, 2002c), e outros (LECOMTE, 1999; COSTA *et al*, 2002-2005a) e tem por objectivo o levantamento das tecnologias mais utilizadas para a descontaminação de terrenos (solos, resíduos e águas) contaminados por arsénio. Faz-se uma descrição sumária das tecnologias em referência dando relevo ao modo de operacionalidade, vantagens e condicionalismos de aplicação, factores e custos de operacionalidade, quando disponíveis. Na Tabela D.1, apresenta-se uma listagem das tecnologias abordadas (USEPA, 2002).

Tabela D.1 – Técnicas utilizadas para o tratamento do arsénio (*in* USEPA, 2002)

Tecnologia	**Solos (a)**	**Resíduos (b)**	**Águas**		
			Águas subterrâneas e superficiais (c)	**Água potável**	**Águas residuais (d)**
Solidificação/ estabilização	•	•	•		
Vitrificação	•	•	•		
Lavagem de solo/ extracção ácida	•				
Tratamento pirometalúrgico	•	•	•		
Lixiviação forçada	•				
Precipitação/ Co-precipitação			•	•	•
Filtração por membranas			•	•	•
Adsorpção			•	•	•
Troca iónica			•	•	•
Barreiras reactivas permeáveis			•		
Electrocinética	•	•	•	•	
Fitorremediação	•		•		•
Tratamento biológico			•		•

a) inclui solo, lamas, sedimentos
b) inclui resíduos não perigosos e perigosos produzidos pela indústria
c) inclui drenagem de minas
d) inclui águas residuais da indústria perigosas e não perigosas e lixiviados

Tecnologias aplicáveis aos solos e resíduos

Solidificação e estabilização

A estabilização é um processo que envolve a mistura de solos e resíduos com aglutinantes como o cimento do tipo "Portland", cal, cinzas ou polímeros para criar uma lama, pasta ou outro estado semi-sólido, que decorrido algum tempo solidifica. Quando estão presentes líquidos livres é necessário o pré-tratamento, em que os resíduos são encapsulados ou absorvidos, formando uma substância sólida. São utilizados aglutinadores pozolâmicos como cimento e cinzas para fazer a solidificação e estabilização do arsénio. O diagrama da figura D.1 ilustra o processo de solidificação e estabilização.

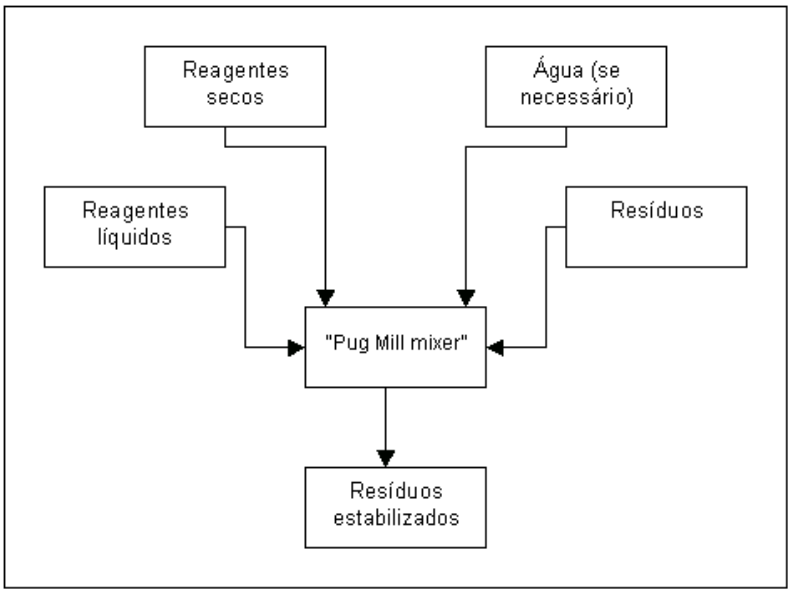


Figura D.1 – Processo de solidificação e estabilização [adaptado de USEPA (2002), pp. (4-1)]

O processo também inclui a adição de agentes de ajustamento do pH, fosfatos ou reagentes de enxofre para reduzir o tempo de assentamento, aumentar as forças de consolidação, ou reduzir a capacidade de lixiviação dos contaminantes.

Esta tecnologia envolve a utilização de aditivos ou o pré-tratamento para converter o arsénio e os compostos de arsénio em compostos mais estáveis e menos solúveis; inclui o ajustamento do pH, sulfatos férricos e persulfatos. Anteriormente ao processo de estabilização, os solos ou resíduos podem ser pré-tratados com uma oxidação química para tornar o arsénio menos solúvel - o As(V). Tem sido também utilizada para imobilizar *in situ* o arsénio no solo através da injecção de soluções com precipitantes químicos, agentes de ajustamento do pH e

oxidantes químicos. Relativamente ao meio e contaminantes tratados pode dizer-se que esta técnica tem sido frequentemente utilizada para imobilizar metais e inorgânicos dos solos e resíduos. Também tem sido utilizada para imobilizar o arsénio dos solos, resíduos industriais como lamas e escombreiras de minas.

Como já foi referido em 4.3.1.2., a mobilidade do arsénio depende do seu estado de valência, do potencial de oxidação-redução, do ambiente de deposição e do composto de arsénio que está no resíduo. A mobilidade deste elemento químico é normalmente avaliada testando a lixiviação do arsénio sob condições ácidas. Em alguns ambientes de deposição, a lixiviação do arsénio pode ser diferente da prevista nos testes de lixiviação ácida, em especial quando a forma de arsénio nos resíduos apresenta aumento de solubilidade com pHs altos e o ambiente de deposição tem também um pH alto.

Alguns processos de solidificação/estabilização envolvem pré-tratamento dos resíduos para tornar o arsénio menos solúvel antes da estabilização. Este processo vai tornar o resíduo menos solúvel sob diferentes condições de deposição, mas vai fazer com que os custos aumentem substancialmente.

Os processos de solidificação/estabilização *in situ* podem reduzir a mobilidade do arsénio transformando-o em formas menos solúveis, mas não o removem. Assegurar a correcta mistura do aglutinador com o resíduo pode ser um desafio para os processos de solidificação e estabilização *in situ*, em especial quando a sub-superfície contém partículas de grande dimensão ou obstruções. A efectividade a longo prazo pode ser alterada se as condições do solo levarem a que o arsénio estabilizado se torne mais solúvel e, como tal, com maior mobilidade. Os principais factores que afectam a solidificação/estabilização são:

- O estado de valência: o composto de arsénio ou o seu estado de valência podem afectar a lixiviação do material tratado na medida em que estes factores afectam a solubilidade do arsénio;
- O pH e potencial redox: o pH e o potencial redox dos resíduos e do ambiente de deposição podem afectar a lixiviação do material porque estes factores afectam a solubilidade do arsénio e podem levar a que o arsénio reaja para formar compostos mais solúveis;
- A presença de compostos orgânicos: a presença de compostos orgânicos voláteis ou semi-voláteis, óleos e gorduras, fenóis ou outros contaminantes orgânicos podem

reduzir as forças compressivas ou a durabilidade do produto de solidificação e estabilização, ou enfraquecer as ligações entre as partículas do resíduo e o aglutinante;

- As características dos resíduos: a presença de halite, cianetos, sulfato, cálcio, sais de manganês, estanho, cobre, ou chumbo pode enfraquecer as forças compressivas ou a durabilidade dos produtos de solidificação e estabilização, ou enfraquecer as ligações entre o resíduo e o aglutinador;
- As partículas finas: a presença de partículas finas pode capear os resíduos e enfraquecer as ligações entre o resíduo e o aglutinador;
- A mistura: durante a mistura é necessário assegurar que as partículas de resíduos estejam cobertas com o aglutinador.

Os custos de tratamento de solos contaminados com metais utilizando esta técnica podem variar de 45€ a 220€/ton. Os principais factores que podem afectar os custos são:

- Tipo de aglutinador e reagente: a utilização de *binders* e reagentes de marca pode ser cara;
- Pré-tratamento: a necessidade de fazer o pré-tratamento do solo e resíduos antes da estabilização/solidificação pode aumentar os custos;
- a *performance* da solidificação e estabilização.

Vitrificação

Durante o processo de vitrificação os metais são envolvidos por uma matriz de vidro e ficando quimicamente ligados dentro da matriz. Por exemplo os arsenatos podem-se converter em silico-arsenatos durante a vitrificação. Os processos *ex situ* fornecem calor para uma unidade de fusão através de diferentes fontes, como combustíveis fósseis ou energia eléctrica. Na vitrificação *in situ* o calor é produzido através da passagem de corrente eléctrica pelo solo, introduzida por um conjunto de eléctrodos. A vitrificação *in situ* pode tratar até 1000 ton numa única fusão. A profundidade máxima no tratamento *in situ* é de cerca de 6 m.

A vitrificação ocorre a temperaturas de 1093 a 1650 ºC. Estas temperaturas podem levar a que o arsénio volatilize e contamine o gás produzido na unidade de vitrificação, por isso estas unidades fazem normalmente o tratamento dos gases libertados.

O pré-tratamento dos resíduos que vão ser vitrificados reduz a contaminação dos gases. Por exemplo, numa aplicação desta técnica antes da vitrificação de poeiras com trióxido de arsénio (As_2O_3), foi calcinada uma mistura de poeiras e cal para converter o composto de trióxido de arsénio, que é mais volátil, em arsenato de cálcio ($Ca_3(AsO_4)_2$), que é menos volátil. Os resíduos sólidos do tratamento do gás podem ser reciclados para alimentação da unidade de vitrificação. Na figura D.2 exemplifica-se, de forma esquemática, o processo de vitrificação.

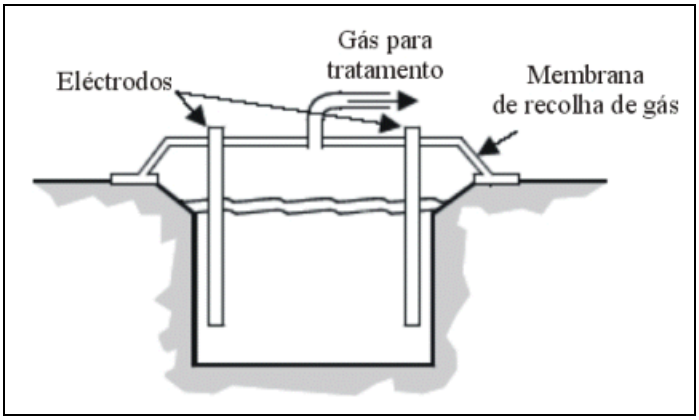


Figura D.2 – Processo de vitrificação *in situ*
[adaptado de USEPA (2002), pp.(5-1)]

Relativamente ao meio e contaminantes tratados a vitrificação tem sido aplicada a solos e resíduos contaminados com arsénio, metais, radionuclidos e compostos orgânicos.

As concentrações de arsénio presentes no solo ou resíduos podem influenciar o processo de vitrificação. Por exemplo se a concentração de arsénio exceder a sua solubilidade no vidro, a efectividade da tecnologia pode ser diminuída. Os metais retidos na fundição devem ser dissolvidos para minimizar a formação de fases cristalinos que podem diminuir a resistência à lixiviação do produto vitrificado. A solubilidade aproximada do arsénio em vidro formado por silicatos varia entre 1-3% em peso.

A presença de compostos clorados, fluoretos, sulfitos e sulfatos pode interferir com o processo, conduzindo a uma maior mobilidade do arsénio no produto vitrificado. A introdução de materiais formadores de escórias como areias, pode compensar a presença dos materiais acima descritos. Os compostos clorados, quando acima dos 0,5% em peso, vaporizam-se. Os gases de saída podem levar à acumulação de sais alcalinos, alcalino-terrosos e metais pesados nos resíduos sólidos recolhidos. Quando estão presentes compostos clorados em excesso podem-se formar dioxinas e furanos, e a presença destes materiais podem levar à

formação de metais voláteis ou gases corrosivos.

A vitrificação aumenta a densidade do material tratado, reduzindo assim o seu volume. Em alguns casos, o produto vitrificado pode ser reutilizado ou vendido. Resíduos vitrificados contendo arsénio foram reutilizados como vidro industrial. Os metais retidos no material fundido que não se dissolve na fase de vidro podem formar, depois de arrefecidas, fases cristalinas que poderão diminuir a resistência à lixiviação do produto vitrificado.

A vitrificação *in situ* é afectada pela presença de bolsas de ar na subsuperfície e pela ocorrência de concentrações elevadas de metais pesados e elementos orgânicos. Os principais factores que afectam a vitrificação são:

- A presença de compostos halogenados orgânicos: a combustão de compostos halogenados orgânicos pode levar à combustão incompleta e à deposição de compostos clorados o que poderá conduzir a uma maior mobilidade do arsénio no produto vitrificado;
- A presença de metais voláteis: a presença de metais voláteis como o mercúrio e o cádmio e outros voláteis inorgânicos, como o arsénio, requer que se realize o tratamento dos gases produzidos de forma a reduzir as emissões de ar com constituintes perigosos;
- A dimensão das partículas: algumas unidades de vitrificação requerem que o tamanho das partículas seja controlado. Para resíduos que contenham compostos refractários que fundam acima da temperatura da unidade, como o quartzo e a alumina, é necessário a redução do tamanho das partículas, de forma a obter uma fundição homogénea. Os processos que envolvem temperaturas altas como plasma podem não necessitar de redução de tamanho;
- A falta de material de formação de vidro: se existir falta de materiais para formar vidro nos resíduos (SiO_2 >30% por peso) e alcalis combinados (Na+K >1,4% por peso), o produto vitrificado pode ter uma duração menor. A adição de matéria-prima do vidro, ou de substâncias ligantes dos metais, pode compensar a falta de materiais de formação de vidro e alcalis;
- Bolsas de ar subterrâneas: Na vitrificação *in situ*, as bolsas de ar subterrâneas como as que podem estar associadas a barris enterrados, podem provocar a formação de

bolhas e o espalhamento do produto de fundição, causando um risco para a segurança;

- O teor em metais: na vitrificação *in situ*, um conteúdo em metais maior que 15% em peso pode levar à aglutinação dos metais fundidos no fundo do equipamento provocando um curto-circuito;
- O teor em matéria orgânica: Para a vitrificação *in situ* um conteúdo orgânico maior que 10% em peso, pode causar o aquecimento excessivo da fundição, podendo causar danos ao equipamento de tratamento. Concentrações altas de matéria orgânica podem produzir grandes quantidades de e ultrapassar os sistemas de controlo das emissões gasosas.

Os principais factores que podem afectar os custos da vitrificação são:

- O teor de humidade: mais que 5% de humidade nos resíduos pode levar a um aumento de mobilidade do arsénio na matriz tratada. Estes tipos de resíduos requerem um tratamento antes da vitrificação. Resíduos com mais de 25% de humidade necessitam de um aumento de consumo de combustível ou remoção da água antes do tratamento;
- As características do material tratado: dependendo da qualidade dos resíduos vitrificados, o solo tratado pode ser reutilizado ou vendido;
- A *performance* da vitrificação

Lavagem de solo/ extracção ácida

A lavagem de solo utiliza a separação por tamanhos das partículas para reduzir a concentração dos contaminantes no solo. Este processo baseia-se no conceito de que a maioria dos contaminantes tendem a ligar-se às partículas finas de solo (argilas e siltes) e não às partículas maiores como areias e gravilha. Como as partículas finas estão unidas às partículas maiores através de processos físicos (compactação e adesão), podem-se utilizar métodos físicos para separar as partículas mais grosseiras das mais finas e, desta forma, os contaminantes ligados às partículas finas são tratados posteriormente. A figura D.3 exemplifica, em esquema, um

processo de lavagem de solo:

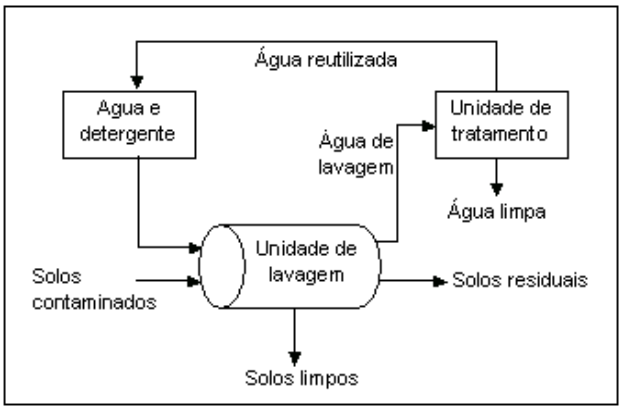


Figura D.3 – Exemplo do processo de lavagem de solo [adaptado de USEPA (2002), pp.(6-1)]

Quanto ao meio e tipo de contaminantes tratados, esta técnica pode ser aplicada em solos contaminados com compostos orgânicos semi-voláteis, combustíveis, metais pesados, pesticidas, alguns compostos orgânicos voláteis, e tem melhores resultados em misturas de contaminantes simples e homogéneas. Foi também utilizada no tratamento de solos contaminados com arsénio.

Os principais factores que podem afectar a lavagem de solo são:

- Homogeneidade do solo: solos muito heterogéneos podem não ser apropriados para a lavagem de solos;
- Contaminantes múltiplos: os contaminantes que apresentam composições complexas e heterogéneas podem tornar difícil a elaboração da solução de lavagem, requerendo por isso a utilização de processos de lavagem múltiplos e sequenciais;
- Teor de humidade: O teor em humidade do solo pode tornar o seu manuseamento mais difícil. O teor em humidade pode ser controlado cobrindo a área escavada, armazenamento e fazendo o tratamento da área para reduzir a quantidade de água no solo;
- Temperatura: Temperaturas baixas podem fazer com que a solução de lavagem congele e também pode afectar as taxas de lixiviação.

A principal vantagem é que esta pode ser utilizada para reduzir o volume de material que necessita de tratamento, no entanto esta tecnologia é limitada a solos com uma boa

distribuição granulométrica e com contaminantes que preferencialmente sejam adsorvidos pela fracção fina.

Os custos de tratamento podem variar entre 25€ e 300€/ton. Num exemplo estudado (USEPA, 2002) o custo de tratamento de 19.200ton de solos, lamas e sedimentos foi de 300€/ton, incluindo a deposição *off-site* do material residual.

Os principais factores que podem afectar os custos são:

- Distribuição do tamanho das partículas: os solos com uma proporção alta de finos vão produzir maior quantidade de material residual a ser eliminado;
- Gestão de resíduos: os resíduos da lavagem de solos, incluindo as soluções de lavagem e os finos removidos podem necessitar de um tratamento adicional antes de serem eliminados;
- Factores que afectam a lavagem do solo.

Lavagem de solo in situ

A lavagem de solo *in situ* pode utilizar água ou uma mistura de água e aditivos como solução de lavagem. Os aditivos podem ser ácidos (ácido sulfúrico, nítrico, fosfórico ou carbónico), bases (hidróxido de sódio), agentes quelatantes ou complexantes, agentes redutores ou surfactantes, para auxiliar na desorpção e dissolução dos contaminantes.

Têm sido utilizadas barreiras de contenção e medidas de controlo hidráulico em conjugação com a lavagem de solo para auxiliar no controlo do fluxo das soluções de lavagem e ajudar na captura dos fluidos contaminados. Em alguns casos também foram utilizadas membranas impermeáveis para limitar a infiltração da água subterrânea, que poderia causar a diluição das soluções de lavagem e a perda de controlo hidráulico.

Na figura D.4 ilustra-se, de forma esquemática, um sistema de lavagem de solo *in situ.*

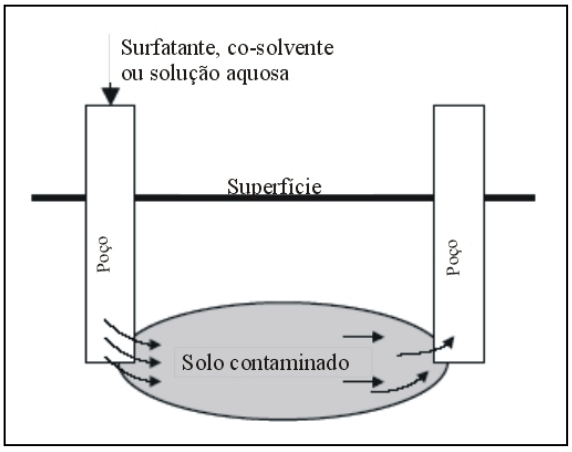


Figura D.4– Sistema de lavagem de solos in situ [adaptado de USEPA (2002), pp. (8-1)]

A lavagem de solos tem sido utilizada para tratar solos *in situ* contaminados com substâncias orgânicas, inorgânicas e metais, incluindo o arsénio.

O equipamento utilizado na lavagem de solo *in situ* é relativamente fácil de construir e operar, e o processo não envolve escavação ou deposição do solo, evitando assim despesas e riscos associados com estas actividades. As soluções de lavagem utilizadas para remover os contaminantes podem necessitar de ser tratadas antes de serem reutilizadas ou depositadas. Do tratamento das soluções de lavagem podem resultar lamas e resíduos sólidos, como é o caso do carbono ou da resina de troca iónica gasta, que podem necessitar de tratamento antes de serem eliminados. Nalguns casos a solução de lavagem podem ser depositadas em ETAR's ou reutilizadas.

A lavagem de solos pode fazer com que os contaminantes se tornem mais móveis e se dispersem para zonas não contaminadas do solo ou água subterrânea.

Os principais factores que afectam a lavagem de solos são:

- Número de contaminantes tratados: a tecnologia funciona melhor quando o *alvo* é um único tipo de contaminante. Arranjar uma solução de lavagem que consiga remover efectivamente vários contaminantes pode ser difícil;
- Características do solo: algumas características do solo podem afectar a *performance* da lavagem, por exemplo uma solução de lavagem ácida pode ter uma eficácia menor num solo básico;

- Precipitação: A lavagem do solo pode fazer com que o arsénio e outros contaminantes precipitem e obstruam a estrutura porosa do solo e assim inibam a passagem da solução de lavagem pelo solo;
- Temperatura: Temperaturas baixas podem fazer com que a solução de lavagem congele no solo, em especial quando se utilizam galerias de infiltração pouco profundas.

Os principais factores que poderão afectar os custos são:

- Reutilização da solução de lavagem: A possibilidade de reutilização da solução de lavagem pode reduzir os custos pois diminui a quantidade de solução necessária;
- Recuperação de contaminantes: A recuperação de contaminantes da solução de lavagem e o aproveitamento ou a venda desses contaminantes pode ser nalguns casos possível;
- A *performance* da lavagem de solos.

Recuperação piro-metalúrgica

A recuperação dos metais utilizando altas temperaturas implica o aquecimento dos resíduos de modo a que eles se volatilizem ou que se condensem em partículas de dimensões muito pequenas. Os metais são depois removidos do gás de saída e recuperados, e os resíduos sólidos são eliminados. Outras tecnologias piro-metalúrgicas envolvem modificações nas unidades de refinação de metais para recuperar o arsénio de processos residuais.

Esta tecnologia aplica-se na recuperação de metais pesados e do arsénio, de solos, lamas e resíduos industriais. No entanto, apesar da recuperação do arsénio de solos e resíduos ser possível, não tem sido executada em larga escala. Para que a recuperação seja economicamente viável, a concentração de metais deverá ser superior a 10.000 mg/kg. Nalguns casos, a presença de outros metais nos resíduos como o cobre, pode fazer com que se torne rentável a recuperação conjunta do cobre e arsénio, para a elaboração de produtos de protecção da madeira à base de arsénio.

Presentemente o arsénio não está a ser recuperado de resíduos com arsénio e de poeiras de fundições não ferrosas, apesar destes serem processados para a recuperação de outros materiais.

Esta tecnologia pode produzir resíduos tais como escórias, cinzas e poeiras. Apesar de alguns destes resíduos poderem ser tratados utilizando o mesmo processo que os gerou, por vezes necessitam de tratamentos adicionais ou de serem eliminados.

Os principais factores que afectam a recuperação piro-metalúrgica são:

- Tamanho das partículas: partículas muito grandes não permitem a transferência de calor entre as fases gasosas e sólidas. As partículas muito pequenas aumentam as poeiras no gás produzido;
- Teor em humidade: um teor alto em água normalmente reduz a eficiência do processo porque aumenta os requisitos energéticos;
- Condutividade térmica: uma maior condutividade térmica dos resíduos faz com que o calor seja melhor transmitido para a matriz dos resíduos;
- Presença de impurezas: impurezas como outros metais pesados, podem necessitar de ser removidos, o que vai aumentar a complexidade do processo.

O custo estimado para esta técnica varia de 150€ a 350€/ton. No entanto estes valores não são específicos para o arsénio.

Tecnologias aplicáveis ao tratamento de água

Precipitação/co-precipitação

Foram consideradas como tecnologias de precipitação/co-precipitação as que envolvem os passos seguintes:

- Mistura de tratamento químicos com a água;
- Formação de uma matriz sólida através de precipitação, co-precipitação ou uma combinação dos dois processos;
- Separação da matriz sólida da água.

A precipitação/co-precipitação normalmente envolve o ajustamento do pH e a adição de precipitante químico ou coagulante. Também pode incluir a adição de químico oxidante. A oxidação do arsénio para o seu estado menos solúvel As(V) pode aumentar a efectividade do processo e pode ser feita como parte de um pré-tratamento ou como parte do processo de precipitação. Alguns processos de pré-tratamento que oxidam As(III) em As(V) incluem ozonização, foto-oxidação ou a adição de químicos oxidantes como o permanganato de potássio, hipocloreto de sódio ou o peróxido de hidrogénio. Para remover as partículas sólidas precipitadas utiliza-se a purificação ou a filtração.

A precipitação/co-precipitação é frequentemente utilizada para tratar água contaminada com metais: água residual industrial, águas subterrâneas, águas superficiais, lixiviados e águas de drenagem de minas.

É uma tecnologia de tratamento activo *ex situ*, que funciona com a adição de químicos e a remoção de lamas. Geralmente produz lamas residuais, que necessitam de pos-tratamento, remoção da água contida e posterior deposição. Algumas lamas da precipitação/co-precipitação de arsénio são consideradas "resíduo perigoso" e necessitam de tratamento adicional (solidificação/estabilização) antes de ser depositadas em local apropriado. A presença de outros metais ou tipo de contaminantes pode levar a que, o processo de precipitação/co-precipitação do arsénio, conduza à precipitação de outros compostos perigosos para o meio e para a saúde. Antes de serem eliminados ou reutilizados, os efluentes do processo deverão também ser objecto de tratamento e controlo do pH

Alguns dos principais factores que afectam a precipitação/co-precipitação são:

- Estado de valência do arsénio: a presença do arsénio no seu estado trivalente, mais solúvel, pode reduzir a eficiência da remoção. A solubilidade do arsénio depende do seu estado de valência, do pH, do tipo de composto de arsénio e a presença de outros químicos com os quais este possa reagir. A oxidação para As(V) pode melhorar a remoção de arsénio através da precipitação/co-precipitação;

- pH: geralmente a remoção do arsénio é maximizada para pHs em que as espécies precipitadas sejam menos solúveis. O intervalo de pH óptimo depende dos resíduos tratados e do processo de tratamento;

- Presença de outros compostos: a presença de outros metais ou contaminantes podem ter impacte na efectividade da precipitação/co-precipitação. Por exemplo, a presença

de sulfato pode diminuir a remoção do arsénio em determinados processos, enquanto que a de cálcio ou ferro pode aumentar a remoção do arsénio.

Relativamente aos custos, existe pouca informação disponível, no entanto, os principais factores que os poderão afectar são:

Tipo de químicos adicionados:

- Dosagem química: Os custos geralmente aumentam com o aumento da adição de químicos. Uma maior adição de químicos geralmente produz uma maior quantidade de lamas, as quais serão objecto de tratamento adicional ou depositadas em local próprio;
- Objectivos do tratamento: o tipo de utilização pode necessitar de tratamento adicional para atingir os limites definidos no plano de remediação e/ou os padrões definidos para o efluente e deposição;
- Deposição de lamas: As lamas produzidas pelo processo de precipitação/co-precipitação podem ser consideradas como resíduo perigoso e necessitarem assim de tratamento adicional antes da sua deposição;
- Factores que afectam a precipitação/co-precipitação.

Filtração por membranas

Existem quatro tipos de processos de filtração por membranas: a microfiltração, a ultrafiltração, a nanofiltração e a osmose inversa. Estes processos são categorizados pelo tamanho das partículas que conseguem passar pelas membranas ou pelo tamanho dos poros das membranas. A força necessária para fazer passar um fluido pelas membranas depende do tamanho dos poros: a nanofiltração e a osmose inversa necessitam de pressões relativamente elevadas (3.5 a 10.5 kg/cm^2), enquanto que a microfiltração e a ultrafiltração requerem pressões menores (0.35 a 7 kg/cm^2). Os processos de baixa pressão removem os contaminantes através de peneiração física, e os processos que envolvem pressões altas removem através de difusão pela membrana permeável.

Como as espécies de arsénio dissolvidas na água tendem a ter pesos moleculares baixos, os processos que são capazes de tratar o arsénio dissolvido são a nanofiltração e a osmose

inversa. A microfiltração tem sido utilizada juntamente com a precipitação/co-precipitação para remover sólidos contaminados com arsénio. A microfiltração produz dois tipos de produtos: um efluente tratado e o material rejeitado de contaminantes concentrados.

A osmose inversa é um processo de pressões altas que remove iões pequenos associados a sólidos totais dissolvidos. A nanofiltração é um processo que envolve pressões altas que remove iões bivalentes grandes associados à dureza, por exemplo, cálcio e magnésio, mas não remove sais monovalentes, como o sódio e cloretos. A nanofiltração é ligeiramente menos eficiente na remoção de arsénio dissolvido na água que a osmose inversa. A microfiltração é um processo que envolve pressões baixas e que remove partículas com um peso molecular acima de 50000 a partículas com tamanho superior a 0.050µm. O tamanho dos poros da microfiltração é demasiado grande para remover as espécies de arsénio dissolvido, no entanto pode remover partículas que contenham arsénio e sólidos produzidos por precipitação/co-precipitação. A figura D.5 exemplifica um modelo de filtração por membranas.

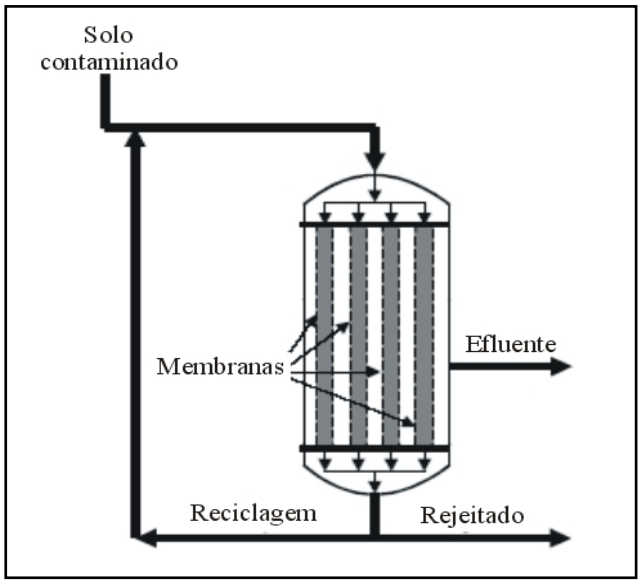


Figura D.5 – Filtração por membranas
[adaptado de USEPA (2002), pp.(10-1)]

Esta tecnologia pode tratar água para consumo, águas superficiais e águas residuais industriais. As membranas de filtração podem tratar sais dissolvidos e outros materiais dissolvidos. Tem a capacidade de remover da água uma grande variedade de contaminantes dissolvidos e sólidos suspensos. A osmose inversa e nanofiltração não necessitam de adição de químicos para assegurar uma separação adequada. A efectividade da tecnologia é sensível a uma variedade de contaminantes e características da água não tratada. Sólidos suspensos, orgânicos, colóides e outros contaminantes podem obstruir a membrana, por isso é

normalmente utilizada em águas subterrâneas e água para consumo que têm menos possibilidade de conter este tipo de contaminantes. Os principais factores que afectam a filtração por membranas são:

- Sólidos suspensos, peso molecular elevado, sólidos dissolvidos, compostos orgânicos e coloidais: a presença deste tipo elementos no fluxo de entrada pode obstruir a membrana;
- Estado de oxidação do arsénio: a oxidação prévia do arsénio de As(III) para As(V), aumenta a sua remoção. O As(V) é geralmente maior e mais facilmente capturado do que o As(III);
- pH: o pH pode afectar a adsorsão do arsénio pela membrana na medida em que cria uma carga electrostática na superfície da membrana;
- Temperatura: temperaturas baixas do efluente diminuem o fluxo da membrana. Aumentar a pressão do sistema ou aumentar a superfície da membrana vai compensar as temperaturas baixas.

Não estão disponíveis dados sobre os custos para a remoção de arsénio através da filtração por membranas, no entanto referem-se os principais factores que os podem afectar:

- Tipo de membrana de filtração: o tipo de membrana seleccionada pode afectar os custos de tratamento;
- Efluente: alguns efluentes necessitam de pré-tratamento, o que vai aumentar os custos;
- Fluxo de saída: dependendo da concentração dos contaminantes removidos, podem ser necessários tratamentos adicionais antes da sua deposição ou descarga;
- Factores que afectam a filtração.

Tratamento por adsorsão

Consiste em processos que utilizam um corpo fixo por onde a água passa. Alguns dos processos baseiam-se numa combinação de adsorsão, precipitação/co-precipitação, troca iónica e filtração, no entanto, o mecanismo principal é a adsorsão. A adsorsão é um processo

espontâneo que ocorre sempre que uma superfície de um sólido é exposta a um gás ou a um líquido.

A alumina activada é o adsorvente mais utilizado para remover o arsénio da água para consumo e água subterrânea. A capacidade de adsorsão varia de 0.003 a 0.112g por grama de alumina activada. O tamanho das partículas de alumina afecta a eficiência de remoção dos contaminantes.

A alumina pode tratar uma grande quantidade de água residual antes de necessitar de ser regenerada ou depositada. O fluido de regeneração mais utilizado nos sistemas de tratamento com alumina activada é uma solução de hidróxido de sódio. O fluido de neutralização mais utilizado é o ácido sulfúrico. A regeneração e a neutralização pode produzir lamas (na medida em que a alumina pode ser dissolvida pelos ácidos e bases fortes utilizados no processo), formando um precipitado de hidróxido de alumínio. Estas lamas possuem uma concentração alta de arsénio.

O carvão activado é o adsorvente mais utilizado para remover contaminantes orgânicos e metais das águas para consumo, subterrâneas e águas residuais. O carvão activado é normalmente regenerado utilizando técnicas térmicas para fazer a desorção e volatilização dos contaminantes.

A capacidade de adsorsão do arsénio através de carvão activado é de cercade 0.02g de As(V) por grama de carvão activado, sendo que a adsorção do As(III) pelo carvão activado não é tão eficaz como a do As (V). O carvão activado impregnado com metais como o cobre e iões ferrosos tem uma maior capacidade de adsorsão. A capacidade de adsorsão para o As(III) é de cerca de 0.048g por grama de carvão impregnado com cobre e para o As(V) é de cerca de 0.2g por grama de carvão impregnado com iões ferrosos.

O meio de adsorsão com predominância de ferro (*iron-based*) inclui hidróxido férrico granular, óxido de ferro, areia ferrosa, e limalhas de ferro misturadas com areia. Este meio tem sido utilizado principalmente para remover arsénio de águas para consumo. Os processos utilizando este meio removem o arsénio utilizando a adsorsão combinada com oxidação, precipitação/co-precipitação, troca iónica ou filtração. É necessária a regeneração periódica do meio de adsorção ou a sua substituição e deposição. O processo de regeneração é semelhante ao utilizado no processo de alumina activada, e consiste no enxaguamento do meio com uma solução de regeneração contendo hidróxido de sódio em excesso, lavagem

com água e neutralização com um ácido forte, como o ácido sulfúrico. A figura D.6 apresenta um exemplo de um sistema de adsorsão.

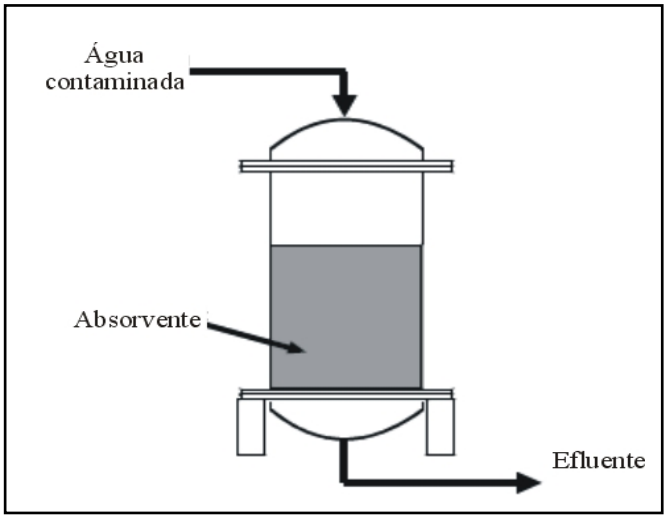


Figura D.6– Sistema de adsorção
[adaptado de USEPA (2002), pp.(11-1)]

A adsorção é frequentemente utilizada para remover contaminantes orgânicos e metais de águas industriais e na remoção do arsénio de águas subterrâneas e para consumo.

Num meio com alumina activada a solução de regeneração pode conter concentrações elevadas de arsénio e outros contaminantes que a podem tornar corrosiva. A alumina activada gasta pode necessitar de tratamento antes de ser depositada. A regeneração do meio com alumina activada é feita através da utilização de ácidos e bases fortes conduzindo a que parte deste se dissolva durante o processo, diminuindo a capacidade de adsorsão da alumina.

A regeneração do carvão activado envolve a utilização de energia térmica, que pode libertar compostos de arsénio voláteis. Pode ser necessário a utilização de equipamento de controlo da poluição do ar para remover o arsénio do gás produzido no processo.

Os principais factores que podem afectar a adsorsão são:

- Obstrução: a presença de sólidos suspensos, orgânicos, sólidos, sílica ou mica podem provocar a obstrução do meio de adsorsão;
- Estado de oxidação do arsénio: a adsorsão é mais eficaz a remover o As(V) do que As(III);
- Fluxo: o aumento do fluxo sobre a unidade de adsorsão diminui o processo de adsorsão dos contaminantes;

- pH das águas residuais: o pH óptimo para maximizar a adsorsão de arsénio por alumina activada é ácido (pH 6). Assim sendo, é necessário o pré-tratamento e pós-tratamento da água.

Os principais factores que afectam os custos são:

- Concentração dos contaminantes: concentrações muito altas de contaminantes concorrentes podem levar a que seja necessário a frequente substituição, ou regeneração, do adsorvente. A capacidade do meio de adsorsão aumenta com o aumento da concentração dos contaminantes: concentrações altas de arsénio podem esgotar rapidamente o meio de adsorsão, levando a que se regenere ou substitua frequentemente o meio;
- Meio gasto: o meio gasto, que não seja regenerado, pode necessitar de tratamento ou de ser eliminado.

Troca iónica

O meio utilizado para a troca iónica é normalmente uma resina feita a partir materiais sintéticos orgânicos, inorgânicos ou polímeros naturais que possuam grupos iónicos funcionais aos quais os iões de troca se irão unir. São usados 4 tipos de meio: ácidos fortes, ácidos fracos, bases fortes e bases fracas.

Resinas com ácidos fortes e fracos trocam catiões, enquanto que bases fortes e fracas trocam aniões. Porque o arsénio dissolvido se encontra, normalmente, numa forma aniónica e as resinas com bases fracas são efectivas num intervalo pequeno de pH, utilizam-se, na remoção do arsénio, as bases fortes.

A resina está normalmente armazenada em colunas, e quando a água contaminada passa pela coluna, os iões contaminados são trocados por outros iões como os cloretos e hidróxidos da resina. A troca iónica é muitas vezes precedida por tratamentos como filtração e separação de óleo-água para remover os orgânicos, sólidos suspensos e outros contaminantes que podem bloquear a resina e reduzir a sua efectividade.

As resinas para troca iónica devem ser regeneradas periodicamente para remover os contaminantes adsorvidos e reabastecer os iões trocados. A regeneração das resinas faz-se em

três etapas: lavagem, regeneração com uma solução iónica e, enxaguamento, final para retirar a solução de regeneração.

O volume de solução de regeneração gasto varia entre 1.5 a 10% da água tratada dependendo da qualidade da água e do tipo de unidade de troca iónica. A solução de regeneração pode ser utilizada até cerca de 25 vezes antes de necessitar de tratamento ou de ser eliminada. A figura D.7 apresenta um exemplo de um sistema de troca iónica.

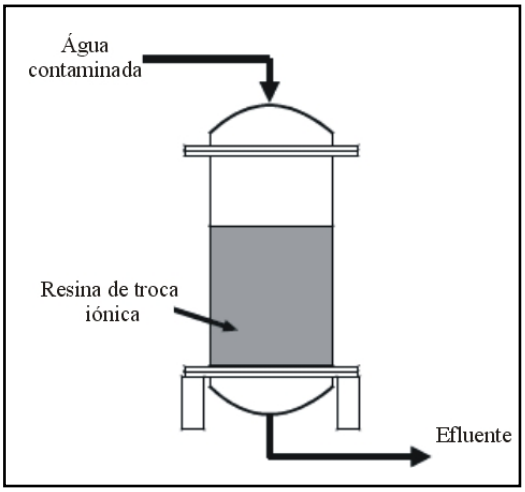


Figura D.7– Sistema de troca iónica [adaptado de USEPA (2002), pp.(12-1)]

Resinas de troca aniónica são utilizadas para remover formas solúveis de arsénio de águas residuais, águas subterrâneas e águas para consumo.

Para resinas de troca iónica utilizadas na remoção do arsénio de águas, a solução de regeneração gasta pode conter uma concentração alta de arsénio e outros contaminantes adsorvidos tornando-a corrosiva. A resina considera-se gasta quando não pode ser regenerada. A resina gasta pode necessitar de tratamento antes de ser reutilizada ou eliminada.

A eficácia da troca iónica é sensível a uma variedade de contaminantes e às características da água não tratada, quantidade de elementos orgânicos, sólidos suspensos e cálcio ou ferro, que podem causar obstrução da resina, razão pela qual esta técnica é normalmente aplicada a águas subterrâneas e para consumo, onde a probabilidade de conter contaminantes que a obstruam é menor.

Os principais factores que afectam a troca iónica são:

- Estado de valência: AS(III) geralmente não é removido pela troca iónica;

- Presença de iões concorrentes: a competição pela troca de iões reduz a efectividade da troca iónica caso os iões da resina sejam substituídos por outros que não o arsénio, resultando numa mais frequente troca de meio;
- Obstrução: A presença de elementos orgânicos, sólidos suspensos e de cálcio ou ferro, podem provocar a obstrução da resina;
- Presença de ferro trivalente: a presença de Fe(III) pode fazer com que o arsénio forme complexos com o ferro, os quais não são removidos pela troca iónica.

Relativamente aos custos, os principais factores que os afectam são:

- Regeneração do meio: a regeneração do meio de troca reduz a quantidade de resíduos para posterior eliminação e, consequentemente, os custos de operação;
- Sulfatos: o SO^{-}_{4} pode competir com o arsénio pela troca iónica reduzindo a capacidade de troca do meio com o arsénio. Isto pode levar a frequentes trocas ou necessidade de regeneração do meio, aumentando os custos.
- Factores que afectam a troca iónica.

Barreiras reactivas permeáveis

As barreiras reactivas permeáveis são utilizadas no tratamento de contaminantes orgânicos e inorgânicos. Os contaminantes são transformados em espécies menos tóxicas ou menos móveis. As aplicações mais frequentes das barreiras reactivas são no tratamento *in situ* de águas subterrâneas, contaminadas com solventes clorados. São utilizados diferentes meios de tratamento, sendo o mais usual o ferro zero-valente (Fe^{0}). Outros meios de reacção utilizados são a cal hidratada, escórias do fabrico de aço que utilizem um forno oxigenado, os óxidos de cálcio, óxidos de ferro, adsorventes químicos, agentes de substituição (ex. resinas de troca iónica) e microrganismos. O custo do meio reactivo tem um grande peso no processo de tratamento.

Quando a água reage com o Fe^{0} o pH aumenta, o Eh diminui e a concentração de hidrogénio dissolvido aumenta. O aumento do pH favorece a precipitação dos carbonatos de cálcio, do ferro e dos hidróxidos de metais insolúveis. A diminuição do Eh leva a uma redução dos metais e metalóides com estados de oxidação múltiplos. O aumento de hidrogénio na

subsuperfície auxilia a actividade de microrganismos que utilizam o hidrogénio como fonte de energia, em especial, as bactérias redutoras de sulfatos e de ferro.

Os arsenatos (As(V)) ligam-se fortemente com as limalhas de ferro, fazendo com que o ferro zero-valente seja oxidado em ferro ferroso, aerobicamente ou anaerobicamente na presença de água, como se mostra nas seguintes reacções:

- reacção anaeróbica: $Fe^0 + 2H_2O \rightarrow Fe^{+2} + H_2 + 2OH^-$
- reacção aeróbica: $2Fe^0 + 2H_2O + O_2 \rightarrow 2Fe^{+2} + 4OH^-$

Em sistemas onde o sulfato dissolvido é reduzido a sulfito por bactérias redutoras de sulfatos, o arsénio pode ser removido pela precipitação de sulfito de arsénio insolúvel (AS_2S_3), ou co-precipitar com FeS.

As barreiras reactivas podem ser construídas escavando uma trincheira e preenchendo-a com o meio reactivo. As barreiras podem ser de dois tipos: *funnel and gate* e cortina de reacção. O sistema *funnel and gate* utiliza paredes impermeáveis (por exemplo estacas-prancha ou paredes moldadas) para conduzir a pluma contaminada para o *gate* (ou cortina de reacção)que contém o meio reactivo. A barreira reactiva é colocada de forma a que a pluma atravesse a cortina que contém o meio reactivo. A maioria das barreiras atinge uma profundidades até cerca de 15m. Na figura D.8 exemplifica-se, de forma esquemática, o funcionamento de uma barreira reactiva permeável.

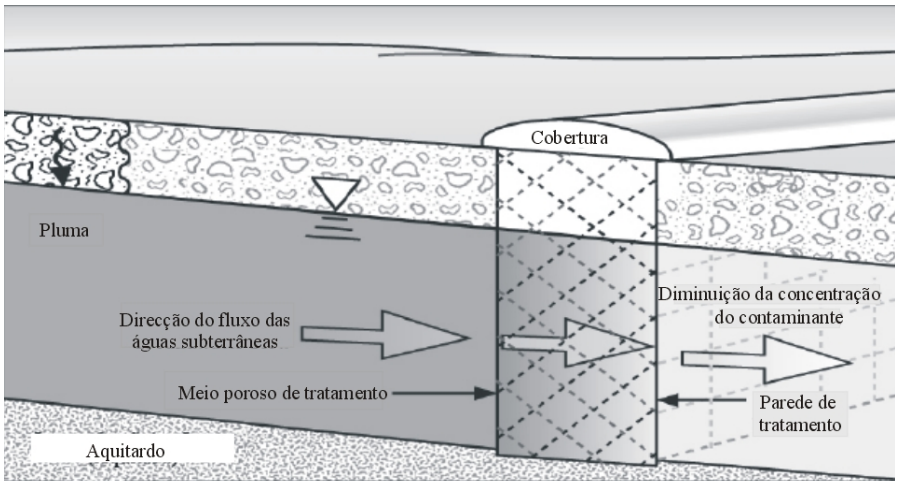


Figura D.8 – Exemplo de uma barreira reactiva [adaptado de USEPA (2002), pp.(13-1)]

Esta tecnologia pode ser utilizada para tratar contaminantes orgânicos e inorgânicos. Os contaminantes orgânicos são transformados em compostos menos tóxicos, como o dióxido de

carbono e água. Os contaminantes inorgânicos são convertidos em compostos menos tóxicos ou menos móveis. Alguns dos contaminantes inorgânicos que podem ser tratados pelas barreiras reactivas são: o crómio, o níquel, o chumbo, o urânio, o ferro, o manganês, o selénio, o cobalto, o cobre, o cádmio, o zinco, o arsénio, os nitratos, os sulfatos e os fosfatos. As características que estes contaminantes têm em comum é que podem sofrer a reacções redox e formar precipitados sólidos com os constituintes das águas subterrâneas, tais como carbonatos (CO_3^{2-}), sulfitos (S^{2-}) e hidróxidos (OH^-).

As barreiras reactivas são projectadas para tratar apenas águas subterrâneas *in situ*. São uma tecnologia de tratamento passivo, projectada para operar durante um longo período de tempo com poucos, ou nenhuns, gastos de energia. Produzem menos resíduos do que as técnicas activas de remediação na medida em que os contaminantes são imobilizados ou alterados na subsuperfície. Podem tratar águas com múltiplos contaminantes e ser eficazes com diferentes concentrações. Não necessitam de equipamento à superfície, com excepção de dispositivos de monitorização, o que permite que os terrenos possam ser utilizados durante o processo de remediação. Têm melhores resultados em aquíferos não confinados, pouco profundos, em depósitos não consolidados, desde que o material reactivo tenha maior condutividade do que o aquífero. Baseiam-se nos movimentos naturais das águas subterrâneas: os aquíferos com condutividade hidráulica baixa necessitam de mais tempo para a remediação. As barreiras só fazem a remediação da pluma que passa pelo meio reactivo.

Os principais factores que condicionam a utilização de barreiras permeáveis reactivas são:

- Rochas fracturadas: a presença de rochas fracturadas em contacto com a barreira pode provocar a passagem daágua pelas fracturas fazendo com que esta não atravesse a barreira;
- Aquíferos profundos e plumas de contaminação: as barreiras reactivas podem ser difíceis de instalar em aquíferos e plumas profundas (acima dos 20m);
- Aquíferos com condutividade hidráulica alta: a condutividade hidráulica da barreira tem de ser superior à do aquífero para impedir que o fluxo preferencial da água se dê em redor da barreira;
- Estratigrafia: a estratigrafia do local pode afectar a instalação da barreira: ex. A existência de níveis de argilas compactados, durante a instalação da barreira, pode reduzir a condutividade hidráulica junto a esta;

- Bloqueio da barreira: A permeabilidade e reactividade da barreira pode ser reduzida pela precipitação de produtos e desenvolvimento de microrganismos;

Alguns dos factores que afectam os custo são:

- Profundidade da barreira: barreiras a 10 ou mais metros de profundidade podem ser mais dispendiosas, pois necessitam de equipamento de escavação e de construção especiais;
- Meio reactivo: o custo do meio reactivo é muito variável,
- Factores que afectam as barreiras reactivas.

Tecnologias aplicáveis ao tratamento de solos, resíduos e água

Tratamento electrocinético

O tratamento electrocinético *in situ* do arsénio utiliza a condutividade natural do solo (criado pela água nos poros e sais dissolvidos) para afectar o movimento da água, iões e partículas no solo. Pode ser adicionada água e/ou elementos químicos, de forma a promover uma maior recuperação dos metais. Metais positivamente carregados ou catiões metalóides, como o As(V) e As(III) migram para o eléctrodo carregado negativamente (cátodo), enquanto que metais ou aniões metalóides migram para o ião carregado positivamente (ânodo). A extracção pode ocorrer nos eléctrodos ou no fluido externo de um sistema de extracção. Por outro lado, os metais podem ser estabilizados *in situ* injectando agentes de estabilização com os quais reagem e imobilizam os contaminantes. O arsénio é removido de solos tratados electrocineticamente utilizando um fluido externo num sistema de extracção.

Esta tecnologia pode também ser aplicada *ex situ* em águas subterrâneas, fazendo passar a água pelos eléctrodos. A corrente faz com que o arsénio migre em direcção aos eléctrodos, e altera o pH e o potencial de oxidação/redução da água, provocando a precipitação/co-precipitação do arsénio. Os sólidos são depois retirados da água através processos de purificação e filtração. A figura D.9 identifica os processos decorrentes no tratamento electrocinético.

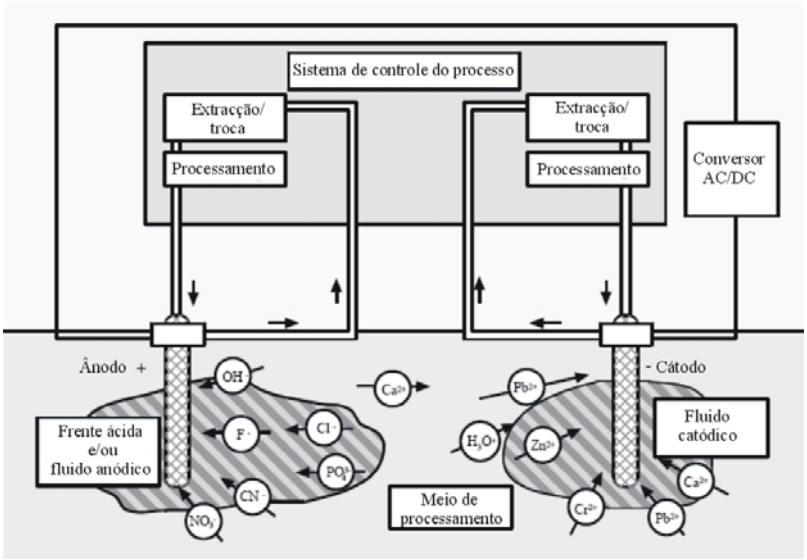


Figura D.9 – Sistema de tratamento electrocinético [adaptado de USEPA (2002), pp.(14-1)]

A electrocinética é um método de tratamento *in situ* de solos, águas subterrâneas e resíduos industriais contendo arsénio. Pode também ser utilizada no tratamento de outros metais pesados como o zinco, o cádmio, o mercúrio, o crómio e o cobre.

Este método permite a remoção de contaminantes de zonas saturadas ou não saturadas do solo, podendo ser utilizado sem a adição de químicos ou agentes biológicos. Pode também ser aplicado em solos pouco permeáveis, tais como os solos argilosos.

O facto de ser uma tecnologia *in situ*, não necessita que se proceda à escavação dos solos contaminados ou bombagem das águas contaminadas. A sua eficácia pode ser limitada pela variedade de características do solo e dos contaminantes. A profundidade de tratamento é limitada à profundidade a que os eléctrodos podem ser colocados.

Os principais factores que afectam o tratamento por processos electrocinéticos são:

- Propriedades dos contaminantes: a aplicação da electrocinética a solos e águas contendo arsénio depende da solubilidade das espécies de arsénio presentes. É aplicável a compostos solúveis ácidos mas não a metais insolúveis;
- Salinidade e capacidade de troca catiónica: a eficiência da tecnologia é maior quando estes parâmetros são baixos. A redução química dos iões de cloretos no ânodo pode produzir cloro gasoso;

- Humidade no solo: o tratamento electrocinético requer um adequado teor de humidade no solo, como tal, pode ser necessária a adição de fluidos condutores. No entanto, a adição destes fluidos pode provocar a dispersão dos contaminantes para fora da zona de tratamento. Este processo é mais utilizado em solos saturados;
- Polaridade e magnitude da carga iónica: estes factores afectam o movimento e taxa de movimentação dos contaminantes;
- Tipo de solo: é aconselhável a sua aplicação em solos homogéneos sendo os solos finos os mais adequados para este tipo de tratamento devido à maior superfície específica das particulas;
- pH: o pH pode afectar os processos electroquímicos e provocar a precipitação de contaminantes e outras espécies, reduzindo a permeabilidade do solo e inibindo a sua recuperação. A deposição de sólidos precipitados pode ser evitada através da lavagem do cátodo com água ou ácido diluído.

Os principais factores que afectam os custos desta tecnologia são::

- Sistema de extracção dos contaminantes: alguns sistemas electrocinéticos removem os contaminantes da subsuperfície através da utilização um fluido de extracção. Assim sendo, também o fluido pode necessitar de tratamento adicional, o que irá aumentar os custos de operacionalidade do processo;
- Factores que afectam a electrocinética.

Fitorremediação

A fitorremediação é uma tecnologia que geralmente é aplicada a meios contaminado pouco profundos, saturados ou não saturados, desde que se encontre ao alcance das raízes das plantas.

Pode ser utilizada *in situ* ou *ex situ*, para a remediação de solos, lamas, sedimentos, outros sólidos e águas subterrâneas. Os mecanismos da fitorremediação incluem a fitoextração (também conhecida por fitoacumulação, em que se dá a subida dos contaminantes pelas raízes da planta, indo acumular-se na parte aéras destas), a biodegradação rizosférica (ocorre no solos ou águas subterrâneas imediatamente na envolvente das raízes), fitodegradação

(metabolismo dos contaminantes nos tecidos das plantas) e a fitoestabilização (que consiste na produção de compostos químicos pelas plantas que vão imobilizar os contaminantes na interface do solo/raízes). Para a remoção do arsénio as técnicas mais utilizadas são a fitoextração e a fitoestabilização.

A selecção das espécies para fitorremediação depende da capacidade da planta para tratar os contaminantes e da profundidade do meio contaminado. Plantas com raízes pequenas são apropriadas para tratar o meio contaminado junto à superfície e plantas com raízes mais longas permitem a remediação de horizontes mais profundos, saturados ou não saturados. Algumas espécies, conhecidas como plantas "hiperacumuladoras", absorvem e concentram os contaminantes do meio para níveis de concentração química muito elevados: a taxa de concentração de contaminantes pela planta designa-se por factor de bioconcentração. Um exemplo deste tipo de plantas é a espécie *Pteris vittata* , já utilizada com elevado grau de sucesso, na remediação de solos, águas e resíduos contaminados com arsénio. Este feto pode tolerar mais que 1500ppm de arsénio no solo e tem um factor de bioconcentração de cerca de 265. A figura D.10 ilustra alguns dos processos envolvidos na fitorremediação.

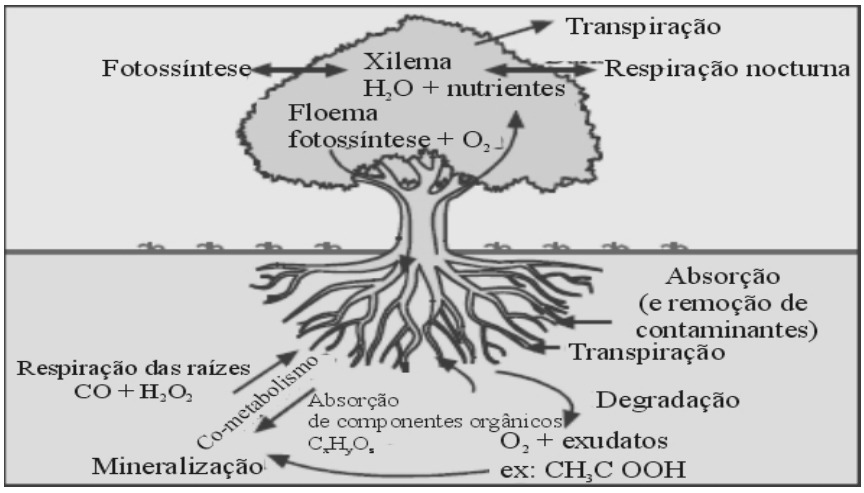


Figura D.10 - Exemplo dos processos envolvidos na fitorremediação [adaptado de USEPA (2002), pp.(15-1)]

A fitorremediação pode ser aplicada a contaminantes presentes nos solos, águas superficiais e subterrâneas e resíduos municipais e industriais. Os contaminantes que podem ser tratados utilizando esta tecnologia são, entre outros, os hidrocarbonetos (BTEX), os PAHs, os PCBs, resíduos de explosivos (TNT, RDX), os metais (chumbo, cádmio, zinco, arsénio, crómio e selénio), pesticidas, radionuclidos (césio, urânio) e resíduos de nutrientes (amónia, fosfatos e nitratos).

Realiza-se *in situ* e, como tal, não é necessário recorrer à escavação prévia do solo. Adicionalmente, a revegetação pode auxiliar na restauração dos ecossistemas. Esta tecnologia é mais eficaz em locais onde a contaminação é superficial. Esta técnologia requer a manutenção e monitorização do meio e das espécies vegetais, a longo prazo, de forma a eviatr a libertação dos contaminantes para o meio. A concentração dos poluentes na parte aérea das plantas pode levar à sua inserção na cadeia alimentar, caso as plantas sejam consumidas.

A concentração de contaminantes em plantas hiperacumuladoras pode atingir em média cerca de 3% do peso da planta, de onde se pode inferir que, para plantas com um crescimento rápido, a remoção dos contaminantes seja de cerca de 400 kg/ha/ano, contudo, maioria das plantas não atinges estas concentrações e são de crescimento lento.

Os principais factores que afectam a fitorremediação são:

- Profundidade dos contaminantes: a profundidade de tratamento está limitada pela profundidade que as raízes das plantas podem atingir;
- Concentração dos contaminantes: o limite de toxicidade das plantas - concentrações altas de contaminantes podem ser tóxicas para a flora utilizada. Locais com níveis de concentração baixos a médios na zona das raízes são os melhores candidatos ao tratamento por fitorremediação;
- Condições climáticas ou sazonais: as condições climáticas podem interferir ou inibir o crescimento, retardar a remediação ou aumentar a duração do período de tratamento;
- Forma dos contaminantes: nos processos de fitoacumulação, os contaminantes são removidos da fase aquosa ou dissolvida. Geralmente este método é menos eficaz na remoção de substâcias químicas insolúveis ou fortemente ligados às partículas de solo;
- Factores da agricultura: factores que afectam o crescimento e o estado de saúde das plantas, como a presença de ervas daninhas ou pragas.

Os principais factores que afectam os custos são:

- Número de colheitas: um maior número de colheitas diminui o tempo do tratamento. O nº. de colheitas é condicionados pelo tempo necessário ao crescimento dsa planta,

estado de maturidade, potencial de esgotamento do solo e pelas condições climatéricas da região onde é implantado;

- Factores que afectam a fitorremediação.

Tratamento biológico

O tratamento por processos biológicos utiliza microrganismos para a degradação de contaminantes nos solos, lamas, águas subterrâneas e águas residuais. Esta tecnologia envolve a actividade biológica para a promoção dos processos de precipitação/co-precipitação de arsénio nas águas e a lixiviação do arsénio dos solos e resíduos.

Relativamente aos métodos de precipitação-co-precipitação, o tratamento biológico produz menos lamas do que as convencionais precipitações de arsénio férrico, no entanto concentrações elevadas de As podem inibir a actividade biológica.

Os processos de precipitação/co-precipitação biológica na água criam condições ambientais favoráveis à ocorrência de formas de arsénio precipitados. Os microrganismos podem ser utilizados em suspensão ou ligados a um substrato sólido submersível.

O tratamento da água depende da capacidade dos organismos para produzir e depositar óxidos de ferro num meio filtrante, criando-se uma superfície de contacto entre os óxidos de ferro e o arsénio. A solução aquosa passa pelo filtro onde o arsénio é removido da solução por co-precipitação ou adsorsão com os óxidos de ferro. É continuamente produzida uma lama com arsénio.

Outros processos utilizam bactérias anaeróbias, redutoras de sulfatos e de arsénio, de forma a provover a sua preciipitação na solução, como complexos insolúveis de sulfito de arsénio. A água contaminada é bombeada para uma coluna de reacção, onde os precipitados se acumulam até a coluna ficar saturada. O arsénio é retirado e a coluna é regenerada por processos biológicos. Já foi utilizado sulfito de hidrogénio em reactores para precipitar o arsénio de uma solução. Estes reactores requerem técnicas de separação sólido/líquido para remoção dos precipitados.

A remoção do arsénio dos solos pode realizar-se através de biolixiviação acelerada. Os microrganismos produzem ácidos (nítrico, sulfúrico e orgânicos) que mobilizam e removem o

arsénio do meio. A actividade biológica também produz surfactantes que aumentam a lixiviação dos metais.

Os principais factores que afectam o tratamento biológico são:

- O pH: os níveis de pH podem inibir o crescimento dos microrganismos. Por exemplo as bactérias redutoras de sulfatos actuam preferencialmente com o pH entre 6.5 e 8;
- A concentração dos contaminantes: concentrações altas de arsénio podem ser tóxicas para os microrganismos utilizados no tratamento biológico;
- Os nutrientes disponíveis: devem estar disponíveis nutrientes para aumentar e estimular a actividade e desenvolvimento dos microrganismos;
- A temperatura: temperaturas baixas diminuem a taxa de biodegradação;
- A concentração de ferro: para a precipitação biologicamente estimulada do ferro, o ferro tem de estar presente na água a ser tratada. Os níveis óptimos de ferro dependem da concentração de arsénio.

Os principais factores que afectam os custos são:

- Requisitos de pré-tratamento: pode ser necessário o pré-tratamento para favorecer o crescimento dos microrganismos. O pré-tratamento pode incluir o ajustamento de pH e remoção dos contaminantes que possam inibir o crescimento dos microrganismos;
- Adição de nutrientes: se for necessário a adição de nutrientes os custos podem aumentar;
- Factores que afectam o tratamento biológico.