



NOVA
NOVA SCHOOL OF
SCIENCE & TECHNOLOGY

DEPARTAMENTO DE
CIÊNCIAS DA TERRA

JOÃO SALGUEIRO COSTA

Licenciado em Engenharia Geológica

AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DOS SOLOS DE UM LOTE DE TERRENO EM MEIO URBANO PARA USO COMERCIAL

MESTRADO EM ENGENHARIA GEOLÓGICA

Universidade NOVA de Lisboa

Abril, 2023



AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DOS SOLOS DE UM LOTE DE TERRENO EM MEIO URBANO PARA USO COMERCIAL

JOÃO SALGUEIRO COSTA

Licenciado em Engenharia Geológica

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Maria da Graça Azevedo de Brito,
Professora Auxiliar, Universidade NOVA de Lisboa

Coorientadores: Engenheiro Marco Rocha,
Brownfield Engineering, Consultoria Geoambiental

Avaliação da contaminação dos solos de um lote de terreno em meio urbano para uso comercial

Copyright © João Salgueiro Costa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa.

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

Agradecimentos

Gostaria de começar por expressar a minha gratidão à minha orientadora Doutora Graça Brito e coorientador Engenheiro Marco Rocha pelo apoio, paciência e orientação, não só durante a realização da presente dissertação, mas também durante todo o meu percurso académico e profissional.

Também gostaria de agradecer ao corpo docente do Departamento de Ciências da Terra da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade NOVA de Lisboa pela formação que me foi dada. O seu compromisso e dedicação para com os alunos é verdadeiramente inspirador.

Um agradecimento especial aos meus pais, João Costa e Maria Lucinda Salgueiro, por todo o esforço e dedicação demonstrado ao longo da minha vida. Foram e sempre serão a minha maior motivação.

Ao meu irmão Marcelo Costa que me acompanhou toda a minha vida. Nunca me esquecerei do apoio, motivação, paciência e sacrifícios ao longo destes anos todos. Sempre que penso nos melhores momentos da minha vida, tu estás presente.

Gostaria de agradecer à minha namorada Iryna Habrykh que me acompanhou ao longo de todo o percurso, pela paciência e incentivo. Muito obrigado por estares presente em todos os momentos.

Aos meus primos Pedro Salgueiro e Carlos Salgueiro por terem feito parte da minha infância e pela paciência que sempre demonstraram ao ouvir os meus desabafos.

Aos meus amigos mais chegados, Bruno Esparteiro, Mário Ferreira e Diogo Nicolau pelos longos anos de amizade. Foi a vossa companhia constante que manteve a minha sanidade mental.

Ao meu amigo de faculdade Pedro Trindade pelas longas e confusas conversas nas viagens de autocarro e saídas de campo, sempre acompanhadas com o teu humor único.

À minha madrinha de faculdade, Catarina Ferraz por todo o apoio e companhia que me deu durante todo o meu percurso académico.

Por último, gostaria de expressar a minha maior gratidão à minha avó, Maria Fernanda Salgueiro que, desde o momento em que nasci, dedicou todo o seu tempo e energia na minha educação. De todas as pessoas que já conheci, ninguém teve um impacto tão grande na minha vida. Por isto e tudo mais estou eternamente grato.

Resumo

A presente dissertação desenvolve-se no âmbito da área da engenharia geoambiental e tem por objetivo o desenvolvimento de etapas metodológicas para a avaliação da contaminação dos solos, num contexto de projeto de licenciamento de operação urbanística.

A metodologia é aplicada a um terreno em meio urbano, atualmente devoluto e em fase de avaliação para a construção de um edifício para uso comercial

Os trabalhos desenvolvem-se em duas fases: (i) Fase1 – Avaliação Preliminar; (ii) Fase 2 – Investigação Detalhada do estudo de Avaliação da Contaminação (*Environmental Site Assessment – Phase 1 and 2*). A Fase 1 permite identificar a existência ou não, de risco potencial de contaminação do solo e, caso os resultados indiquem a existência de um risco potencial de contaminação, a realização do modelo conceitual de contaminação local e elaboração do respetivo plano de prospeção ambiental a realizar em fase posterior de Investigação Detalhada (Fase 2).

As atividades desenvolvidas na fase de Avaliação Preliminar incluíram o levantamento bibliográfico e de campo de informação relevante sobre a área de estudo e envolvente, nomeadamente, a geologia e o uso histórico e atual do local e envolvente. Foi proposto um pacote analítico para os principais contaminantes expectáveis (hidrocarbonetos totais de petróleo - TPH) e definido o plano de prospeção ambiental a realizar na fase seguinte, com base no modelo conceptual de contaminação definido.

A fase de Investigação Detalhada (Fase II) contemplou: (i) a realização de sondagens geoambientais, a recolha de amostras de solo para a realização de ensaios expeditos para a deteção de compostos orgânicos voláteis e a determinação laboratorial das propriedades físicas e químicas do solo; (ii) o tratamento estatístico dos dados para a avaliação do comportamento dos contaminantes no meio; (iii) a elaboração do modelo 3D de contaminação e risco e estimativa dos volume dos solos potencialmente contaminados.

A metodologia proposta pretende dar resposta aos requisitos técnicos necessários para a instrução de *um projeto de licenciamento de operação urbanística*, segundo as recomendações da Agência Portuguesa do Ambiente, em conformidade com o artigo 25.º do Regulamento do Plano Diretor Municipal (PDM) de Lisboa.

Palavras-chave: Contaminação do solo; Uso comercial; Classificação de resíduos; Hidrocarbonetos totais de petróleo; Modelação geológica 3D; licenciamento de operação urbanística.

Abstract

This dissertation is developed within the scope of the geo-environmental engineering field and aims to develop methodological steps for evaluating soil contamination in the context of an urban development licensing project.

The proposed methodology is applied to an urban site, currently vacant and undergoing evaluation for the construction of a commercial building.

The work is carried out in two phases: (i) Phase 1 - Preliminary Assessment; (ii) Phase 2 - Detailed Investigation of the Contamination Assessment (Environmental Site Assessment - Phase 1 and 2).

Phase 1 allows identifying the potential existence of soil contamination risks. If the results indicate a potential risk of contamination, a conceptual model of local contamination is developed, and a respective environmental prospecting plan is prepared for the subsequent Detailed Investigation (Phase 2).

The activities carried out in the Preliminary Assessment phase included a literature review and field survey of relevant information about the study area and its surroundings, including geology and historical and current land use. An analytical package for the main expected contaminants (Total Petroleum Hydrocarbons - TPH) is proposed, and the environmental prospecting plan for the next phase is defined based on the established conceptual contamination model.

The Detailed Investigation phase involved: (i) conducting geo-environmental surveys, collecting soil samples for expedited tests to detect volatile organic compounds, and conducting laboratory tests to determine the physical and chemical properties of the soil; (ii) statistical and geostatistical treatment of the data to assess the geospatial distribution of soil properties; (iii) 3D mathematical modeling of the terrain to create the contamination and risk model and estimate the volume of potentially contaminated soils.

The presented methodology met the technical requirements necessary for the approval of an urban development licensing project, in accordance with the recommendations of the Portuguese Environment Agency, and in compliance with Article 25 of the Lisbon Municipal Master Plan (PDM).

Keywords: Soil contamination; Commercial use; Waste classification; Total Petroleum Hydrocarbons; 3D geological modeling; Urban development licensing.

Índice

1	Introdução	1
1.1	ENQUADRAMENTO DO TEMA.....	1
1.2	OBJETIVO E METODOLOGIA	2
1.3	ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO.....	2
2	Fundamentos teóricos	4
2.1	ENQUADRAMENTO LEGISLATIVO	4
2.1.1	<i>Avaliação da contaminação do solo</i>	<i>5</i>
2.1.2	<i>Classificação da perigosidade enquanto resíduo</i>	<i>5</i>
2.1.3	<i>Avaliação da admissibilidade em aterro</i>	<i>6</i>
2.1.4	<i>Licenciamento de operação urbanística.....</i>	<i>7</i>
2.1.5	<i>Projeto ProSolos</i>	<i>8</i>
2.2	AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DE SOLOS.....	9
2.2.1	<i>Metodologia.....</i>	<i>9</i>
2.2.2	<i>Amostragem do solo</i>	<i>11</i>
2.2.3	<i>Malhas de amostragem</i>	<i>15</i>
2.2.4	<i>Modelo conceptual da contaminação.....</i>	<i>19</i>
2.3	FUNDAMENTOS DE ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS	21
2.4	MODELAÇÃO GEOLÓGICA 3D	24
2.4.1	<i>Modelação explícita vs implícita</i>	<i>24</i>
3	Aplicação da metodologia ao caso de estudo.....	27
3.1	DESCRIÇÃO DA ÁREA.....	27
3.1.1	<i>Enquadramento geológico.....</i>	<i>27</i>
3.1.2	<i>Enquadramento hidrogeológico.....</i>	<i>29</i>
3.1.3	<i>Geomorfologia</i>	<i>31</i>
3.1.4	<i>Levantamento histórico</i>	<i>32</i>
3.1.5	<i>Uso futuro</i>	<i>34</i>
3.1.6	<i>Estudos anteriores.....</i>	<i>35</i>
3.2	AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DOS SOLOS.....	37
3.2.1	<i>Modelo conceptual da contaminação.....</i>	<i>37</i>
3.2.2	<i>Investigação in situ.....</i>	<i>40</i>
3.2.2.1	<i>Malha de amostragem.....</i>	<i>40</i>
3.2.2.1	<i>Plano de sondagens</i>	<i>41</i>
3.2.2.1	<i>Amostragem de solos.....</i>	<i>43</i>
3.2.2.1	<i>Ensaios expeditos para determinação de COV.....</i>	<i>44</i>
3.3	ANÁLISE E INTERPRETAÇÃO GEOLÓGICA DA ÁREA DE ESTUDO	50
3.4	DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS	56
3.5	CARACTERIZAÇÃO DOS CONTAMINANTES DE INTERESSE	56
3.5.1	<i>Arsénio</i>	<i>57</i>
3.5.2	<i>Chumbo.....</i>	<i>58</i>
3.5.3	<i>Cobre</i>	<i>59</i>
3.5.4	<i>Mercúrio.....</i>	<i>59</i>

3.5.5	Zinco.....	60
3.5.6	Benzo(a)pireno.....	61
3.5.7	TPH C5-C16 – Queroseno.....	62
3.6	VALORES DE REFERÊNCIA ADOTADOS.....	63
3.7	SÍNTESE DA CONTAMINAÇÃO DOS SOLOS POR NÍVEIS AMOSTRADOS.....	64
3.7.1	Descrição sumária do comportamento dos contaminantes.....	73
4	Modelo 3D da contaminação	87
4.1	DADOS DE PARTIDA PARA O MODELO	87
4.2	MODELO GEOLÓGICO	89
4.3	MODELO BINÁRIO DA CONTAMINAÇÃO	92
5	Gestão dos solos contaminados escavados.....	98
5.1	AVALIAÇÃO DA PERIGOSIDADE DOS SOLOS CONTAMINADOS.....	98
5.1.1	Etapa 1 – Caracterização do resíduo.....	98
5.1.2	Etapa 2 – Determinação das características de perigosidade	99
5.1.3	Etapa 3 – Determinação da presença de POP.....	104
5.2	AVALIAÇÃO DA ADMISSIBILIDADE EM ATERRO DOS SOLOS CONTAMINADOS ESCAVADOS.....	105
6	Considerações finais	117

Índice de figuras

Figura 2.1 – Exemplo de uma distribuição direcionada. Fonte: CETESB, 1999 [27].	16
Figura 2.2 – Exemplo de uma distribuição aleatória simples. Fonte: CETESB, 1999 [27].	17
Figura 2.3 – Exemplo de uma distribuição aleatória estratificada. Fonte: CETESB, 1999 [27].	18
Figura 2.4 – Exemplo de uma distribuição sistemática regular (canto superior esquerdo), triangular (canto superior direito) e circular (em baixo). Fonte: CETESB, 1999 [27].	19
Figura 3.1 – Extrato da Carta Geológica da AML à escala 1:50000 (Folhas 34B e 34D) [40] [41].	29
Figura 3.2 – Localização da unidade hidrogeológica “Orla Ocidental – Indiferenciados da Bacia do Tejo” [42].	30
Figura 3.3 – Topografia da área de estudo.	31
Figura 3.4 – Aspeto da refinaria em 1950.	32
Figura 3.5 – Cartografia história e fotografias aéreas entre 1950 e 1987.	33
Figura 3.6 – Aspeto atual da área de estudo.	34
Figura 3.7 – Distribuição espacial das sondagens realizadas em estudos anteriores.	35
Figura 3.8 – Zonamento para TPH C10-C16 realizado em estudos anteriores.	37
Figura 3.9 - Representação esquemática do modelo conceptual de contaminação local.	38
Figura 3.10 – Malha de amostragem.	41
Figura 3.11 – Execução da sondagem SG40.	42
Figura 3.12 – Aspeto das amostras de solo recolhidas.	43
Figura 3.13 – Metodologia aplicada no ensaio PID de acordo o guia “ <i>Method 3815 – Screening Solid Samples for Volatile Organics</i> ”.	46
Figura 3.14 – Fotografias dos materiais intercetados pelas sondagens.	51
Figura 3.15 – <i>Logs</i> típicos da área de estudo.	53
Figura 3.16 – Localização dos perfis geológicos.	54
Figura 3.17 – Perfis geológicos interpretativos da área de estudo.	55
Figura 3.18 – Localização da concentração de metais nos solos para os níveis A, B, C e D.	65
Figura 3.19 – Localização da concentração de metais nos solos para o nível E.	66
Figura 3.20 – Localização da concentração de PAH nos solos para os níveis A e B.	66

Figura 3.21 – Localização da concentração de PAH nos solos para os níveis C, D, E e F. .	67
Figura 3.22 – Localização da concentração de PAH nos solos para os níveis G, H, I e J. .	68
Figura 3.23 – Localização da concentração de PAH nos solos para os níveis K e L.....	69
Figura 3.24 – Localização da concentração de TPH nos solos para os níveis A e B.	69
Figura 3.25 – Localização da concentração de TPH nos solos para os níveis C, D, E e F...	70
Figura 3.26 – Localização da concentração de TPH nos solos para os níveis G, H, I e J....	71
Figura 3.27 – Localização da concentração de TPH nos solos para os níveis K, L e M.....	72
Figura 3.28 – <i>Box-plots</i> do arsénio pelas diferentes litologias (mg/kg).....	75
Figura 3.29 – <i>Box-plots</i> do chumbo pelas diferentes litologias (mg/kg).	76
Figura 3.30 – <i>Box-plots</i> do cobre pelas diferentes litologias (mg/kg).....	77
Figura 3.31 – <i>Box-plots</i> do mercúrio pelas diferentes litologias (mg/kg).	78
Figura 3.32 – <i>Box-plots</i> do zinco pelas diferentes litologias (mg/kg).	79
Figura 3.33 – <i>Box-plots</i> do benzo(a)pireno pelas diferentes litologias (mg/kg).....	80
Figura 3.34 – <i>Box-plot</i> do TPH C5-C10 pelas diferentes litologias (mg/kg).	81
Figura 3.35 – <i>Box-plots</i> do TPH C10-C16 pelas diferentes litologias (mg/kg).....	82
Figura 3.36 – Representação gráfica da ACP para os eixos fatoriais F1 e F2.....	85
Figura 3.37 – Representação gráfica da ACP para os eixos fatoriais F1 e F3.....	85
Figura 3.38 – Representação gráfica da ACP para os eixos fatoriais F1 e F4.....	86
Figura 4.1 – Distribuição das unidades litológicas ao longo das sondagens.....	88
Figura 4.2 – Amostras com teores superiores aos VR.	88
Figura 4.3 – Modelação da superfície topográfica.....	89
Figura 4.4 – Superfícies de contacto entre camadas.	90
Figura 4.5 – Modelo geológico 3D.	90
Figura 4.6 – Resultado da modelação 3D da camada Aterro.....	91
Figura 4.7 – Resultado da modelação 3D da camada Calcário.	91
Figura 4.8 – Resultado da modelação 3D da camada Silte.	92
Figura 4.9 – Resultado da modelação 3D da camada Argila orgânica.	92
Figura 4.10 – Modelo de blocos para a camada de Aterro.....	93
Figura 4.11 – Modelo de blocos para a camada Calcário.	94
Figura 4.12 – Modelo de blocos para a camada Silte.	94
Figura 4.13 – Modelo de blocos para a camada Argila orgânica.	95
Figura 4.14 – Modelo de blocos para a área de estudo.....	95

Figura 4.15 – Modelo tridimensional da contaminação.	97
Figura 5.1 – Localização das amostras compósitas – Nível A, B, C e D.	106
Figura 5.2 – Localização das amostras compósitas – Nível E, F, G e H.	107
Figura 5.3 – Localização das amostras compósitas – Nível I, J, K e L.	108
Figura 5.4 – Localização das amostras compósitas – Nível M.	109
Figura 5.5 – Distribuição espacial da avaliação da admissibilidade em aterro do solo enquanto resíduo – Nível A, B, C e D.	112
Figura 5.6 – Distribuição espacial da avaliação da admissibilidade em aterro do solo enquanto resíduo – Nível E, F, G e H.	113
Figura 5.7 – Distribuição espacial da avaliação da admissibilidade em aterro do solo enquanto resíduo – Nível I, J, K e L.	114
Figura 5.8 – Distribuição espacial da avaliação da admissibilidade em aterro do solo enquanto resíduo – Nível M.	115

Índice de tabelas

Tabela 2.1 – Aplicabilidade dos diversos tipos de recipientes na amostragem de solo. Fonte: ISO 18400-105, 2017.....	14
Tabela 2.2 – Aplicabilidade das diversas técnicas de armazenamento consoante o tipo de substância. Fonte: ISO 18400-105, 2017.....	15
Tabela 3.1 – Condutividades hidráulicas médias das formações geológicas presentes na área de estudo. Fonte: Simas, 2014.	31
Tabela 3.2 – Sondagens utilizadas para a construção dos perfis geológicos interpretativos.	54
Tabela 3.3 – Contaminantes de interesse da área de estudo.....	57
Tabela 3.4 – Valores de referência para os contaminantes nos solos (mg/kg).	63
Tabela 3.5 – Estatísticos básicos das variáveis quantitativas.	73
Tabela 3.6 – Matriz de correlação.	83
Tabela 3.7 – Grau de explicação dos eixos para a ACP.	84
Tabela 5.1 – Amostras com contaminantes em teores iguais ou superiores a 1 000 mg/kg.	99
Tabela 5.2 – Resultado da caracterização da perigosidade do solo enquanto resíduo para metais.....	102
Tabela 5.3 – Cálculo da relação da concentração de benzo(a)pireno com a concentração de TPH.	104
Tabela 5.4 – Valores de referência utilizados na caracterização do solo enquanto resíduo.	110
Tabela 5.5 – Lista das amostras que caracterizam resíduos não perigosos.	111

Índice de gráficos

Gráfico 3.1 – Histograma das leituras obtidas com o equipamento PID.	47
Gráfico 3.2 – Regressão linear das medições PID (ppm) vs ensaios laboratoriais para TPH C5-C10 (mg/kg).....	48
Gráfico 3.3 – Regressão linear das medições PID (ppm) vs ensaios laboratoriais para TPH C10-C16 (mg/kg).....	49
Gráfico 3.4 – Gráfico quantil-quantil das medições PID (ppm) vs ensaios laboratoriais para TPH C5-C10 (mg/kg).	49
Gráfico 3.5 – Gráfico quantil-quantil das medições PID (ppm) vs ensaios laboratoriais para TPH C10-C16 (mg/kg).	50
Gráfico 3.6 – Número de amostras por unidade litológica.....	74

Lista de siglas e abreviaturas

- ACP:** Análise em Componentes Principais
- ACS:** Avaliação da contaminação do solo
- AML:** Área Metropolitana de Lisboa
- ANR:** Agência Nacional de Resíduos
- APA:** Agência Portuguesa do Ambiente
- AQR:** Análise Quantitativa de Risco
- ARR:** Autoridade Regional de Resíduos
- BaP:** Benzo(a)pireno
- BTEX:** Benzeno, tolueno, etil-benzeno e xilenos
- CAS:** *Chemical Abstract Service*
- COD:** Carbono orgânico dissolvido
- COT:** Carbono orgânico total
- COV:** Composto orgânico volátil
- ESA:** *Environmental Site Assessment*
- FDS:** Ficha de dados de segurança
- GPL:** Gás de petróleo liquefeito
- LER:** Lista Europeia de Resíduos
- LUA:** Licenciamento Único Ambiental
- LOG:** Registo de sondagem
- MCC:** Modelo conceptual da contaminação
- nRGGR:** Novo Regime Geral de Gestão de Resíduos
- USEPA:** *United States Environmental Protection Agency*
- PAH:** Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos
- PCB:** Policlorobifenilos
- PDML:** Plano Diretor Municipal de Lisboa
- PID:** *Photo Ionization Detector*
- POP:** Poluentes orgânicos persistentes
- RCD:** Resíduos de construção e demolição
- RNAP:** Rede Nacional de Áreas Protegidas

TPH: Hidrocarbonetos totais de petróleo

TUA: Título Único Ambiental

VR: Valor de referência

1 Introdução

1.1 Enquadramento do tema

Os solos contaminados são um problema ambiental que afeta a saúde humana, a biodiversidade e os ecossistemas em geral. Adicionalmente, a contaminação do solo pode levar à absorção de substâncias tóxicas pelas plantas e à entrada desses compostos na cadeia alimentar.

Em Portugal, a consciencialização relativamente à problemática da contaminação do solo tem sido crescente, tendo sido já objeto de estudo vários locais, tanto em meio urbano, como industrial ou rural, muitos destes no âmbito da reconversão do espaço para uso residencial. Vários programas e projetos têm sido desenvolvidos, com foco na prevenção, monitorização e remediação dos solos contaminados. Na União Europeia, a política ambiental tem desempenhado um papel importante na gestão de solos contaminados. Em Portugal, a Agência Portuguesa do Ambiente tem vindo a publicar, desde 2019, um conjunto de documentos orientadores no âmbito da prevenção e gestão de solos contaminados, nomeadamente para a avaliação da qualidade ambiental do solo em locais onde se desenvolvam ou tenham sido desenvolvidas atividades potencialmente contaminantes.

Com a aplicação de técnicas preventivas e corretivas é possível evitar riscos à saúde pública e garantir a sustentabilidade ambiental a longo prazo, a fim de proporcionar uma melhor qualidade de vida às gerações presentes e futuras. Apesar dos esforços para prevenir e remediar a contaminação do solo, ainda existem diversas áreas contaminadas, a nível nacional e mundial, que exigem ações urgentes.

A nível nacional, em 2000, foi produzido um Inventário Preliminar de Áreas Potencialmente Contaminadas em Portugal [1] que apresentou uma estimativa de cerca de 22.344 locais onde foram desenvolvidas atividades potencialmente poluidoras. O mesmo documento previu um investimento económico de 500 a 1.000 milhões de euros na sua remediação. Já a nível mundial, a problemática dos solos contaminados engloba um total de 10 milhões de áreas contaminadas [2].

Uma das principais preocupações relacionadas com os solos contaminados é, ainda, a falta de consciencialização da sociedade para os riscos decorrentes desta problemática. Muitas pessoas, bem como algumas organizações, não compreendem a importância da gestão adequada do solo e não estão cientes dos riscos associados à sua contaminação. Desta forma, a troca de ideias, experiências, metodologias e conhecimentos torna-se crucial para proporcionar uma melhor qualidade do solo enquanto recurso.

1.2 Objetivo e metodologia

A presente dissertação tem por objetivo a aplicação de uma metodologia para a avaliação da contaminação dos solos, com vista a contribuir para a gestão sustentável do risco a estes associados na região de Lisboa, e a dar resposta aos requisitos técnicos necessários à instrução de um projeto de licenciamento de operação urbanística, segundo as recomendações da Agência Portuguesa do Ambiente, e em conformidade com o artigo 25.º do Regulamento do Plano Diretor Municipal (PDM) de Lisboa.

A metodologia desenvolve-se em duas etapas conforme o proposto pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) no documento "*Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act of 1980 (CERCLA) Process*" [3], e inclui os seguintes passos metodológicos:

Etapa 1 - corresponde a um estudo de Avaliação Preliminar, de acordo com a norma ASTM E1527-21: *Standard Practice for Environmental Site Assessments: Phase I Environmental Site Assessment Process* [4], e tem por objetivo a avaliação da probabilidade de ocorrência de contaminantes no solo, com base no uso e histórico de atividades desenvolvidas no local. São desenvolvidas as seguintes atividades: (i) revisão de registos existentes (*records review*) e; (ii) visita técnica (*site reconnaissance*);

Etapa 2 - corresponde a um estudo de Investigação Detalhada, de acordo com a metodologia descrita na norma ASTM E1903-19: *Standard Practice for Environmental Site Assessments: Phase II Environmental Site Assessment Process* [5]. Esta etapa tem por objetivo a avaliação e caracterização espacial do estado de contaminação do terreno e contempla as seguintes atividades: (i) definição do modelo conceptual de contaminação; (ii) definição do plano de amostragem e respetivo pacote analítico; (iii) realização de campanhas de amostragem e determinação analítica laboratorial de potenciais contaminantes; (iv) tratamento e modelação dos resultados analíticos; (v) classificação dos solos contaminados quanto à sua perigosidade e destino final; (vi) construção do modelo 3D de contaminação para o zonamento e estimativa do volume de solos contaminados.

1.3 Organização do trabalho

A presente dissertação encontra-se organizada num total de seis capítulos.

É iniciada por um capítulo de introdução, onde é apresentado o contexto e motivação da presente dissertação, bem como os principais objetivos e a metodologia aplicada no âmbito da avaliação da contaminação do solo.

No Capítulo 2 são apresentados os fundamentos teóricos necessários a uma melhor compreensão dos temas abordados. Este capítulo é iniciado por um enquadramento legislativo dos diversos temas associados à avaliação da contaminação do solo, seguido por uma breve explicação das práticas do setor geoambiental, uma introdução à modelação em engenharia geológica e, por último, são apresentados alguns fundamentos de análise estatística.

O Capítulo 3 consiste na aplicação da metodologia ao caso de estudo. Tal consiste em: (i) descrição da área (geologia, hidrogeologia, geomorfologia, histórico do local, uso futuro e estudos anteriores); (ii) avaliação da contaminação, que engloba a construção de um modelo conceptual da contaminação preliminar e a descrição dos métodos de investigação *in situ*; (iii) análise e interpretação geológica da área de estudo; (iv) definição do plano de amostragem dos solos e do pacote analítico aplicado ao conjunto de amostras; (v) caracterização dos contaminantes de interesse; (vi) análise estatística multivariada dos contaminantes de interesse e modelação da respetiva distribuição espacial, por níveis de amostragem.

No Capítulo 4 é apresentada uma metodologia para a construção de um modelo 3D local da contaminação do solo que tem como objetivo o zonamento da contaminação presente na área de estudo. Este modelo permitiu estimar o volume total de solos contaminados presentes no local, sendo uma ferramenta essencial no planeamento das medidas de mitigação do risco a adotar.

No Capítulo 5 é feita a caracterização do solo enquanto resíduo com base em duas vertentes: (i) avaliação da perigosidade dos resíduos, de acordo com a Lista Europeia de Resíduos; (ii) avaliação da admissibilidade dos solos em aterro de resíduos, com vista a avaliar as medidas de mitigação de risco a adotar, nomeadamente a escavação e valorização e/ou a escavação e deposição em aterro de resíduos para destino final.

Por último, no Capítulo 6 são apresentadas algumas considerações relativamente à adequabilidade da metodologia e modelos matemáticos adotados e uma avaliação dos procedimentos utilizados.

2 Fundamentos teóricos

2.1 Enquadramento legislativo

A nível nacional e europeu ainda não existe uma legislação específica no âmbito da prevenção da contaminação e da remediação do solo, apesar da problemática dos solos contaminados provocarem graves danos à saúde humana e para o meio ambiente.

Neste sentido, em 2018 foi desenvolvido o 7º Programa Geral de Ação em matéria de Ambiente da União Europeia [6] que estabelece objetivos vinculativos que os Estados-Membros teriam de cumprir no domínio do ambiente até 2020. No que diz respeito à qualidade do solo, foram definidas medidas que visam promover a sua sustentabilidade e a aplicação de medidas de proteção do solo.

Mais recentemente, como parte da Estratégia de Proteção do Solo da UE, a Comissão Europeia anunciou a intenção de publicar a Lei dos Solos Saudáveis em 2023, de forma a melhorar a qualidade dos solos até 2050 através da implementação de medidas concretas para a sua proteção e restauração. Pretende-se que esta estratégia atribua ao solo o mesmo estatuto de proteção ambiental que outros compartimentos ambientais (água e o ar) possuem.

No que diz respeito à avaliação da contaminação do solo em Portugal, é necessário assegurar o cumprimento dos Planos Diretores Municipais que, no caso de Lisboa, deve-se seguir o exposto no ponto 1 e 2 do artigo 25.º do Plano Diretor Municipal de Lisboa (PDML) [7]:

1. *“Nas áreas onde, tendo em consideração, nomeadamente, atividades poluentes preexistentes, existam indícios de que os solos se encontram contaminados com substâncias de risco para a população e para o ambiente, com possibilidade de afetação de aquíferos e aquíferos, é obrigatório proceder a uma avaliação da respetiva perigosidade”;*
2. *“Em caso de comprovada situação de risco é obrigatória a elaboração e execução de um plano de descontaminação dos solos e reposição da salubridade, o qual deverá anteceder qualquer intervenção urbanística”.*

Assim, sempre que existir um histórico de atividades que evidencie um eventual risco de contaminação do solo é necessário proceder à realização de uma investigação detalhada com a realização de três tarefas: avaliação da contaminação, avaliação da admissibilidade em aterro de resíduos e classificação da perigosidade enquanto resíduo.

Posteriormente, caso se confirme a contaminação do solo, é necessário elaborar e executar um plano de remediação. A alínea z) do Artigo 3.º do Capítulo I do Anexo I do Decreto-Lei n.º 102-D/2020, de 10 de dezembro [8] define “remediação” como o “procedimento de remoção da fonte de contaminação e de implementação de técnica ou conjugação de técnicas de tratamento de um solo contaminado, incluindo o tratamento biológico, físico-químico ou térmico, o confinamento e gestão de risco, a regeneração natural controlada, entre outras, realizadas para controlar, confinar, reduzir ou eliminar os contaminantes e/ou as vias de

exposição, para que a contaminação de um solo deixe de constituir um risco inaceitável para a saúde humana e/ou para o ambiente, tendo em conta o seu uso atual ou previsto (...)”.

Nos termos do artigo 77.º do diploma anteriormente referido, as operações de remediação do solo estão sujeitas a licenciamento pela autoridade licenciadora (CCDR). Este procedimento é prévio ao licenciamento das operações urbanísticas.

2.1.1 Avaliação da contaminação do solo

A avaliação da contaminação deve abranger, para além da área destinada à construção, as áreas de urbanização e as áreas de utilização comum, de acordo com as orientações estabelecidas pela Agência Portuguesa do Ambiente (APA).

Face à ausência de legislação nacional, são utilizados os valores de referência publicados no “*Guia Técnico – Valores de Referência para o Solo*” elaborado pela APA [9]. Para tal, no guia em questão, são definidos os valores de referência (VR) para os principais contaminantes do solo para diversos cenários, tendo sido elaboradas cinco tabelas:

- Tabela A – Valores de referência para solos em locais ambientalmente sensíveis;
- Tabela B – Valores de referência para solos a menos de 30 m de uma massa de água superficial;
- Tabela C – Valores de referência para solos pouco profundos;
- Tabela D – Valores de referência para uma remediação estratificada;
- Tabela E – Valores de referência para uma remediação não estratificada do solo.

Estes valores de referência são uma adaptação das Normas de Ontário, publicadas no documento “*Soil, Ground Water and Sediment Standards for Use Under Part XV.1 of the Environmental Protection Act*” [10].

2.1.2 Classificação da perigosidade enquanto resíduo

No *Guia de Classificação de Resíduos* elaborado pela APA [11] é explicado com pormenor os procedimentos a adotar no âmbito da classificação dos resíduos, bem como a legislação a aplicar.

A classificação da perigosidade do solo enquanto resíduo é feita de acordo com o Regulamento n.º 1357/2014, de 18 de dezembro [12], o qual “*declara que a classificação dos resíduos como resíduos perigosos deve basear-se na legislação da União Europeia sobre produtos químicos, incluindo os valores-limite de concentração utilizados*”. Neste documento são estabelecidos os limites de concentração para as diferentes características de perigosidade.

Deste modo, é necessário identificar quais as substâncias perigosas presentes no solo assim como as respetivas concentrações. Deverá ser consultada a Tabela 3.1 do Anexo VI do Regulamento CE n.º 1272/2008, de 16 de dezembro [13], conhecido por CLP (Classificação, rotulagem e embalagem de substâncias e misturas perigosas) ou o site da ECHA (*C&L Inventory*) [14]. No presente documento, é feita uma classificação dos resíduos segundo códigos das classes de perigo, categorias de perigo e códigos de advertência de perigo. A classificação é realizada

com base em critérios estabelecidos e tendo em conta as informações disponíveis sobre as características físicas-químicas do resíduo em questão.

No caso da característica de perigosidade HP14 (Ecotóxico) deverá ser consultado o Regulamento CE nº. 2017/997, de 8 de junho [15] que estabelece o método de multiplicação a aplicar no caso dos códigos de advertência de perigo H400, H411, H412, H413 e H420.

Por último, é feita a classificação do resíduo segundo a Lista Europeia de Resíduos (LER) publicada pela Decisão 2014/995/UE, de 18 de dezembro [16], com o objetivo de se fazer o encaminhamento do resíduo para destino final apropriado.

No que diz respeito aos solos contaminados com hidrocarbonetos totais de petróleo, os critérios a utilizar para a classificação da perigosidade enquanto resíduo não estão bem definidos em Portugal, a não ser que seja possível identificar o produto petrolífero. Para estas substâncias existem entradas harmonizadas na Tabela 3.1 do Anexo VI do Regulamento CLP [13]. Quando não é possível identificar o produto petrolífero responsável pela contaminação não existe nenhum normativo nacional que auxilie a classificação do resíduo, pelo que, sempre que necessário, são consultados outros documentos normativos, como por exemplo as normas redigidas pelo governo do Reino Unido, presentes no documento *“Waste Classification – Guidance on the classification and assesment of waste”* [17].

2.1.3 Avaliação da admissibilidade em aterro

Até 2020, a deposição em aterro de solos contaminados era regulamentada segundo o Decreto-Lei n.º 183/2009, de 10 de agosto [18], o qual estabelecia regras para a gestão de resíduos em aterro de resíduos, incluindo a sua caracterização, classificação, transporte, armazenamento e destino final.

Após 2020, as regras para deposição de solos contaminados em aterro passaram a ser estabelecidas no Decreto-Lei n.º 102-D/2020, de 10 de dezembro [8]. De acordo com este documento, para que seja autorizada a deposição em aterro de solos contaminados é necessário garantir que os níveis de contaminantes estejam dentro de determinados critérios de aceitabilidade. Além disso, os aterros de resíduos que recebem solos contaminados devem estar licenciados e devem seguir requisitos rigorosos de monitorização e gestão de resíduos.

O presente diploma impõe que as *“análises necessárias à verificação da admissibilidade dos resíduos em aterro e às operações de acompanhamento e controlo da sua exploração são realizadas em laboratórios acreditados”*.

No presente diploma são também estabelecidas as obrigações legais para as empresas que transportam, armazenam e gerem solos contaminados.

O objetivo deste diploma é garantir que os solos contaminados sejam geridos de forma segura e ambientalmente responsável e para evitar a contaminação de outros locais.

Na maior parte dos casos o processo de determinação da admissibilidade de resíduos em aterro é o que consta na Parte A do Anexo II do Anexo II do Decreto-Lei em questão. A legislação define que devem ser seguidos três passos: (i) uma caracterização básica, que consiste num conjunto de entregas de resíduos do mesmo tipo, produzido regularmente num mesmo

processo produtivo de forma a conhecer as características básicas do resíduo; (ii) uma verificação de conformidade que pretende verificar se o resíduo produzido está em conformidade com a informação que consta na caracterização básica; (iii) por último, uma verificação local dos resíduos que chegam a aterro, realizada pelo operador de gestão de resíduos, com a finalidade de avaliar, *in loco*, se os resíduos são idênticos e conformes com os submetidos a caracterização básica e a verificação de conformidade.

No entanto, quando se trata de solos contaminados, não existe um resíduo que seja regularmente produzido, tal só acontece em processos industriais. Assim, a avaliação da admissibilidade em aterro do solo contaminado deve ser efetuada de acordo com os critérios de admissão de resíduos em aterro apresentados na Parte B do mesmo anexo. Aqui, são utilizados os valores-limite enunciados nas seguintes tabelas:

- Tabela 2: Valores-limite de lixiviação para aterros de resíduos inertes;
- Tabela 3: Valores-limite para o teor total de parâmetros orgânicos, para aterros de resíduos inertes;
- Tabela 4: Valores-limite de lixiviação para aterros de resíduos perigosos;
- Tabela 5: Outros valores-limite para aterros de resíduos não perigosos (suspensa);
- Tabela 7: Outros valores-limite;
- Tabela 8: Valores-limite de lixiviação para aterros de resíduos perigosos;
- Tabela 9: Outros valores limite para aterros de resíduos perigosos.

Após ter sido realizada a avaliação da admissibilidade em aterro do solo, deve ser atribuído um código LER apropriado publicado, como referido anteriormente, pela Decisão 2014/995/UE, de 18 de dezembro [16] para que se faça o correto encaminhamento dos solos contaminados para destinos finais apropriados.

2.1.4 Licenciamento de operação urbanística

Em 2017 (revisto em 2021), a Agência Portuguesa do Ambiente publicou um documento de apoio ao tema do licenciamento de operações urbanísticas e licenciamento de operações de remediação do solo – *“Medidas/recomendações a adotar em matéria de licenciamento, acompanhamento da execução, fiscalização e inspeção de operações urbanísticas – vertente avaliação e remediação do solo”* [19].

Relativamente ao procedimento para o pedido de licenciamento de operação urbanística, a responsabilidade pela avaliação recai sobre o requerente da operação urbanística, que deve elaborar um Plano de Amostragem com elementos específicos. A avaliação inclui a caracterização de parâmetros físicos e químicos do solo, como granulometria, densidade, porosidade, pH, teor de matéria orgânica e ensaios para detetar a presença de contaminantes.

Diversos grupos de contaminantes, incluindo metais pesados, hidrocarbonetos de petróleo, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e outros, devem ser avaliados, dependendo da história de atividades no local. Os resultados da amostragem devem ser comparados com os valores de referência estabelecidos com base no uso pretendido da área, conforme definido no

"*Guia Técnico – Valores de Referência para o Solo*" [9] da Agência Portuguesa do Ambiente (APA).

Adicionalmente, com o objetivo de garantir que as intervenções urbanísticas não representam risco para a saúde humana e o ambiente, deve ser realizada uma análise do risco sendo que, caso os resultados indiquem uma situação de risco inaceitável, é necessário elaborar e executar um plano de descontaminação do solo e restauro da salubridade antes de qualquer intervenção urbanística. Alternativamente, o requerente pode optar por remediar o solo até aos valores de referência para os contaminantes determinados durante a avaliação da qualidade do solo.

Durante a operação de remediação dos solos contaminados, deve também ser desenvolvido e aplicado um plano de amostragem dos solos remanescentes (incluindo base e paredes/taludes do vazio de escavação antes do seu enchimento, se aplicável) que visa avaliar a eficiência do método em questão, face aos objetivos fixados.

2.1.5 Projeto ProSolos

De forma a preencher a lacuna legislativa nacional e a salvaguardar o ambiente e a saúde humana, foi desenvolvido pela APA o Projeto legislativo relativo à Prevenção da Contaminação e Remediação dos Solos (ProSolos), um documento de carácter legislativo que estabelece o regime jurídico da prevenção da contaminação e da remediação dos solos, bem como a atribuição da responsabilidade pela afetação segundo o princípio do poluidor-pagador.

Este documento define com rigor três fases de investigação: (i) Investigação preliminar, que engloba um levantamento bibliográfico sobre a área de estudo em questão; (ii) Avaliação Exploratória, que consiste na recolha de amostras, as quais serão submetidas a determinações analíticas de forma a determinar o grau de contaminação do solo; e (iii) Avaliação detalhada, que consiste na realização de uma análise de risco para a saúde humana.

Desta forma, do Projeto ProSolos surge a definição de valores de referência (VR) para o solo a utilizar na fase de Avaliação Exploratória ou para efeitos de remediação do solo, bem como limiares de aceitabilidade do risco para a saúde humana e/ou ambiente a aplicar na fase de Avaliação Detalhada [20]. Outro aspeto a referir do Projeto ProSolos é a aplicação de um Certificado de Qualidade dos Solos em casos de transação de terrenos e/ou alteração do seu uso [21]. Foi também proposta a construção e disponibilização ao público de um Atlas da Qualidade do Solo, com referências aos locais contaminados, remediados e as técnicas de remediação aplicadas.

Este diploma é aplicado a todas as atividades potencialmente contaminantes do solo, como o armazenamento, utilização e produção de substâncias perigosas superiores a determinados limiares de qualidade ou a gestão de resíduos, com maior foco em locais deixados ao abandono, onde tenham ocorrido acidentes ambientais ou de deposição não controlada de resíduos.

Após a aprovação da legislação, cada operador terá, num prazo de um ano, de realizar uma avaliação preliminar da contaminação do solo. No caso de se comprovar a existência de um

elevado risco de contaminação, deverá ser realizado um estudo detalhado dos terrenos de forma a caracterizar o estado do solo, com base nos limiares nacionais impostos pelo Projeto ProSolos.

O documento esteve em consulta pública desde 4 de setembro a 4 de novembro de 2015, recebendo um total de vinte e dois contributos. Até à data ainda não foi publicada nenhuma legislação ambiental no âmbito dos solos contaminados.

2.2 Avaliação da contaminação de solos

2.2.1 Metodologia

Independentemente do tipo e natureza da contaminação, seja esta causada por emissões gasosas, deposições não controladas de resíduos ou ocorrência de acidentes potencialmente contaminantes, a metodologia aplicada no processo de investigação da qualidade do solo segue geralmente uma metodologia sequencial, em que a informação obtida em cada etapa servirá de base para a etapa seguinte [22].

Originalmente, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) no documento “*Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act of 1980 (CERCLA) Process*” [3] definiu uma metodologia dividida em duas fases baseadas numa combinação de normas, diretrizes e práticas recomendadas e desenvolvidas por diversas organizações e agências governamentais ao longo do tempo. Após a realização da avaliação da contaminação, é necessário estabelecer e executar um plano de remediação.

Esta metodologia é considerada a melhor prática do setor geoambiental, no que diz respeito ao *Environmental Site Assessment* (ESA) pela indústria, pelos reguladores e pelos profissionais deste setor.

Atualmente, outras organizações, como a *American Society for Testing Materials* (ASTM), desenvolveram as suas próprias normas e diretrizes para a avaliação da contaminação do solo que incluem etapas semelhantes às da USEPA.

Descrevem-se de seguida as duas fases mencionadas:

Fase I: Avaliação Preliminar

A primeira fase consiste numa avaliação preliminar com o intuito de identificar se o local possui histórico de atividades que possam ter causado a contaminação do solo. Esta fase geralmente envolve um levantamento bibliográfico com o objetivo de identificar potenciais fontes de contaminação do solo e avaliar se é necessário avançar com trabalhos de investigação mais detalhados.

A metodologia aplicada à Fase I é descrita na norma *ASTM E1527-21: Standard Practice for Environmental Site Assessments: Phase I Environmental Site Assessment Process* [4]. Este documento impõe a necessidade de desenvolver 3 atividades: revisão de registos existentes (*records review*), entrevistas (*interviews*) e reconhecimento técnico do terreno (*site*

reconnaissance). Nesta fase não existe a necessidade de recolher amostras de solo, água, vapores ou resíduos.

A revisão de registos, reconhecimento do terreno e entrevistas são atividades que devem ser desenvolvidas e utilizadas em conjunto de forma a preencher lacunas de informação. Por exemplo, se na revisão de documentos históricos for identificada a possibilidade de existência de um depósito de combustível subterrâneo, durante a visita técnica ao local deve haver um cuidado especial para localizar este tipo de infraestruturas, mesmo que durante a entrevista o proprietário não tenha mostrado conhecimento da existência de um depósito subterrâneo.

Em relação à revisão de registos, o objetivo é obter e consultar documentos que ajudem a identificar condições ambientais em conexão com a propriedade. Nesta etapa devem ser revistos registos não só da propriedade em questão, mas também das propriedades vizinhas com o objetivo de avaliar a probabilidade de um impacto decorrente da migração de substâncias contaminantes. No documento normativo são definidos quatro fatores a ter em consideração na definição da distância mínima de pesquisa: (i) densidade populacional (urbana ou rural), (ii) condições geológicas e hidrogeológicas, que constituem condições favoráveis à migração de contaminantes, (iii) usos passados (no mínimo em intervalos de 5 anos) e presentes das propriedades envolventes e o (iv) tipo de propriedade. A revisão de registos históricos engloba a consulta de diversos documentos, tais como: fotografias aéreas, registos de propriedade, cartas topográficas, artigos jornalísticos, organizações comunitárias, sociedades históricas, arquivos pessoais do proprietário e/ou ocupantes da propriedade, entre outros. A pesquisa histórica é considerada concluída quando os objetivos definidos são atingidos ou quando todas as fontes históricas disponíveis foram consultadas, embora sem alcançar os objetivos pretendidos.

As entrevistas com antigos e/ou atuais proprietários e ocupantes do terreno têm como objetivo obter informação sobre condições ambientais que possam contribuir para a contaminação do solo e que não tenham sido identificadas nos registos históricos. Assim, antes da visita técnica ao terreno, deve ser solicitado ao proprietário que identifique uma pessoa com bom conhecimento das características físicas da área de estudo.

Durante a visita ao terreno deve ser realizada uma inspeção visual das infraestruturas interiores e exteriores, na medida em que a sua acessibilidade não seja obstruída por corpos de água, edifícios, entre outros obstáculos físicos. Desta forma, devem ser identificadas e descritas as seguintes situações: estradas/caminhos rodoviários, sistema de tratamento de águas residuais, tanques de armazenamento de combustíveis (com identificação do volume de armazenamento), odores (hidrocarbonetos, solventes, matéria orgânica, etc.), recipientes de substâncias perigosas, escorrências de líquidos e equipamentos elétricos ou hidráulicos que contenham PCB.

Fase II: Investigação detalhada

Se durante a Fase I forem identificadas fontes potencialmente contaminantes, deve-se prosseguir para a fase de Investigação Detalhada. Nesta fase são realizados trabalhos de investigação *in situ*, com a aplicação de um ou mais métodos de prospeção (poços de investigação e/ou sondagens geoambientais) que possibilitem a recolha de amostras de solo

e/ou água subterrânea. Sobre as amostras recolhidas são realizadas determinações analíticas direcionadas para o caso de estudo.

Em nenhum caso uma Fase de Investigação Detalhada pode eliminar todas as incertezas. Além disso, uma amostra de solo, superficial ou em profundidade, sobre a qual serão aplicados ensaios químicos, pode ou não ser representativa.

Esta fase é documentada na norma *ASTM E1903-19: Standard Practice for Environmental Site Assessments: Phase II Environmental Site Assessment Process* [5], onde foi definido um conjunto de 6 tarefas: (i) identificação das áreas a serem investigadas com base na informação obtida na Fase I; (ii) desenvolver um modelo conceptual da contaminação, com a identificação dos contaminantes de interesse presentes no terreno e uma estimativa da sua distribuição espacial; (iii) construção de um plano de amostragem e definição de um pacote analítico a aplicar; (iv) aplicação do plano de amostragem, com anotações de qualquer impedimento físico que impossibilite a amostragem ou os ensaios químicos conforme o plano de amostragem e a descrição das condições geológicas e hidrogeológicas observadas *in situ*; (v) validação do modelo conceptual com base nos resultados dos ensaios químicos de forma a identificar possíveis incoerências que invalidem o estudo; (vi) interpretação dos resultados de forma a formular as devidas conclusões.

2.2.2 Amostragem do solo

A amostragem de solos contaminados é um procedimento essencial para a avaliação e gestão de áreas contaminadas, tornando-se fundamental para a definição das estratégias de remediação e gestão do risco associado à contaminação. Geralmente, a recolha de amostras de solo é realizada em diferentes profundidades e locais de interesse, de acordo com a área contaminada e os objetivos do estudo.

No âmbito da amostragem de solo, torna-se crucial introduzir os conceitos de exatidão e precisão. Exatidão mede o grau de proximidade entre o resultado da amostragem e o valor real. Por outro lado, a precisão é uma medida da concordância entre os resultados de amostragem. No contexto de um processo de amostragem, o ideal é garantir que os resultados sejam consistentes entre si e os mais próximos da realidade, ou seja, exatos e precisos.

Durante o processo de amostragem, torna-se crucial garantir a representatividade das amostras recolhidas, isto é, a capacidade da amostra de reproduzir com fiabilidade as características físicas e químicas de uma área em particular. Por exemplo, uma amostra de solo recolhida numa determinada região da área de estudo onde tenha ocorrido um derrame acidental de combustível não representa as condições de toda a área de estudo.

Atualmente, foram desenvolvidos inúmeros documentos de carácter normativo com o objetivo de auxiliar um técnico no processo de amostragem de solo. Por exemplo, a Norma ISO 18400-102 [23] que classifica as amostras de solo em cinco classes, de acordo com o objetivo do estudo:

1. Amostra simples

A amostra de solo simples consiste numa amostra recolhida num ponto em específico de uma área de interesse, a uma determinada profundidade, com o objetivo de avaliar as propriedades do solo nesse local. É um tipo de amostra comumente utilizado na investigação de áreas contaminadas, onde é necessário identificar a presença e concentrações de contaminantes em pontos específicos.

2. Amostra compósita

A amostra de solo compósita é uma amostra que resulta da mistura de conjunto de amostras simples recolhidas em diferentes locais e profundidades da área de interesse. As amostras são posteriormente submetidas a um processo de homogeneização num recipiente adequadamente descontaminado de forma a obter uma amostra representativa e uniforme. É uma técnica de amostragem que tem como objetivo representar a média das características físicas e químicas de uma determinada área em questão.

3. Amostra indeformada

Uma amostra de solo indeformada é uma amostra simples recolhida e armazenada de forma a preservar as suas características originais, sem sofrer qualquer tipo de deformação. Este tipo de amostra é amplamente utilizado em estudo geológicos e geotécnicos para a avaliação de diversas propriedades físicas do solo no seu estado natural. A recolha de amostras de solo indeformadas requer a utilização de equipamento específicos que impeçam a compactação e deformação do solo durante a sua colheita.

4. Amostra remexida

A amostra de solo remexida consiste numa amostra simples recolhida num determinado ponto de interesse em que, ao contrário de uma amostra indeformada, não foram tomadas as devidas precauções para a preservação das suas características originais. A recolha deste tipo de amostras é simples e adequada para a avaliação de diversos contaminantes, com exceção dos compostos orgânicos voláteis.

5. Amostra *cluster*

Uma amostra *cluster* é uma técnica de amostragem de solo utilizada para caracterizar uma área geograficamente extensa. Consiste numa amostra compósita para a qual os incrementos são obtidos a partir de uma pequena área de estudo em torno de um ponto de amostragem. É utilizado na identificação da distribuição e concentração de elementos particulares em investigações geológicas.

No que diz respeito ao armazenamento e preservação das amostras de solo, deve ser consultada a Norma ISO 18400-105 [24]. Este documento normativo começa por estabelecer o tipo de recipiente que deve ser utilizado em compatibilidade com o tipo de contaminante a analisar em laboratório, sem causar a contaminação da própria amostra. Na Tabela 2.1 é apresentado um resumo adaptado dos vários recipientes abordados na presente norma de acordo com as substâncias presentes na amostra e os requisitos analíticos.

Tabela 2.1 – Aplicabilidade dos diversos tipos de recipientes na amostragem de solo. Fonte: ISO 18400-105, 2017.

Tipo do recipiente	Substância presente na amostra					Requisitos laboratoriais				Vantagens	Limitações
	Ácidos	Alcalinos	Inorgânicos	Óleos e betuminoso	Solventes e outros compostos orgânicos (incluindo COVs)	Inorgânicos	Óleos e betuminoso	Compostos orgânicos não voláteis e semi-voláteis	Compostos orgânicos voláteis		
Saco de plástico	++ ^a	++ ^a	++	-	-	+ ^a	-	-	-	Baixo custo	Frágil
Balde ou tubo de plástico	++	++	++	-	-	++ ^b	-	-	-	Baixo custo	Impossível de remover o excesso de ar
Frasco de vidro	++	-	++	++	++ ^c	++	++	+	+ ^c	Inerte	Frágil
Recipiente de alumínio	-	-	+	++	++	++	++	+	+	-	Custo elevado Risco de contaminação por alumínio
Polímeros fluorinados	++	++	++	++	++	++	++	++	++	Inerte	Custo elevado

++ Muito adequado.

+ Pode ser adequado.

- Inadequado.

a Não deve ser usado para amostras de investigação de solo contaminado.

b Não deve ser usado para amostras de investigação de solo contaminado, caso seja necessário analisar compostos orgânicos.

c Para um desempenho ideal, na presença de compostos orgânicos voláteis, poderá ser necessário o uso de solventes como metanol.

Ainda na Norma ISO 18400-105, é definido o método de preservação e manuseamento da amostra de solo que, caso não haja conhecimento sobre os contaminantes potenciais, deve ser armazenada num ambiente escuro e refrigerado a 4 ± 2 °C. Em casos em que os contaminantes potenciais são conhecidos, deve-se seguir o exposto na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Aplicabilidade das diversas técnicas de armazenamento consoante o tipo de substância. Fonte: ISO 18400-105, 2017.

Tipo de armazenamento	Compostos voláteis	Compostos semi-voláteis	Compostos não voláteis	Inorgânicos
Armazenamento hermético	+	+	-	-
Ambiente escuro	+	+	-	-
Ambiente refrigerado (4 ± 2 °C)	+	+	-	-
Atmosfera inerte	-	-	-	-
Período máximo de armazenamento (dias)	<4	4	-	-

+ Requisito essencial.

- Não é necessário.

Para controlo de qualidade das amostras de solo, deve ser seguida a Norma ISO 18400-106 [25], onde é introduzido o conceito de amostra de branco, que são amostras utilizadas para a identificação de eventuais fontes de contaminação que possam ter sido introduzidas durante o processo de amostragem até à finalização dos ensaios laboratoriais. Desta forma, as amostras de branco dividem-se em:

1. Branco de transportes: os brancos de transporte são utilizados para identificar a possibilidade de ocorrência de contaminação cruzada durante o transporte das amostras;
2. Branco de campo: semelhantes ao branco de transporte, mas são utilizados para a identificação de inconsistências desde a amostragem até ao início dos ensaios laboratoriais.

Adicionalmente, é introduzido o conceito de amostras duplicadas que são utilizadas para identificar a variância dos resultados analíticos entre amostras recolhidas no mesmo ponto de amostragem. Posteriormente, estas amostras devem ser enviadas para o mesmo laboratório e submetidas às mesmas determinações analíticas.

2.2.3 Malhas de amostragem

Previamente aos trabalhos de investigação *in situ*, é comum fazer-se um planeamento da localização das amostras através da construção de um Plano de Amostragem com o objetivo de identificar e quantificar, através de métodos analíticos e/ou expeditos, a concentração de um conjunto de parâmetros químicos do solo/rocha.

Assim, a seleção de uma malha de amostragem irá depender de diversos fatores como o grau de detalhe/precisão pretendido, o número de amostras, o conhecimento prévio sobre a área de estudo, tempo disponível e custos adjacentes.

Desta forma, a construção de um plano de amostragem pode seguir as seguintes estratégias elementares:

1. Amostragem casual
2. Distribuição direcionada;
3. Distribuição aleatória simples;
4. Distribuição aleatória estratificada;
5. Distribuição sistemática.

Uma amostragem casual consiste na recolha de um número de amostras reduzido. É uma técnica aplicada para uma avaliação preliminar de uma determinada propriedade do terreno em causa. Um exemplo prático da aplicação de uma amostragem casual é a utilização de ensaios expeditos durante uma visita técnica a uma área potencialmente contaminada.

A distribuição direcionada segue o pressuposto de que já existe algum conhecimento sobre a área de estudo, nomeadamente a existência de focos de contaminação (no caso do setor geoambiental) ou de outras características do solo que permitam o zonamento do terreno. Do ponto de vista estatístico, a aplicação de uma malha de amostragem que segue uma distribuição direcionada, por si só, origina o enviesamento dos resultados. Por exemplo, num estudo de avaliação da contaminação do solo onde se sabe que o principal contaminante são os hidrocarbonetos, os materiais amostrados seriam aqueles que apresentassem odor a combustíveis, o que iria originar uma grande população de amostras contaminadas por hidrocarbonetos, muito desvirtuado da realidade. Assim, a implementação de uma malha direcionada aos focos de contaminação deve ser sempre combinada com outra estratégia de amostragem.

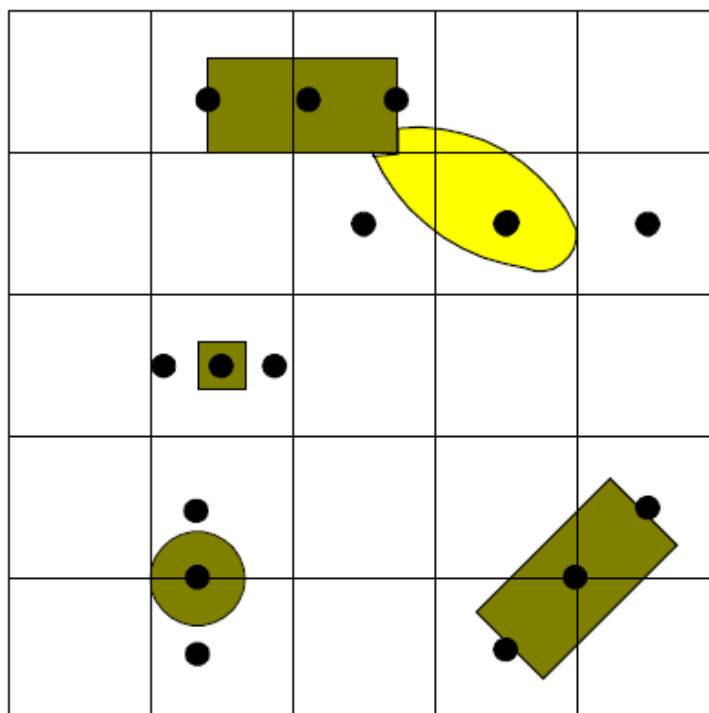


Figura 2.1 – Exemplo de uma distribuição direcionada. Fonte: CETESB, 1999 [27].

Uma distribuição aleatória simples segue a premissa de que os constituintes do solo são relativamente homogêneos, onde as localizações das amostras são definidas ao acaso. Do ponto de vista teórico, a escolha de pontos de amostragem aleatórios é uma prática difícil de implementar no terreno, sendo necessário a utilização de cálculos computacionais. Para o caso da avaliação da contaminação do solo, uma malha que segue uma distribuição aleatória simples pode ser utilizada em casos em que existe um grau de incerteza elevado sobre a área de estudo, no entanto não existem vantagens em relação a outras estratégias e acaba por originar interpolação entre pontos de amostragem [26].

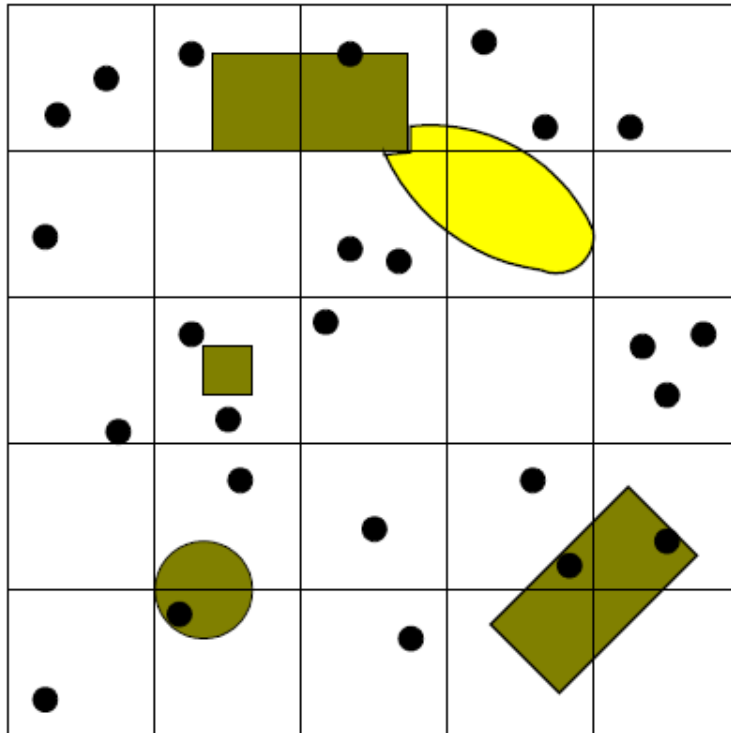


Figura 2.2 – Exemplo de uma distribuição aleatória simples. Fonte: CETESB, 1999 [27].

Uma distribuição aleatória estratificada inicia-se pela divisão da área de estudo de forma regular, assegurando uma amostra aleatória em cada subárea. À semelhança da distribuição aleatória simples, também neste caso não se tem em conta a continuidade e correlação espacial entre as propriedades do solo [27]. Geralmente, é uma metodologia aplicada em locais onde existe um conhecimento prévio sobre o parâmetro a avaliar, tendo este uma distribuição heterogênea na área de estudo. Para além de ser aplicada no setor geoambiental, esta metodologia também pode ser utilizada na investigação da fertilidade do solo, sendo que, em ambos os casos, existe um elevado risco de interpolação dos resultados.

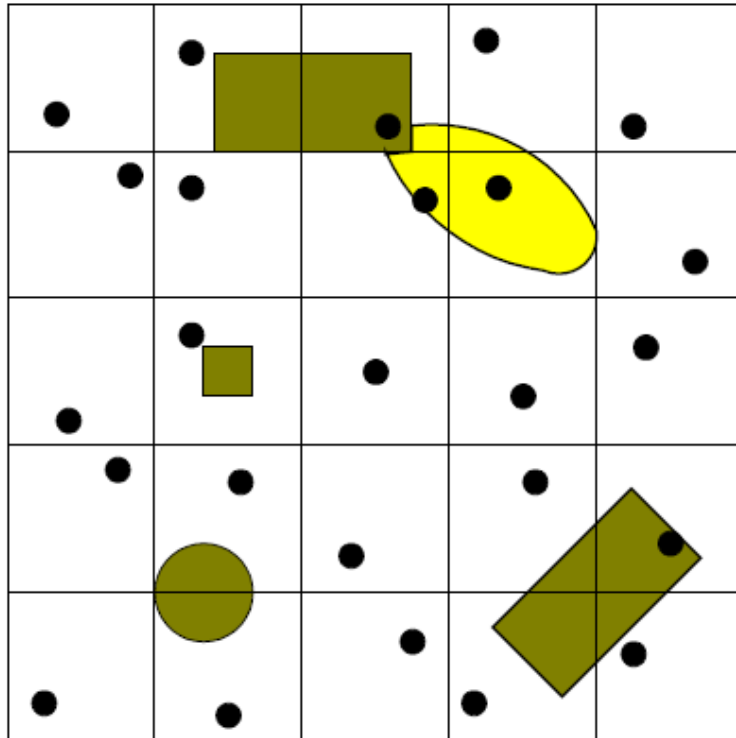


Figura 2.3 – Exemplo de uma distribuição aleatória estratificada. Fonte: CETESB, 1999 [27].

Numa distribuição sistemática as localizações das observações seguem um padrão e espaçamento regulares. Geralmente, a construção de uma malha de amostragem que segue uma distribuição sistemática inicia-se com a divisão do terreno a ser investigado numa malha quadrada, triangular ou circular. O grau de precisão pretendido vai depender diretamente do tamanho da malha utilizada. Em casos onde se conhecem as fontes da contaminação, como por exemplo áreas industriais ativas ou desativadas, muitas vezes é aplicada uma combinação de uma malha sistemática com uma direcionada [27].

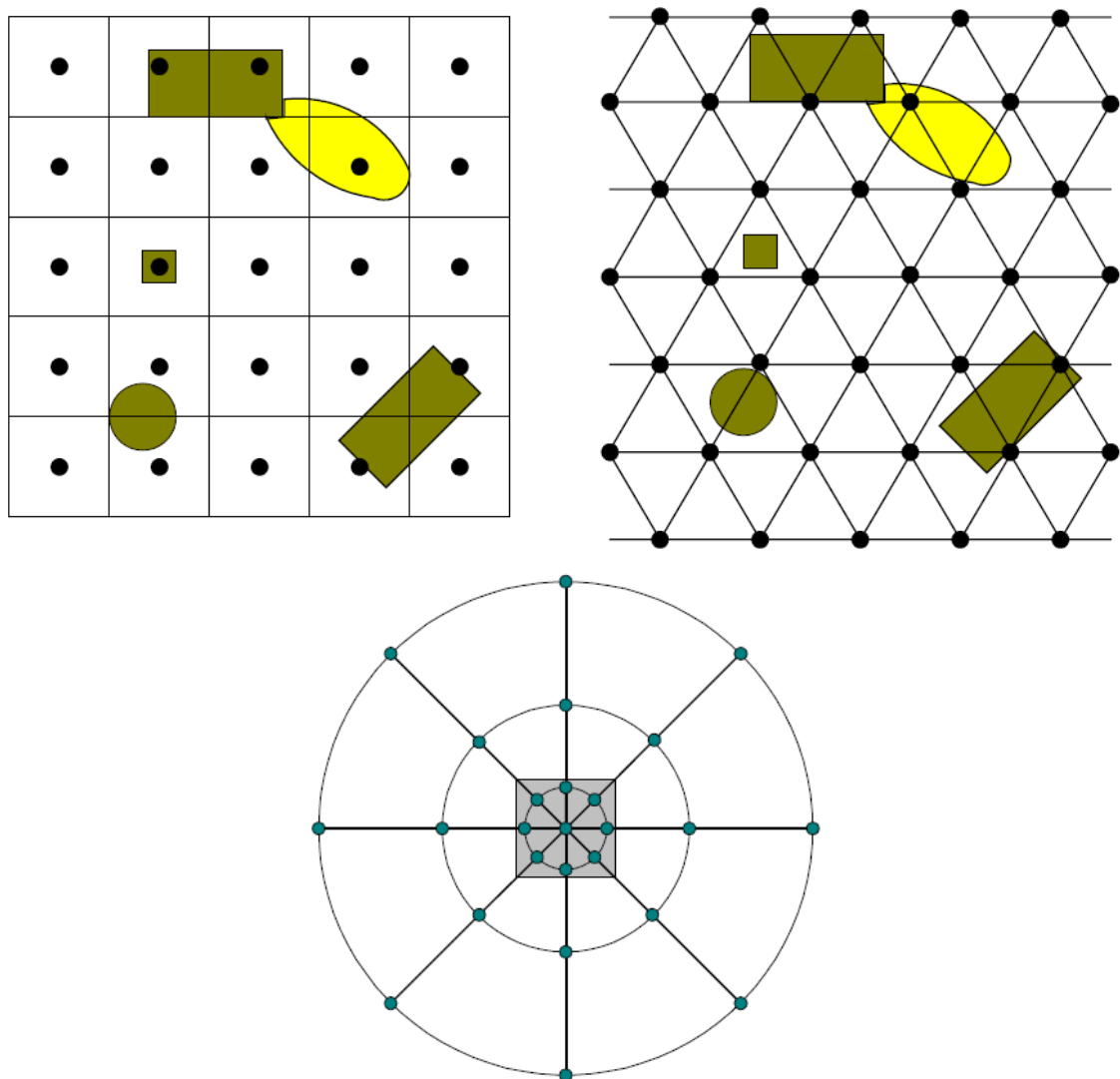


Figura 2.4 – Exemplo de uma distribuição sistemática regular (canto superior esquerdo), triangular (canto superior direito) e circular (em baixo). Fonte: CETESB, 1999 [27].

2.2.4 Modelo conceitual da contaminação

A construção de um modelo conceitual da contaminação (MCC) é um processo iterativo que evolui com o decorrer das várias etapas de estudo em função da informação obtida. Assim, o modelo é definido no início do processo de investigação onde existe um grau de incerteza elevado sobre o estado do solo, sendo refinado com a informação obtida no decorrer dos trabalhos de investigação, aproximando-se cada vez mais da realidade.

O MCC acaba por se tornar uma ferramenta que compila toda a informação relativa ao estudo de uma área potencialmente contaminada de forma a identificar lacunas nos dados.

O principal objetivo do MCC consiste na identificação e quantificação do risco que, para tal, assume a existência e interatividade entre três entidades distintas: a fonte, que constitui a origem da contaminação e/ou focos de contaminação; os alvos, que definem os potenciais recetores suscetíveis a sofrerem danos, sendo estes caracterizados em efeitos negativos para a

saúde humana ou para o meio biofísico; o trajeto, que caracteriza os mecanismos de transporte associados a cada contaminante, fazendo a ligação entre a fonte e os alvos.

A norma ASTM E1689-95 funciona como guia para a construção do MCC. Na norma em questão é definido um procedimento composto por 6 etapas [28]:

1. Levantamento bibliográfico com o intuito de recolher informação histórica e atual da área de estudo. Para tal devem ser consultados cartas, fotografias aéreas, estudos, trabalhos realizados anteriormente na área de estudo, entre outros;
2. Identificação dos contaminantes presentes no meio ecológico, sendo este definido por água subterrânea, água superficial, solo, sedimentos, ar e biota;
3. Determinação de teores de fundo natural para que seja possível estabelecer a gama de concentrações naturais em que os diversos elementos químicos ocorram na área de estudo e sua envolvente;
4. Localização das fontes de contaminação – Deve ser definida a localização, fronteiras, volumes, constituintes potencialmente perigosos e a sua concentração média na fonte;
5. Identificação dos meios de transporte e exposição:
 - a. Água subterrânea: meio que deve ser considerado quando existe a possibilidade de ter havido contacto de substâncias perigosas líquidas ou sólidas com a superfície do solo ou maciço rochoso, permitindo o deslocamento vertical do contaminante até à zona saturada;
 - b. Água superficial e sedimentos: O transporte dos contaminantes pela água superficial e sedimentos deve ser avaliado em três situações: quando existe um risco de contaminação de massas de água contínuas; quando existe registo que indique a existência de contaminação nos sedimentos e na água superficial; quando existem suspeitas de descargas de água subterrânea contaminada em massas de água superficiais;
 - c. Ar: Este meio deve ser avaliado quando a contaminação do solo, da água superficial ou de outro meio é superficial e existe o risco de libertação de gases ou partículas para a atmosfera;
 - d. Biota: Considera a bioconcentração e bioacumulação em organismos e o potencial resultante da transferência e biomagnificação ao longo das cadeias alimentares;
 - e. Solos: exposição que resulta do contacto direto entre o recetor humano ou ecológico e os contaminantes presentes no solo;
6. Identificação dos recetores, sejam estes ambientais ou humanos, que estejam expostos aos contaminantes da área de estudo, tanto na fonte como ao longo do mecanismo de migração.

A criação de um MCC deve ser realizada para todos os trabalhos de investigação da contaminação, exceto em casos onde existe um aglomerado de áreas contaminadas que impeçam a identificação individual das fontes de contaminação.

2.3 Fundamentos de análise estatística dos dados

A estatística desempenha um papel crucial na análise de dados, sendo uma ferramenta fundamental para a investigação e a tomada de decisões em várias áreas científicas. Na presente dissertação será abordado um conjunto de ferramentas de modo a permitir a realização de análises univariadas, bivariadas e multivariadas.

A análise univariada consiste na descrição e apresentação de estatísticos de síntese de uma variável, tais como [29]:

- **Média (m):** medida estatística que representa o valor médio de um conjunto de dados, sendo calculada somando todos os valores da amostra (z_i) e dividindo pelo número de objetos n . Desta forma, é definida pela seguinte equação:

Equação 1

$$m = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n z_i$$

- **Mediana (M):** medida estatística que representa o valor central de um conjunto de dados ordenados por ordem crescente ou decrescente. A mediana é uma medida útil para entender a tendência central de um conjunto de dados, especialmente quando estes são influenciados por valores extremos.
- **Variância (σ^2):** medida que representa a dispersão dos valores em um conjunto de dados. É calculada como a média (m) dos quadrados das diferenças entre cada valor (x_i) e a média do conjunto, de acordo com a seguinte equação:

Equação 2

$$\sigma^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - m)^2$$

- **Desvio padrão (σ):** é a raiz quadrada da variância, tendo o mesmo significado e leitura, todavia é apresentado nas unidades da variável. Desta forma, é calculado de acordo com a seguinte equação:

Equação 3

$$\sigma = \sqrt{\sigma^2}$$

- **Máximo e mínimo:** O valor máximo é o maior valor presente em um conjunto de dados, enquanto o valor mínimo é o menor valor presente em um conjunto de dados. Estes dois estatísticos básicos fornecem uma indicação direta dos valores anómalos num conjunto de dados.
- **Quartil 1 (Q_1) e quartil 3 (Q_3):** são valores posicionados em locais específicos quando a série é ordenada por ordem crescente. O Q_1 e Q_3 correspondem, respetivamente, aos valores que estão na posição 25% e 75%.

Em relação à análise bivariada, esta é uma ferramenta frequentemente utilizada para examinar a relação entre duas variáveis, permitindo a identificação de padrões de correlação entre elas. As técnicas mais utilizadas na análise bivariada são as regressões lineares, representações gráficas, como por exemplo gráficos de dispersão, histogramas e diagramas de "caixa de bigodes" (*box plots*), e o cálculo de coeficientes de correlação, como por exemplo [29]:

- **Pearson (r_R):** medida estatística que avalia a força e a direção da relação linear entre duas variáveis, variando entre -1 (correlação perfeitamente negativa) e 1 (correlação perfeitamente positiva), em que 0 indica a ausência de correlação. O coeficiente de *Pearson* é calculado de acordo com a seguinte fórmula:

Equação 4

$$\rho_{XY} = \frac{COV(X, Y)}{\sqrt{VAR(X) \times VAR(Y)}}$$

- **Spearman (ρ):** medida utilizada para calcular a correlação linear entre duas variáveis. À semelhança do coeficiente de *Pearson*, este também varia entre -1 e 1, em que 0 indica a ausência de correlação. O coeficiente de *Spearman* é calculado de acordo com a seguinte fórmula:

Equação 5

$$r_R = 1 - \frac{6 \sum_{i=1}^n d^2}{n(n^2 - 1)}$$

Quanto à análise multivariada, esta é aplicada quando o objetivo é identificar padrões num conjunto de três ou mais variáveis. Das várias técnicas de análise estatística aplicadas na presente dissertação, a mais complexa assenta sobre a análise multivariada, mais concretamente a Análise em Componentes Principais.

A Análise de Componentes Principais (ACP) é uma técnica utilizada para entender a relação entre conjuntos de três ou mais variáveis [29]. A ideia por trás da ACP é reduzir a complexidade dos dados, com a transformação de um conjunto original de variáveis em um novo conjunto de componentes principais.

Cada componente principal é independente das restantes e são ordenadas em termos de importância, em que a primeira componente é a que melhor explica a variação do conjunto de dados [30].

Desta forma, as componentes principais são obtidas a partir de um conjunto de combinações lineares das p variáveis de partida. Estas combinações lineares resultam num novo sistema de coordenadas (Y_1, Y_2, \dots, Y_p) que é obtido a partir da rotação do sistema de coordenadas original (X_1, X_2, \dots, X_p) [29].

Em suma, as variáveis X_1, X_2, \dots, X_p para cada um de n indivíduos resulta num conjunto de dados definidos pela matriz:

Equação 6

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} x_{11} & \cdots & x_{1p} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{n1} & \cdots & x_{np} \end{bmatrix}$$

As componentes principais são então obtidas a partir de um conjunto de p variáveis X_1, X_2, \dots, X_p , com médias $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_p$ e variâncias $\sigma_1^2, \sigma_2^2, \dots, \sigma_p^2$. Estas variáveis não são independentes e, portanto, possuem covariância entre a i -ésima e k -ésima variável definida por σ_{ik} para $i \neq k = 1, 2, \dots, p$ [31]. Desta forma, este conjunto de p variáveis pode ser expresso pela matriz de covariância:

Equação 7

$$\mathbf{\Sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{11}^2 & \cdots & \sigma_{1p}^2 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \sigma_{n1}^2 & \cdots & \sigma_{nn}^2 \end{bmatrix}$$

A partir da matriz anterior obtém-se os valores próprios e vetores próprios $(\lambda_1, e_1), (\lambda_2, e_2), \dots, (\lambda_p, e_p)$, em que $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \lambda_p$. O i -ésimo componente principal é então definido por [31]:

Equação 8

$$Z_i = e_{i1}X_1 + e_{i2}X_2 + \dots + e_{ip}X_p$$

Assim, a variabilidade total presente nas variáveis originais é igual à variabilidade total presente nas componentes principais.

O grau de explicação individual de cada componente é então calculado, em percentagem, a partir a seguinte equação:

Equação 9

$$C_k = \frac{\text{Var}(Z_i)}{\sum_{i=1}^p \text{Var}(Z_i)} \times 100 = \frac{\lambda_i}{\sum_{i=1}^p \lambda_i} \times 100$$

O passo final recai sobre a seleção das componentes principais a utilizar na análise multivariada. Geralmente, é recomendado incluir componentes que expliquem pelo menos 70-80% da variação total.

2.4 Modelação geológica 3D

Em qualquer área científica o termo modelo é entendido como uma representação estruturada das características básicas de uma ideia, objeto, processo, subsistema ou sistema [32]. Na sua forma mais simplificada, a representação de um modelo pode assumir a forma de mapas, gráficos, desenhos ou esquemas. Na sua forma mais complexa, pode ser realizada uma representação tridimensional (3D) originada a partir de uma representação numérica, o mais realista possível, de informações estruturais [33].

Como em qualquer modelo, a modelação 3D vai depender da escala de estudo, da aplicação final do modelo, da quantidade de informação incorporada no modelo, na resolução pretendida e da capacidade de computação do dispositivo utilizado. Assim, na sua forma mais simplista, pode ser construído um modelo 3D com base numa única característica, ou, na sua forma mais complexa, pode ser construído um modelo 3D com base na combinação de diversos modelos estruturais, ou seja, a construção de um modelo multifacetado que poderá ser posteriormente utilizado na avaliação ou previsão de comportamentos geológicos com um grau de complexidade elevado.

Os dados de partida utilizados na construção de um modelo estrutural 3D podem ser diversos, incluindo muitas vezes observações visuais em campo (contactos litológicos, planos de descontinuidades), dados de amostras recolhidas, interpretação de dados de ensaios geofísicos (diagrfias, gravimetria, condutividade elétrica) e/ou expeditos (XRF, PID, reação óleo-água), imagens de deteção remota, dados de sondagens, dados laboratoriais, entre outros.

Antes de se proceder à construção do modelo, os dados de partida devem ser analisados e “limpos”, sendo muitas vezes necessário proceder a simplificações. Por exemplo, num caso em que foram realizadas sondagens sem recolha continua do material perfurado, é provável que se obtenham segmentos não classificados rodeados por litologia primária que, para a construção do modelo, devem ser convertidos em litologia primária, tendo em consideração o contexto geológico e as informações disponíveis sobre a área de estudo.

Após a construção do modelo deve-se proceder à sua validação e, se necessário, uma calibração dos dados de partida.

2.4.1 Modelação explícita vs implícita

A modelação tridimensional de superfícies geológicas é caracterizada, com base na técnica computacional utilizada, segundo duas técnicas: a modelação de superfície explícita e a modelação de superfície implícita.

Na abordagem de modelação explícita, as fronteiras entre as diversas componentes geológicas (litologias, descontinuidades, veios, intrusões) são definidas segundo um conjunto

de secções transversais 2D [34]. Posteriormente, estas secções são unidas de forma a originar uma estrutura tridimensional. De notar, que quanto maior for o número de secções desenhadas, maior será o pormenor do modelo 3D final. Esta técnica de modelação, apesar de simples, apresenta diversas limitações em relação à modelação implícita, nomeadamente o facto de ser um processo demorado, difícil de atualizar e depender do técnico responsável pelo desenho das secções transversais que, por vezes, introduz constrangimentos na modelação.

A abordagem de modelação implícita é uma técnica mais robusta para construir superfícies em diferentes domínios tridimensionais, com recurso a um conjunto de isolinhas [35]. Simplificadamente, esta técnica utiliza um algoritmo de interpolação espacial relacionado com a distância de um ponto a uma interface que separa dois domínios distintos [36]. A distância pode variar entre valores positivos, quando dentro de uma determinada interface, e negativos, quando fora de uma determinada interface. Nos locais onde duas interfaces se cruzam, é atribuído um valor numérico igual a zero e é nesses pontos que as superfícies são desenhadas. Em relação à modelação explícita, esta técnica tem a grande vantagem de economizar tempo, não só na construção do modelo, mas também na adição de informação.

3 Aplicação da metodologia ao caso de estudo

3.1 Descrição da área

A área de estudo, com uma área aproximada de 0,8 hectares, está localizada no distrito de Lisboa, numa zona altamente intervencionada pelo homem, com diversos edifícios de carácter comercial e residencial na sua envolvente.

Na sua imediação é identificada uma zona ambientalmente sensível associada à Rede Natura 2000 (zonas de proteção especial) [37], mais especificamente o Estuário do Tejo, que dista cerca de 1,7km da área de estudo. Não foram identificadas zonas ambientalmente sensíveis referentes à Rede Nacional de Áreas Protegidas (RNAP) [38] ou à rede de sítios de Convenção sobre Zonas Húmidas (Ramsar) [39].

3.1.1 Enquadramento geológico

A área de estudo está enquadrada em terrenos essencialmente de idade miocénica. Pela leitura das notícias explicativas das folhas 34B (Loures) e 34D (Lisboa) da Carta Geológica da Área Metropolitana de Lisboa (AML), publicadas pelo Laboratório Nacional de Energia e Geologia [40] e pelo Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação [41], é possível identificar as seguintes unidades geológicas mais pertinentes, da mais recente para a mais antiga:

1. Aluviões e/ou aterros;
2. Formação das Areolas de Cabo Ruivo;
3. Formação das Areolas de Braço de Prata;
4. Formação dos Calcários de Marvila.

Holocénico – Aluviões e/ou aterros (a)

As aluviões afloram no extremo superior direito da área de estudo e na região envolvente, essencialmente a Este. Ocorrem ao longo das principais linhas de água da área de Lisboa, sendo o seu desenvolvimento muito variável. Sondagens realizadas na margem do Tejo indicam espessuras máximas de 58 m. Em termos de composição, é feita a seguinte distinção:

1. Lodos cinzentos, com uma componente fossilífera de moluscos bivalves;
2. Areias, com uma componente fossilífera de moluscos bivalves, com alguns níveis de calhaus rolados, sobretudo na base.

Miocénico – Formação das Areolas de Cabo Ruivo (MVIb)

É a unidade mais recente das formações miocénicas que ocupa quase a totalidade da área de estudo e na sua envolvente a norte e sul. Trata-se de uma unidade de natureza sedimentar e carbonatada, muito fossilífera que atinge uma espessura máxima de 21 m. Na parte inferior, esta unidade é caracterizada por três tipos de materiais:

1. Areias finas a médias com componente argilosa;
2. Arenitos;
3. Argilitos, muito micáceos, de tom azulado escuro ou anegrado.

Para a parte superior, observa-se apenas um tipo de material: biocalcarenitos grosseiros.

Miocénico – Formação das Areolas de Braço de Prata (MVIIa)

Esta unidade aflora na região a oeste da área de estudo, atingindo uma espessura média de 20 m. Corresponde a uma alternância entre três materiais diferentes de origem sedimentar e carbonatada:

1. Arenitos finos;
2. Areias finas;
3. Bancadas finas de calcários margosos e gresosos.

Miocénico – Formação dos Calcários de Marvila (MVIc)

Esta unidade aflora a noroeste da área de estudo, atingindo uma espessura média de 12 m. À semelhança das unidades miocénicas anteriores, a Formação dos Calcários de Marvila é composta por materiais de natureza sedimentar e carbonatada, com uma componente fossilífera. A unidade é constituída por biocalcarenitos grosseiros, ricos em moluscos de grandes dimensões que assentam em desconformidade sobre os arenitos finos de cor amarelada clara e argilitos cinzentos ricos em ossos de cetáceos.

A Figura 3.1 mostra a localização da área de estudo no extrato da folha 34B (Loures) e 34D (Lisboa) da carta geológica de Portugal.

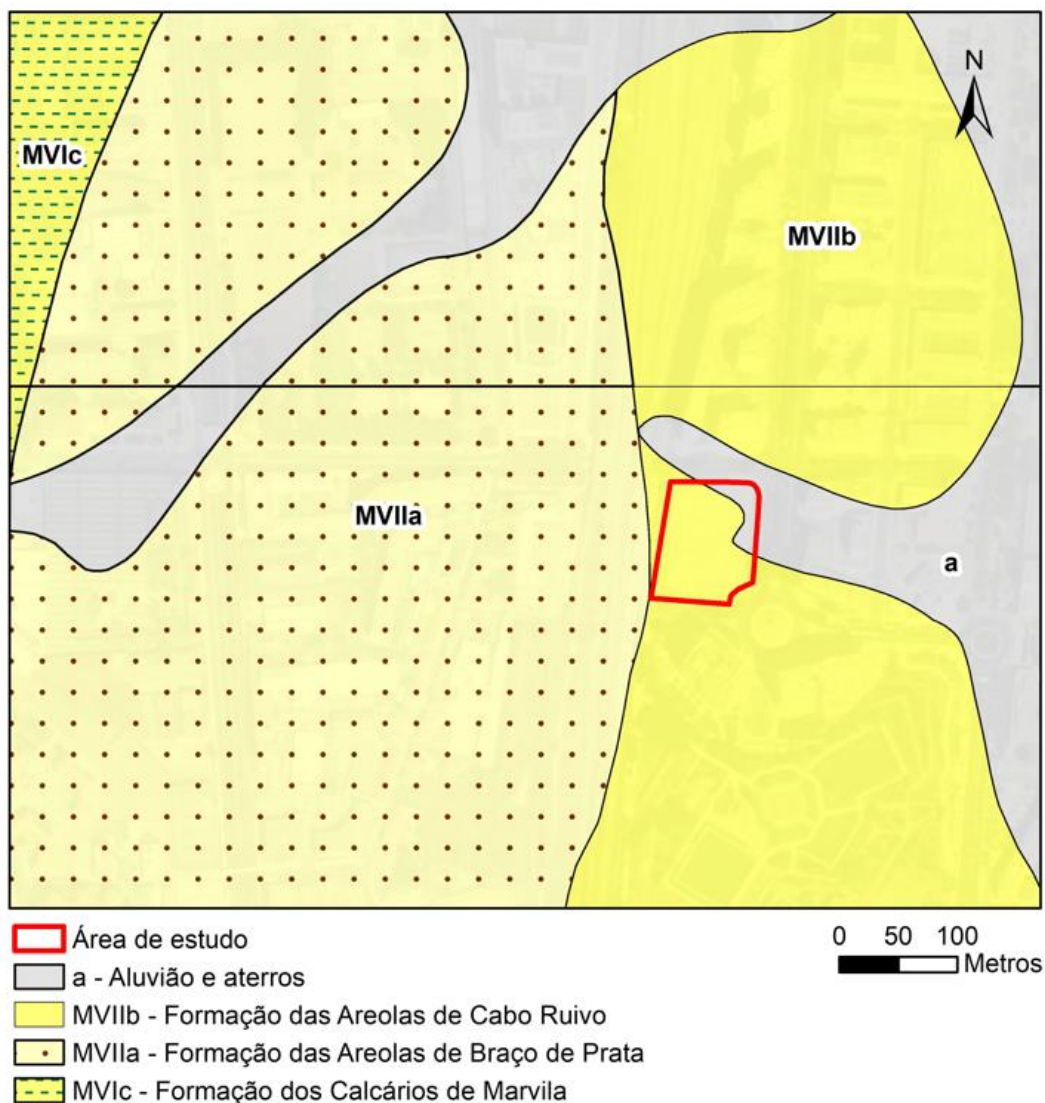


Figura 3.1 – Extrato da Carta Geológica da AML à escala 1:50000 (Folhas 34B e 34D) [40] [41].

3.1.2 Enquadramento hidrogeológico

O Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos (SNIRH) indica que a área de estudo está inserida na unidade hidrogeológica “Orla Ocidental”, mais concretamente na subárea “Orla Ocidental – Indiferenciada da Bacia do Tejo” (O01RH5), representada na Figura 3.2.

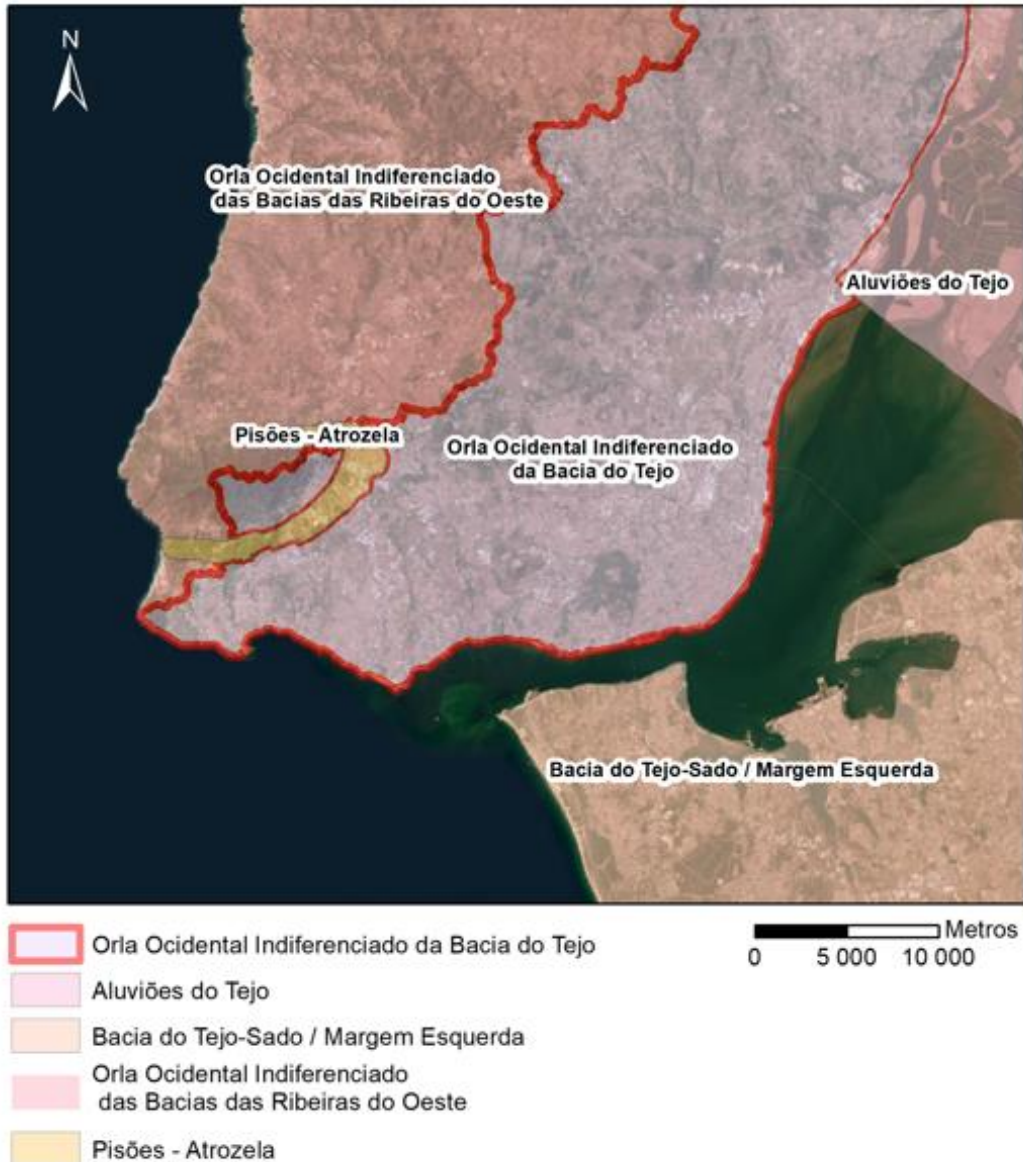


Figura 3.2 – Localização da unidade hidrogeológica “Orla Ocidental – Indiferenciados da Bacia do Tejo” [42].

Esta unidade encontra-se numa zona fortemente intervencionada pelo homem, nomeadamente por impermeabilizações de solos, construções, escavações, etc., o que origina uma alteração muito grande ao escoamento hídrico subterrâneo natural [42]. Outro fator que condiciona o escoamento hídrico é a geologia, que, na área de estudo e sua envolvente, é caracterizada pela presença materiais detríticos e carbonatados, por vezes com componente fossilífera.

Na Tabela 3.1 é apresentada a condutividade hidráulica média [43] e o respetivo grau de permeabilidade obtido com base na comparação com a classificação da permeabilidade dos solos de Terzaghi e Peck [44] das formações geológicas em questão.

As Areolas de Cabo Ruivo, Areolas de Braço de Prata e os Calcários de Marvila apresentam uma condutividade menor em relação aos aluviões e/ou aterros, visto que apresentam uma

componente mais argilosa. De forma geral, o grau de permeabilidade das formações geológicas observadas é classificado como sendo alta.

Tabela 3.1 – Condutividades hidráulicas médias das formações geológicas presentes na área de estudo. Fonte: Simas, 2014.

Formação geológica	Condutividade hidráulica média (m/s)	Grau de permeabilidade ¹
Aluviões e/ou aterros	$1,4 \times 10^{-3}$	Permeabilidade alta
Areolas de Cabo Ruivo	10^{-4}	
Areolas de Braço de Prata		
Calcários de Marvila		

1 – Terzaghi, K. & Peck, R. B. (1948). Physical Properties of Soils. Soil Mechanics in Engineering Practice, pp. 73.

3.1.3 Geomorfologia

O terreno da área de estudo apresenta uma ligeira inclinação no sentido SW-NE, com cotas a variar entre os 8.9 m e os 14,2 m (desnível de 5,3 m). Na Figura 3.3 está representada a variação espacial da topografia, com recurso a curvas de nível em intervalos espaçados de 0,5 m. Conclui-se que no extremo SW da área de estudo existe um declive mais acentuado.

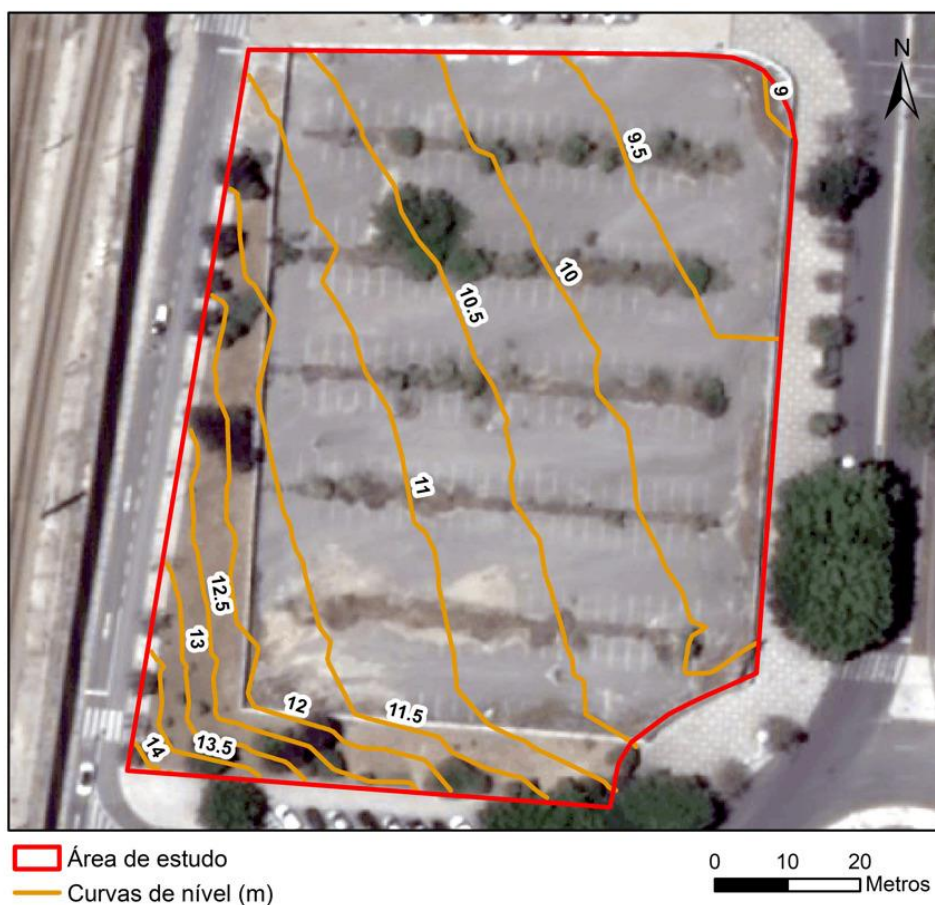


Figura 3.3 – Topografia da área de estudo.



3.1.4 Levantamento histórico

Ao longo do século XX a área de estudo foi ocupada inicialmente por terrenos agrícolas. Os primeiros registos de atividade industrial na área datam de 1950, com a construção de uma refinaria de petróleo. Na refinaria eram produzidos diversos produtos tais como gasolina, gasóleo, GPL (gás de petróleo liquefeito), *fuel oil*, nafta, *jet fuel*, betume e enxofre. Na Figura 3.4 são apresentadas algumas fotografias históricas da refinaria.

Figura 3.4 – Aspeto da refinaria em 1950.

Em 1975, a refinaria foi integrada na empresa Petrogal, que ocupou uma parte dos terrenos da área de estudo com infraestruturas de armazenamento de combustível, tendo sido desmanteladas em 1994-1995.

De acordo com a cartografia histórica e fotografias aéreas, ilustradas na Figura 3.5, entre 1950 e 1987, foi possível identificar:

- Em 1950, na zona sul, a existência de dois depósitos aéreos de armazenamento de combustível (identificados a verde) dentro de uma bacia de retenção, sendo desconhecido o tipo de combustível que era armazenado. Em 1987 foram substituídos por dois depósitos aéreos de gás natural ou GPL (identificados a azul);
- Desde 1950 até ao desmantelamento das infraestruturas em 1994-1995, a zona norte foi ocupada por depósitos de pequenas dimensões de gás natural ou GPL (identificados a amarelo).

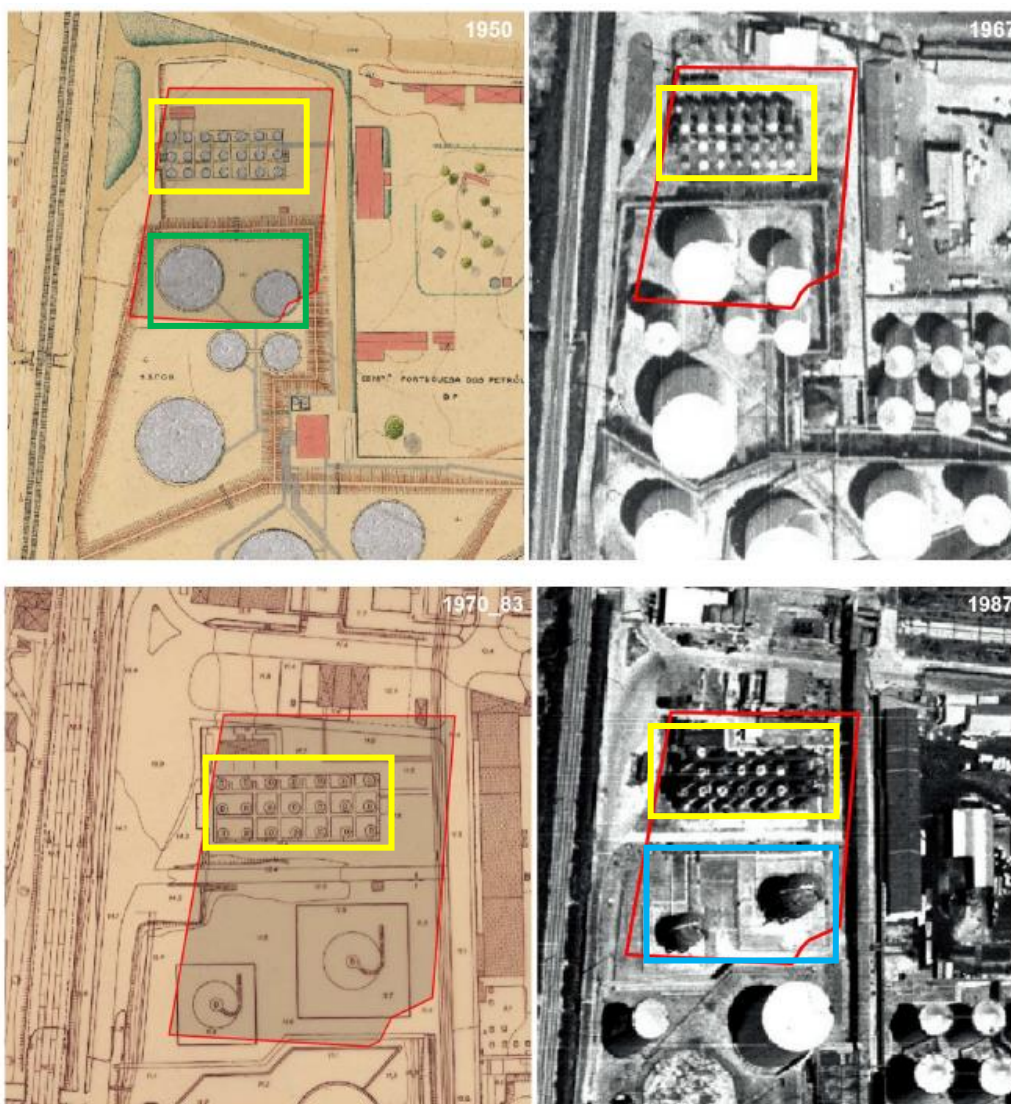


Figura 3.5 – Cartografia história e fotografias aéreas entre 1950 e 1987.

Em 1998 a área foi utilizada como parque de estacionamento para Exposição Mundial de 1998 (Expo98) e desde então permaneceu sem utilização. Na Figura 3.6 é apresentado o estado atual da propriedade.



Figura 3.6 – Aspeto atual da área de estudo.

3.1.5 Uso futuro

O local encontra-se atualmente sem utilização e sem qualquer tipo de infraestruturas, com uma área total de aproximadamente 8.000 m², no qual se preconiza a construção de um edifício para uso comercial com 3 pisos de estacionamento, sendo um deles em cave.

Estima-se uma escavação aproximada de cerca de 45.000 m³ de solo, com a remoção dos solos até à cota 5,75 m. Serão executadas 279 estacas de fundação na plataforma resultante da escavação geral, com diâmetro de 0,8 m e profundidade média de 12 m. Além destas, será realizada uma cortina de estacas de contenção na periferia do perímetro de escavação, com diâmetro de 0,6 m e profundidade média de 9 m. Como síntese, os trabalhos de escavação podem ser agrupados em três tipologias:

1. Escavação geral até à cota 5,75 m;
2. Estacas de fundação a partir da cota da plataforma da escavação geral, 5,75 m, até à profundidade média de 12 m;
3. Cortina de estacas a ser realizada na periferia do perímetro de escavação até, aproximadamente, 9 m de profundidade.

3.1.6 Estudos anteriores

No passado, a área de estudo foi submetida a uma avaliação detalhada da qualidade do solo e da água subterrânea, com uma análise quantitativa de risco.

A avaliação da contaminação dos solos foi dividida em 2 fases, sendo que a primeira fase foi realizada em junho de 2018, tendo sido executado um total de 14 sondagens mecânicas com profundidades a variar entre 3,5 e 7 m, com recurso a uma sonda ligeira, com recolha e análise de amostras de solo (S1 – S14). A segunda fase foi realizada entre agosto e setembro de 2019, envolvendo a realização de 13 sondagens ambientais até profundidades entre 9 e os 11 m (S15 – S27); 4 sondagens manuais até profundidades de 4 m (SM1 – SM4), de forma a delimitar com uma maior precisão as manchas de solos contaminados; e 6 sondagens mecânicas (SC1 – SC6), fruto de um estudo geológico-geotécnico, onde foi feito um acompanhamento de forma a permitir a observação de eventuais indícios de contaminação. Durante a segunda fase de investigação foram ainda instalados 4 piezómetros para monitorização e recolha de amostras de água subterrânea. Na Figura 3.7 é apresentada a distribuição espacial das sondagens realizadas nas duas fases de investigação, discriminando a profundidade máxima de cada ponto.

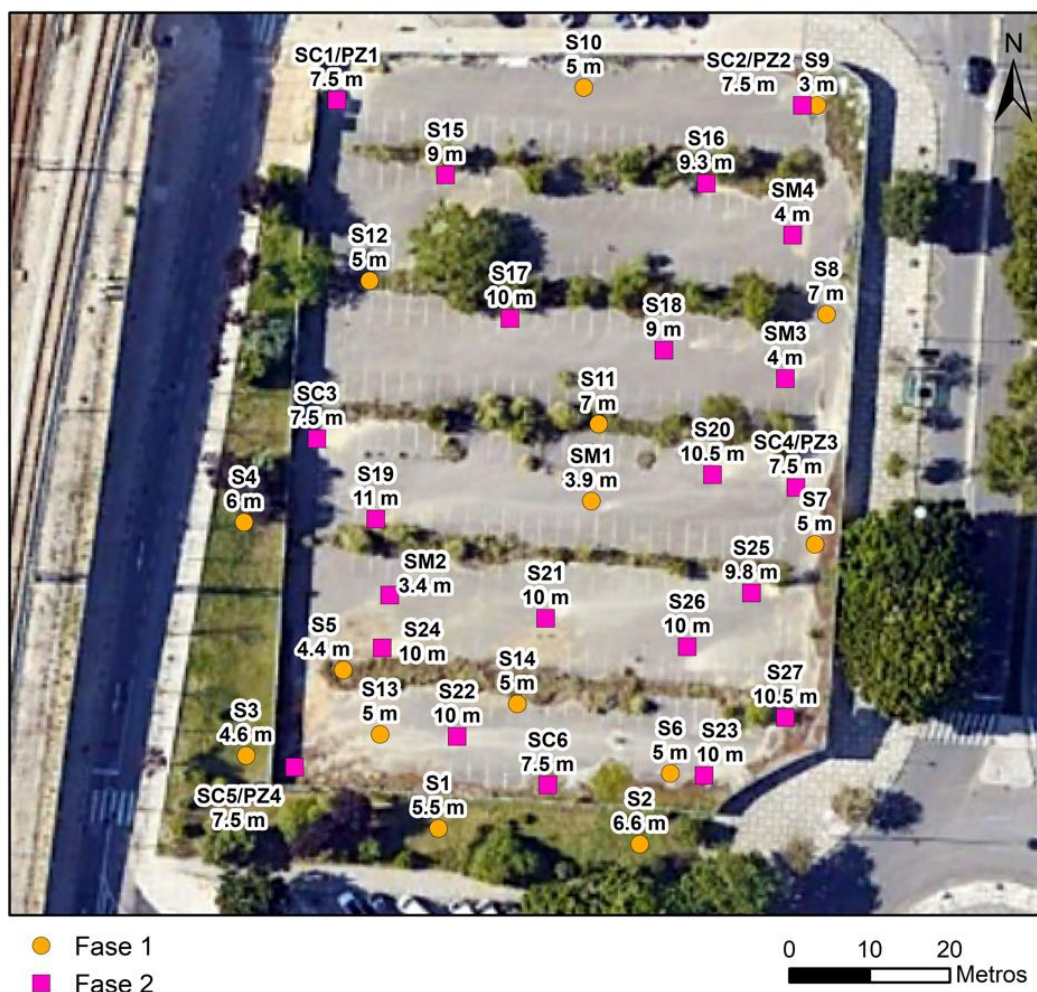


Figura 3.7 – Distribuição espacial das sondagens realizadas em estudos anteriores.

Durante os trabalhos de investigação *in situ* foram identificadas quatro camadas de diferentes materiais, sendo estes:

1. **Aterro:** camada de origem antrópica, distribuída por toda a área de estudo, provavelmente associada à construção das estruturas industriais, que operaram entre 1950 e 1995, e/ou conversão para o parque de estacionamento. Esta camada assenta sobre as aluviões e os materiais do miocénico;
2. **Aluvião:** camada caracterizada por argilas lodosas e areias finas castanhas escuras a negras. Esta camada está presente na área de estudo a profundidades a variar entre 1 e 5 m, identificada principalmente na região norte;
3. **Areias finas siltosas:** camada de origem miocénica, identificada em todas as sondagens, subjacente à camada de aterro ou da aluvião. É caracterizada por siltes argilosos e areias finas, com tonalidades a variar entre castanho e cinzento, com uma componente fossilífera;
4. **“Casção” – bio calcário:** camada de origem miocénica, com espessura a variar entre 0,5 e 1,7 m, intercalada com as areias finas siltosas. É caracterizada por um calcário fossilífero, por vezes bastante friável. O "casção" é encontrado a profundidades distintas.

No total, foram recolhidas 175 amostras de solo, as quais foram submetidas a um largo conjunto de análises laboratoriais, que incluiu: metais, PAH, PCB, BTEX, COV, TPH e alquilbenzenos.

O resultado das determinações analíticas obtidos indicam que o principal contaminante presente na área de estudo são os TPH. Quanto aos metais, apenas foram identificadas concentrações superiores aos valores de referência em algumas amostras, sendo estas referentes à camada de aterro. Não foram observadas concentrações significativas de COV, BTEX, PCB, PAH e alquilbenzenos.

De forma a identificar o produto petrolífero responsável pela contaminação do solo, foram analisadas três amostras contaminadas por TPH. Conclui-se que o produto responsável é o queroseno (*jet fuel*).

A Figura 3.8 ilustra o zonamento da área de estudo para TPH C10-C16, onde é feita uma divisão em 3 subáreas:

- **Área de controlo:** zona assinalada a amarelo, onde se considera existir risco de se encontrar solos com indícios de contaminação (odor a hidrocarbonetos ou valores elevados do PID);
- **Área contaminada:** zona assinalada a roxo que delimita os pontos de amostragem em que foram registadas concentrações de TPH C10-C16 superiores ao valor de referência (230 mg/kg);
- **Área crítica:** zona assinalada a vermelho, onde se considera existir um maior risco de se encontrar solo com concentração superior ao valor de referência (230 mg/kg).

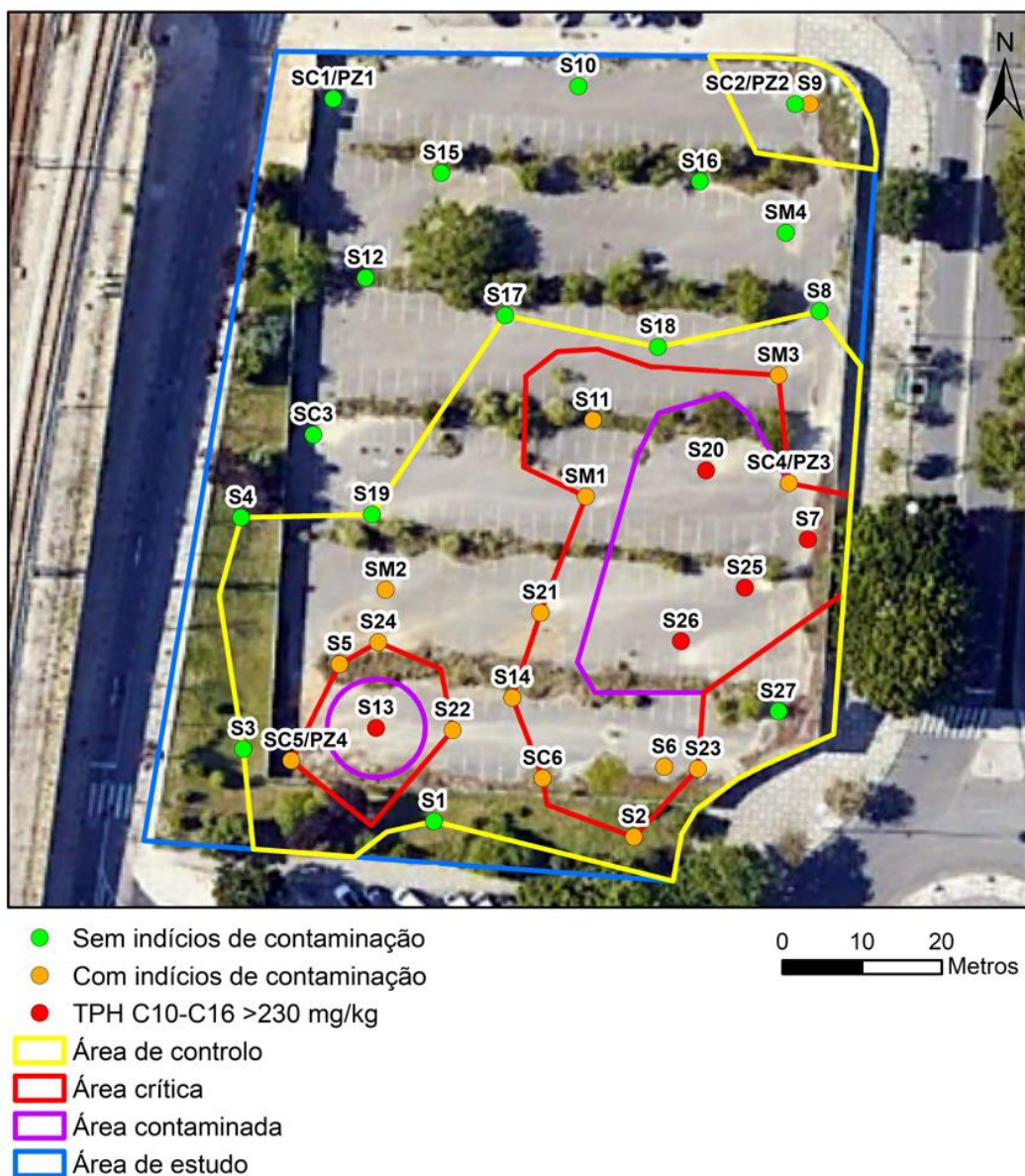


Figura 3.8 – Zonamento para TPH C10-C16 realizado em estudos anteriores.

3.2 Avaliação da contaminação dos solos

3.2.1 Modelo conceptual da contaminação

Foi feita uma análise de risco potencial previsto para o caso de estudo em questão que resultou na construção de um modelo conceptual da contaminação. Para tal, foi seguida a metodologia exposta na norma ASTM E1689-95: *Standard Guide for Developing Conceptual Site Models for Contaminated Sites* [28].

Esta análise teve como *inputs* a informação sobre a geologia, geomorfologia, hidrogeologia, histórico de atividades e informação sobre os contaminantes de interesse.

Na Figura 3.9 apresenta-se, de forma sintética, o modelo conceptual de contaminação do local, onde são identificados os focos de contaminação (fonte), os mecanismos de transporte (trajeto) e os alvos potenciais da contaminação (alvo) que servirão de auxílio no desenho da malha de amostragem.

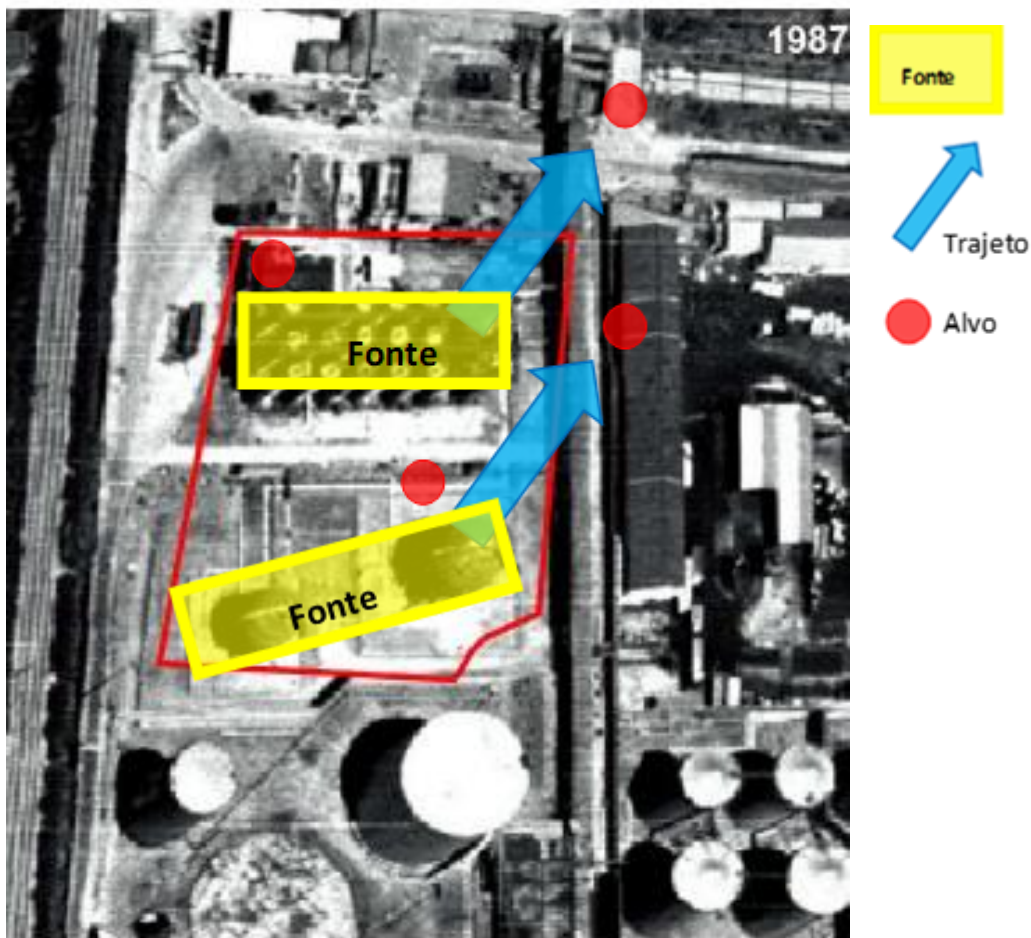


Figura 3.9 - Representação esquemática do modelo conceptual de contaminação local.

Fonte

Com base no levantamento histórico da área de estudo apresentado é possível identificar duas possíveis fontes de contaminação sob a forma de dois depósitos de combustíveis que foram substituídos em 1987 por depósitos de GPL ou gás natural. Tal afirmação é complementada pelo estudo realizado em 2019, onde os principais contaminantes identificados foram os hidrocarbonetos totais de petróleo.

Geralmente os depósitos de combustíveis são de aço, sendo comum, a longo prazo, a ocorrência de roturas que originam derrames. Outra possibilidade que tenha levado à contaminação do solo é a rotura na tubagem de alimentação dos depósitos.

Considerando que a principal fonte poluidora é de facto os depósitos de combustível, terá decorrido aproximadamente 30 anos desde os eventos que causaram a contaminação do solo, pelo que terão ocorrido processos de biodegradação que levaram a uma diminuição significativa dos hidrocarbonetos totais de petróleo no solo. Assim, o mecanismo de biodegradação explica a presença

de solos com indícios de contaminação, mas teores inferiores aos valores de referência estipulados pela APA.

A maioria das amostras contaminadas por TPH foram recolhidas nas zonas correspondentes à bacia de retenção dos depósitos de combustível ou na sua envolvente. A contaminação identificada nas amostras localizadas fora dos limites da bacia de retenção sugerem a ocorrência de derrames acidentais ou de outras atividades potencialmente contaminantes desconhecidas.

Trajetó

O principal mecanismo de transporte no presente caso-estudo terá sido realizado através da camada calcária (“casão”), favorecendo uma migração horizontal. As camadas siltsas e argilosas, caracterizadas por serem materiais relativamente impermeáveis, acabam por constituir uma barreira à migração vertical.

Outro mecanismo de transporte a ter em conta é a lavagem superficial dos hidrocarbonetos de petróleo pelas águas das chuvas, sendo transportados, segundo a topografia do terreno, de sudoeste para nordeste.

De notar que o nível freático está localizado entre 8,9 m e 14,2 m, não tendo sido identificadas níveis contaminadas a estas profundidades. Assim, é excluído o transporte de contaminantes através das águas subterrâneas.

Alvo

Quando se trata de caracterizar o meio recetor suscetível a entrar em contacto com uma substância potencialmente tóxica, como no caso do solo contaminado, torna-se essencial conhecer a sua relação dose-efeito.

Num cenário de uso comercial, a exposição diária aos contaminantes não será tão sistemática como um cenário de uso residencial.

Para um cenário em que seja realizada a impermeabilização completa do terreno, por exemplo com a colocação de pavimento betuminoso ou em betão, a longo prazo o aparecimento de fendas vai permitir o contacto dos compostos químicos presentes no solo com o recetor humano.

Todavia, é necessário lembrar que o principal contaminante foi o queroseno, sendo este uma substância mutagénica, cancerígena, teratogénica e genotóxica, que leva a efeitos graves para a saúde humana.

Não se prevê a existência de recetores ambientais significativos suscetíveis a sofrerem danos, já que a área de estudo se encontra em Lisboa, uma cidade fortemente ocupada pelo ser humano.

3.2.2 Investigação *in situ*

Os trabalhos de investigação *in situ* foram realizados num espaço de aproximadamente um mês, entre 2 de junho a 7 de julho de 2022, e contemplaram a realização de 4 atividades:

1. Implantação topográfica dos locais a amostrar (malha de amostragem);
2. Execução de sondagens;
3. Realização de ensaios expeditos;
4. Amostragem do solo.

3.2.2.1 Malha de amostragem

No presente estudo foi aplicada uma combinação de uma malha de amostragem sistemática regular, com 8 linhas e 11 colunas, constituída por quadrículas com dimensões de 10mx10m, com uma malha direcionada a *hot spots* que foram identificados como áreas contaminadas, áreas críticas e áreas de controle.

Assim sendo, cada quadrícula contabiliza um volume a variar entre 250 m³ e 1.000 m³, tendo sido incluído pelo menos um ponto de amostragem em cada quadrícula. Nos locais onde se pretendia obter um maior detalhe, de forma a limitar a extensão da pluma de contaminação dos *hot spots*, foi feita uma densificação dos pontos de amostragem, com um acréscimo de um a dois pontos. No total foi concretizado um conjunto de 94 pontos de amostragem.

Como já foi referido anteriormente, a utilização de uma malha sistemática regular combinada com uma malha direcionada é bastante útil em casos em que existe algum conhecimento prévio da área de estudo, permitindo a delimitação com um elevado grau de detalhe da extensão de *hot spots* e uma boa representação das propriedades do solo.

Na Figura 3.10 é apresentada a malha de amostragem adotada para o presente estudo, com identificação da localização das sondagens geoambientais.

Em cada ponto de amostragem foram recolhidas várias amostras simples de acordo com as melhores práticas do setor geoambiental.

Para cada amostra foi feita uma avaliação dos parâmetros organoléticos (cor e odor) e submetida a um ensaio expedito de *Photo Ionization Detector* (PID). Foi previsto o ajuste dos limites de cada quadrícula caso fosse identificada uma transição entre solos contaminados e não contaminados.

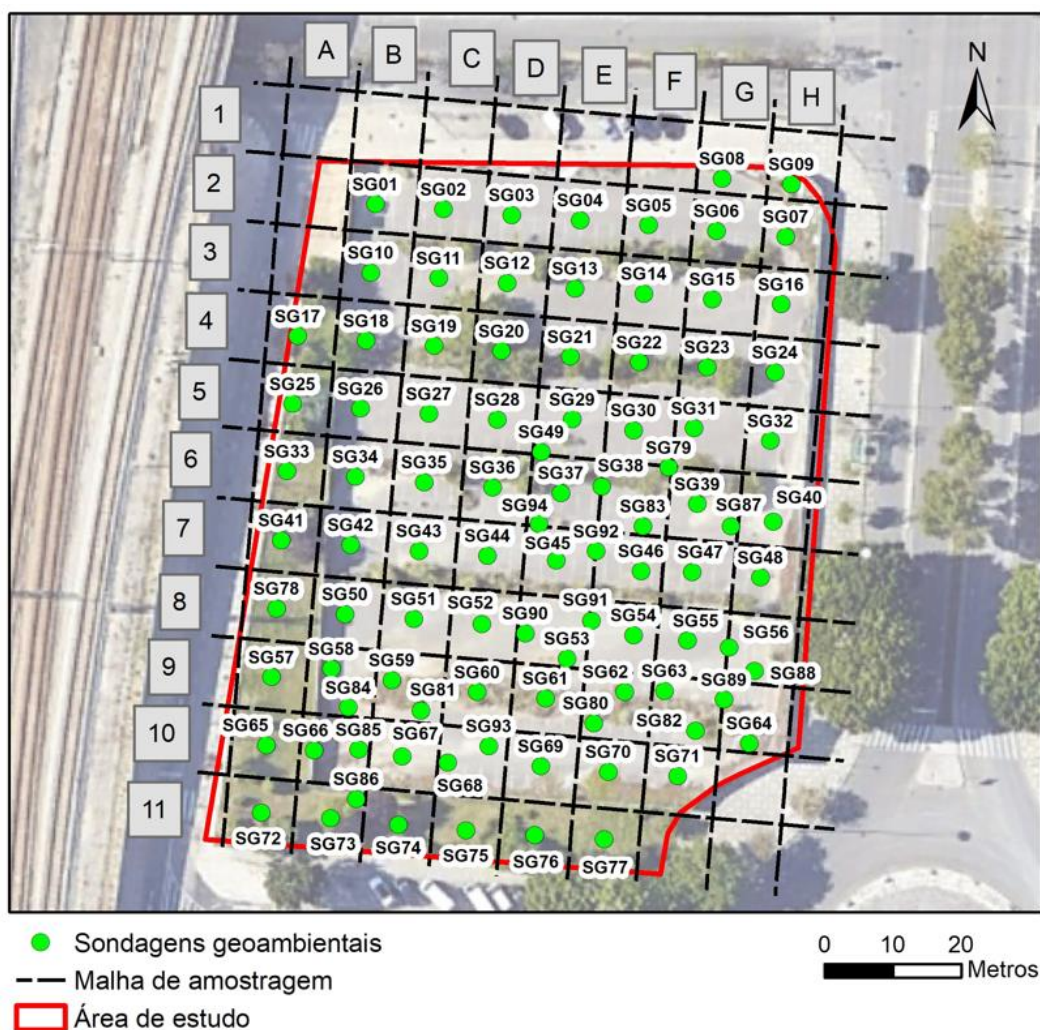


Figura 3.10 – Malha de amostragem.

3.2.2.1 Plano de sondagens

Sobre a malha de amostragem anteriormente discutida foram realizadas as 94 sondagens geoambientais previstas, com o objetivo de permitir a amostragem de solos, caracterização geológica dos materiais intercetados e descrição das características organoléticas (cor e odor).

As sondagens geoambientais foram executadas com recurso a sonda hidráulica *Comacchio GEO 305*, de porte médio, através de perfuração sónica, com um diâmetro de 170 mm com amostrador com *liner* em manga, permitindo amostragem contínua até à cota 5,25 m, referente à cota de fundo de escavação, com um acréscimo de 0,5 m.

O método de perfuração sónica é uma técnica que consiste na redução do atrito e, por consequência, na redução da resistência do maciço terroso/rochoso através de vibrações de frequência alta (ressonância) que afeta a estrutura do solo, levando ao processo de liquefação, no caso de maciços terrosos, e de fracturação, no caso de maciços rochosos.

A perfuração sónica permite a penetração de uma grande variedade de solos, sendo extremamente benéfico em casos em que o material a atravessar apresenta uma grande resistência

e/ou quando se torna fundamental obter um elevado grau de preservação da integridade de amostras de solo/rocha.

O processo de perfuração segue cinco etapas:

1. Avanço da cabeça de furação com emissão de vibrações de alta frequência. Esta etapa, no caso de estudo, foi realizada sem recurso a fluídos (ar e água) de forma diminuir o risco de contaminação cruzada;
2. À medida que a cabeça de furação entra em contacto com o solo o atrito é reduzido, levando à liquefação das partículas do solo;
3. À medida que decorre o processo de perfuração, a amostra de solo entra no interior do *liner*. Após o completo enchimento do *liner* a amostra é recolhida até à superfície;
4. As etapas anteriores são repetidas até alcançar a profundidade desejável, com amostragem contínua do terreno e uma taxa de recuperação elevada.

A execução da sondagem SG40 é ilustrada na Figura 3.11 e um exemplo do aspeto dos materiais recolhidos é apresentado Figura 3.12, após remoção do *liner*.



Figura 3.11 – Execução da sondagem SG40.



Figura 3.12 – Aspeto das amostras de solo recolhidas.

As sondagens intersectam terrenos maioritariamente naturais, mas também de aterro. Como materiais de aterro reconheceram-se fragmentos de resíduos de construção e demolição (RCD), como por exemplo tijolo, brita, argamassa, betão, escória, carvão e blocos de rocha de diversas naturezas e dimensões. A camada de aterro é superficial, com espessura variável entre 0,5 m e 3,5 m, distribuído ao longo de toda a área de estudo. Os terrenos naturais atravessados coincidem com o enquadramento geológico, sendo compostos essencialmente por materiais argilosos e siltosos, por vezes com componente carbonatada e/ou fossilífera, de tons a variar entre castanho, cinzento, amarelo e esverdeado.

As sondagens foram realizadas até profundidades variáveis, entre 3,8 m e 15 m, de forma a avaliar a eventual presença de contaminação dos solos a escavar. Em algumas situações foi necessário aumentar a extensão da sondagem, quando se verificou a possibilidade de contaminação em profundidade. No total foi furado aproximadamente 679 m de solo.

3.2.2.1 Amostragem de solos

A amostragem dos solos foi acompanhada por ensaios expeditos para a avaliação dos Compostos Orgânicos Voláteis (COV).

Foram definidos um conjunto de 13 níveis de amostragem, sendo que, no mínimo, todas as sondagens incluíram 4 níveis de amostragem:

- Nível A: entre a superfície do terreno ou base da laje de betão/asfalto e a profundidade de 1 m;
- Nível B: entre as profundidades de 1 m e 2 m;

- Nível C: entre as profundidades de 2 m e 3 m;
- Nível D: entre as profundidades de 3 m e 4 m.

Abaixo do nível D, foram recolhidas amostras de solo sempre que foram identificados indícios de contaminação (medições elevadas do PID ou odor a hidrocarbonetos). No total, foram realizados 13 níveis de amostragem, com recolha de 662 amostras de solo.

Foram seguidas as normas ISO anteriormente discutidas [23] [24] [25], nomeadamente relativas à descontaminação do equipamento que entrou em contacto com a amostra, com recurso a água destilada e o correto acolhimento das amostras de solo em ambiente refrigerado, protegido de agentes externos que alterem a sua integridade.

As amostras foram enviadas para um laboratório certificado, num intervalo de tempo inferior a 24h após a sua recolha.

Resumidamente, a amostragem foi realizada segundo um conjunto de 7 etapas:

1. Perfuração do terreno;
2. Colocação das amostras de solo em caixas para armazenamento de testemunho de sondagem;
3. Colocação da amostra de solo no frasco de vidro (258ml) do laboratório;
4. Armazenar a amostra em ambiente refrigerado e protegido;
5. Descontaminar o equipamento utilizado – espátulas e mesa de amostragem;
6. Repetir as etapas para o nível de amostragem seguinte.

3.2.2.1 Ensaios expeditos para determinação de COV

A amostragem do solo foi acompanhada pela realização de ensaios expeditos que permitiram construir uma ideia generalizada da presença de contaminantes no solo.

O equipamento utilizado para a avaliação preliminar da contaminação foi o PID, *PhoCheck TIGER*, que permite leituras qualitativas da presença de gases voláteis libertado por uma amostra de solo recolhida, isto é, a presença de Compostos Orgânicos Voláteis (COV).

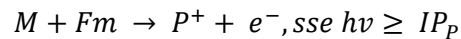
A aplicação do equipamento PID não substitui uma análise laboratorial, visto que é um método que não oferece leituras exatas dos teores de COV. Por exemplo, a resposta de cada contaminante varia consoante a sua natureza, isto é, a resposta de compostos voláteis e aromáticos halogenados é bastante semelhante, mas em comparação com alcanos já se observa uma grande discrepância dos resultados.

Assim, os ensaios foram realizados somente como ferramenta de identificação de zonas com maior probabilidade de contaminação no decorrer das sondagens, de forma a orientar a amostragem de solo.

No que diz respeito ao método operacional do equipamento PID, fotões monoelétricos (Fm) são emitidos por uma lâmpada de luz ultravioleta com o objetivo de ionizar as moléculas gasosas (M) libertadas pela amostra de solo cujos potenciais de ionização (IP) são iguais ou menores que os fotões incidentes, daí ser importante selecionar a lâmpada adequada para cada caso. Posteriormente, os fotões (F⁺) e eletrões (e⁻) gerados são recolhidos por placas coletoras posicionadas nas proximidades

do feixe de luz [45]. Esta resposta oferece uma leitura qualitativa do teor de COV numa amostra de solo. A seguinte equação descreve a reação química de base do equipamento PID:

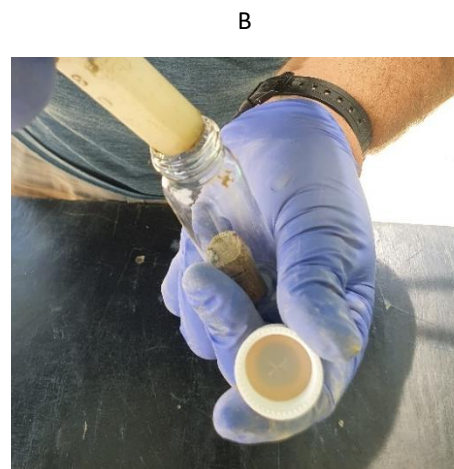
Equação 10



Durante a fase de investigação, foi utilizada a metodologia desenvolvida pela *United States Environmental Protection Agency* exposta no documento “*Method 3815 – Screening Solid Samples for Volatile Organics*” [46]. Esta metodologia parte do pressuposto de que os COV de interesse são conhecidos previamente ao início dos trabalhos de investigação *in situ* e de que estes são detetáveis pelo equipamento PID.

Resumidamente, o método descrito no guia é ilustrado na Figura 3.13 e segue sete etapas:

1. Garantir que durante a realização do ensaio não existe risco de exposição da amostra de solo a fontes externas de vapores orgânicos (por exemplo gases de combustão de veículos a motor);
2. A amostra de solo é colocada num frasco de vidro de 40ml com tampa previamente perfurada, com o mínimo de perturbações que possam causar a perda de constituintes voláteis (Figura 3.13A e Figura 3.13B);
3. Foi adicionado 10ml de água destilada no frasco com o solo e selado no topo com papel de alumínio e a respetiva tampa (Figura 3.13C e Figura 3.13D);
4. O frasco é agitado manualmente durante 10 a 15 segundos;
5. O equipamento PID, devidamente calibrado, é inserido pela tampa pré-perfurada, através da folha de alumínio e colocado no *headspace*, sem tocar na mistura de água e solo (Figura 3.13E).
6. A leitura deve durar entre 2 e 3 segundos após a perfuração da folha de alumínio (Figura 3.13E);
7. Repetir os paços anteriores para o número de amostras desejado.



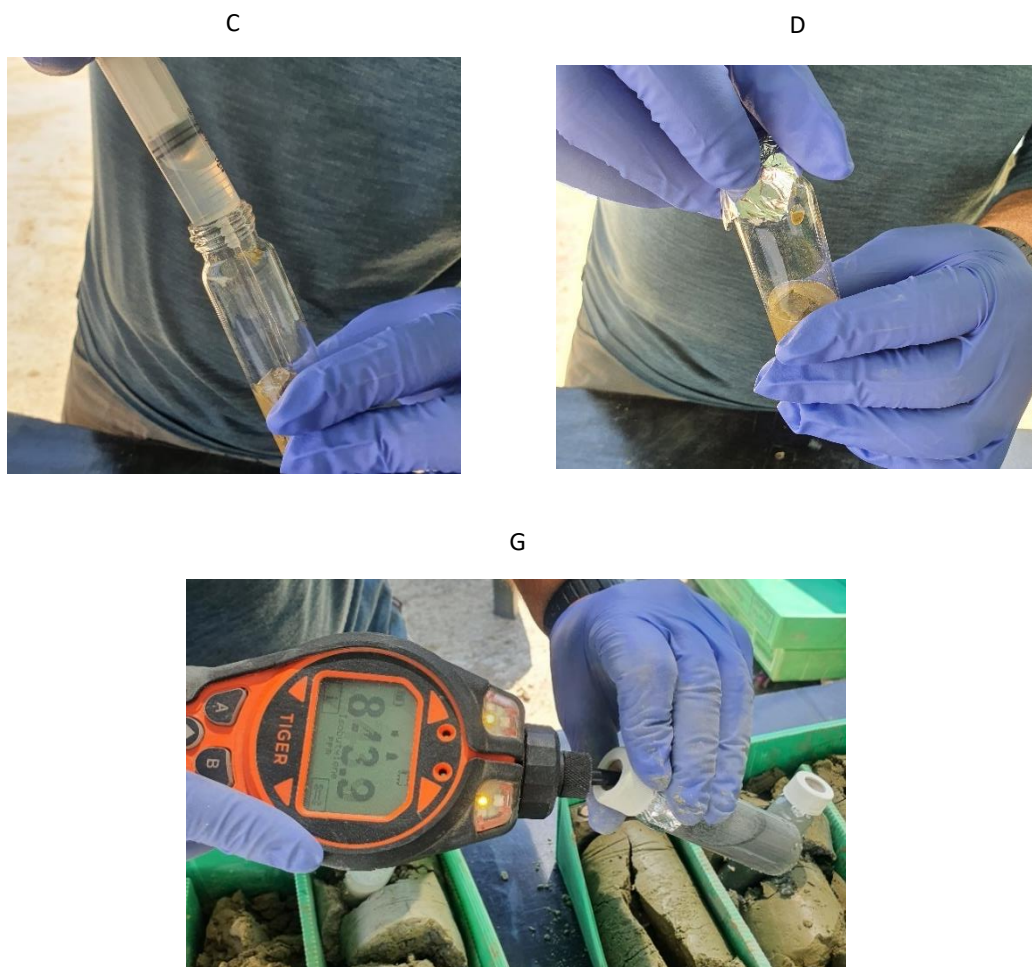


Figura 3.13 – Metodologia aplicada no ensaio PID de acordo o guia “*Method 3815 – Screening Solid Samples for Volatile Organics*”.

Os ensaios expeditos foram efetuados em cada sondagem, no mínimo de metro em metro ou quando se verificou uma mudança de litologia ou odor a hidrocarbonetos. No total foram realizadas 931 leituras distribuídas ao longo dos 94 pontos de investigação.

Resultados dos ensaios expeditos – PID

Os ensaios foram realizados em cada sondagem, no mínimo de metro em metro, ou sempre que se observassem alterações da litologia, bem como a identificação de parâmetros organoléticos (odor e cor) que indicassem a possibilidade de contaminação por TPH. No total foram realizadas 931 leituras com o equipamento PID de forma a realizar uma avaliação qualitativa de COV na área de estudo.

No Gráfico 3.1 é apresentado um histograma de todas as leituras realizadas com o equipamento PID, divididas em 23 classes, em intervalos de 140 leituras. Da leitura do histograma apresentado é possível concluir:

- A classe com maior frequência é a [0, 140], com um total de 798 leituras, correspondendo a 85.7% do total dos resultados, indicando que a maior parte da área de estudo contém concentrações baixas de COV;

- A segunda maior classe é a [840, 980], com um total de 19 leituras (2%), muito inferior à classe [0, 140];
- As restantes classes variam entre 18 e 0 leituras;
- O teor máximo alcançado com o equipamento PID foi de 3.089 ppm.

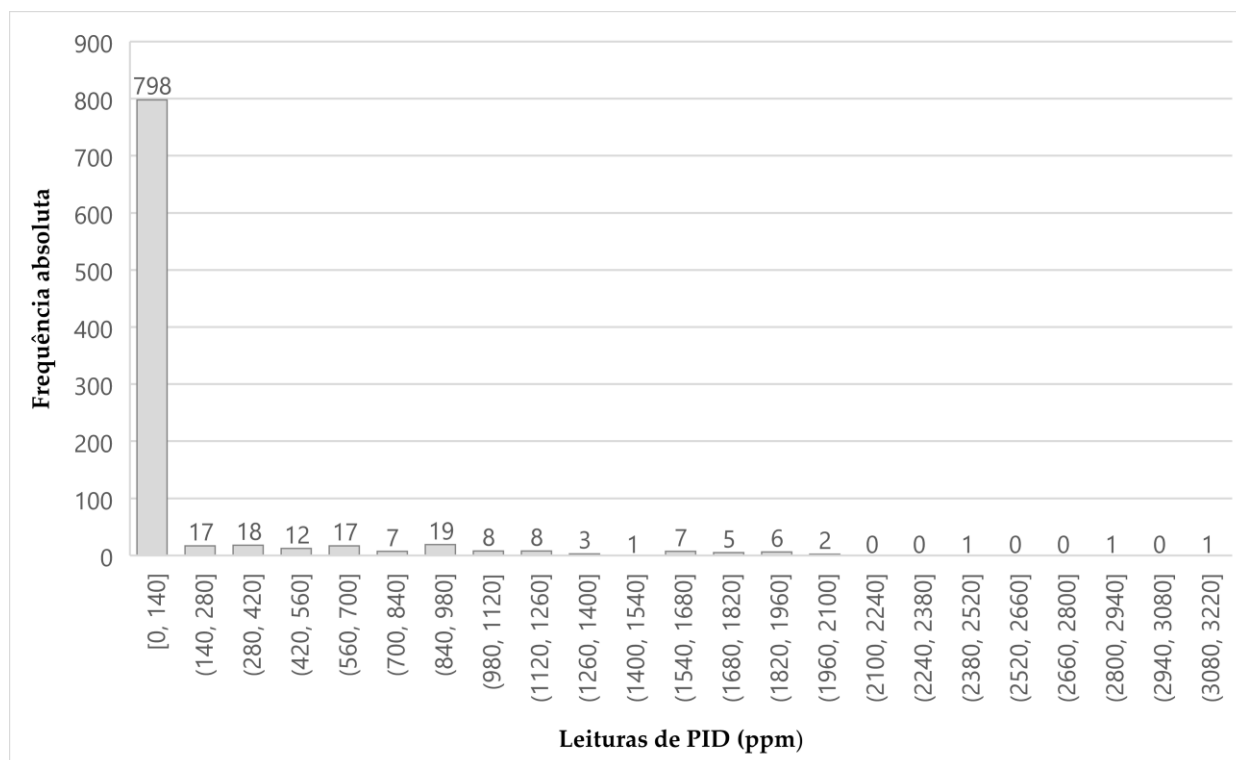


Gráfico 3.1 – Histograma das leituras obtidas com o equipamento PID.

Validação dos ensaios expeditos

A abordagem utilizada no presente estudo partiu da premissa de que os contaminantes presentes na área de estudo eram estáveis, homogêneos e bem conhecidos. Tal implica que o contaminante encontrado numa amostra A seria o mesmo que o encontrado na amostra B, o que levaria a concentrações semelhantes de COV e, conseqüentemente, resultados compatíveis entre medições com recurso a PID e os ensaios laboratoriais.

De forma a validar os resultados dos ensaios expeditos, foram realizadas regressões lineares, cruzando as leituras obtidas com o equipamento PID e os ensaios laboratoriais, para as cadeias mais leves de TPH, mais concretamente, as cadeias C5-C10 e C10-C16, ilustradas no Gráfico 3.2 e Gráfico 3.3.

Adicionalmente, foram construídos gráficos quantil-quantil, ilustrados no Gráfico 3.4 e Gráfico 3.5, que representa os quantis homólogos de duas variáveis num diagrama de dispersão. Esta interpretação tem como objetivo comparar as distribuições das variáveis intervenientes que, caso sejam semelhantes, os pontos ficaram alinhados nas posições $y = x$.

Importa referir que para o caso de teores abaixo do limite de quantificação do laboratório, foi adotado um valor igual a metade desse limite, de forma a limitar o enviesamento dos resultados.

Em resumo, conclui-se que, tanto da interpretação das regressões lineares como dos gráficos quantil-quantil, a relação entre os resultados obtidos através do PID e os resultados das análises laboratoriais apresenta um grau de representatividade e reprodutibilidade reduzido. Além disso, ao calcular o coeficiente de determinação (R^2), observa-se que os valores obtidos foram relativamente baixos, variando entre 0,22, para as cadeias C5-C10, e 0,44, para as cadeias C10-C16, o que indica uma fraca correlação entre os resultados dos ensaios laboratoriais e os resultados das medições com o PID. Por fim, mesmo que os resultados sejam pouco realistas, é possível notar que as cadeias C10-C16 apresentam uma maior relação com as análises laboratoriais do que as cadeias C5-C10.

A fraca relação entre os ensaios expeditos e os ensaios laboratoriais pode ser explicada pela seleção inadequada do tipo de lâmpada para o presente caso de estudo.

No entanto, tal como referido anteriormente, a aplicação do equipamento PID não deve ser utilizado com o objetivo de substituir os ensaios laboratoriais, mas sim como ferramenta de identificação de zonas com maior probabilidade de contaminação, de forma a orientar a amostragem de solo.

Concluindo, considera-se que a metodologia empregue na seleção das amostras não foi penalizada por qualquer enviesamento dos resultados obtidos nos ensaios expeditos, uma vez que os ensaios foram acompanhados pela avaliação das características organoléticas dos solos.

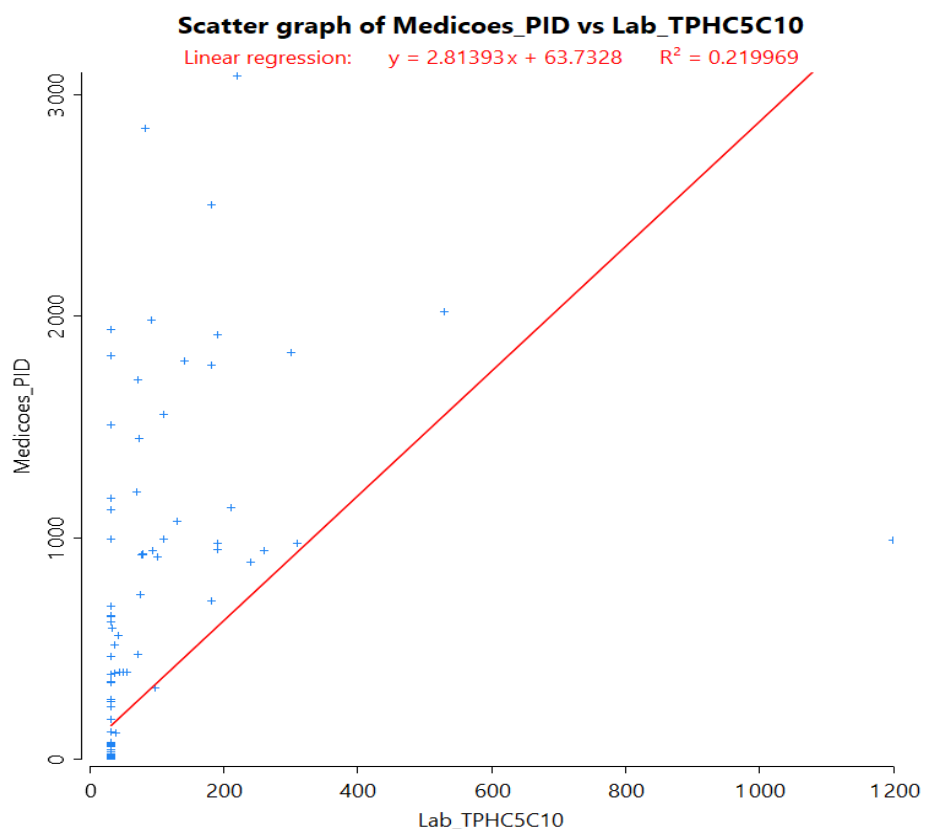


Gráfico 3.2 – Regressão linear das medições PID (ppm) vs ensaios laboratoriais para TPH C5-C10 (mg/kg).

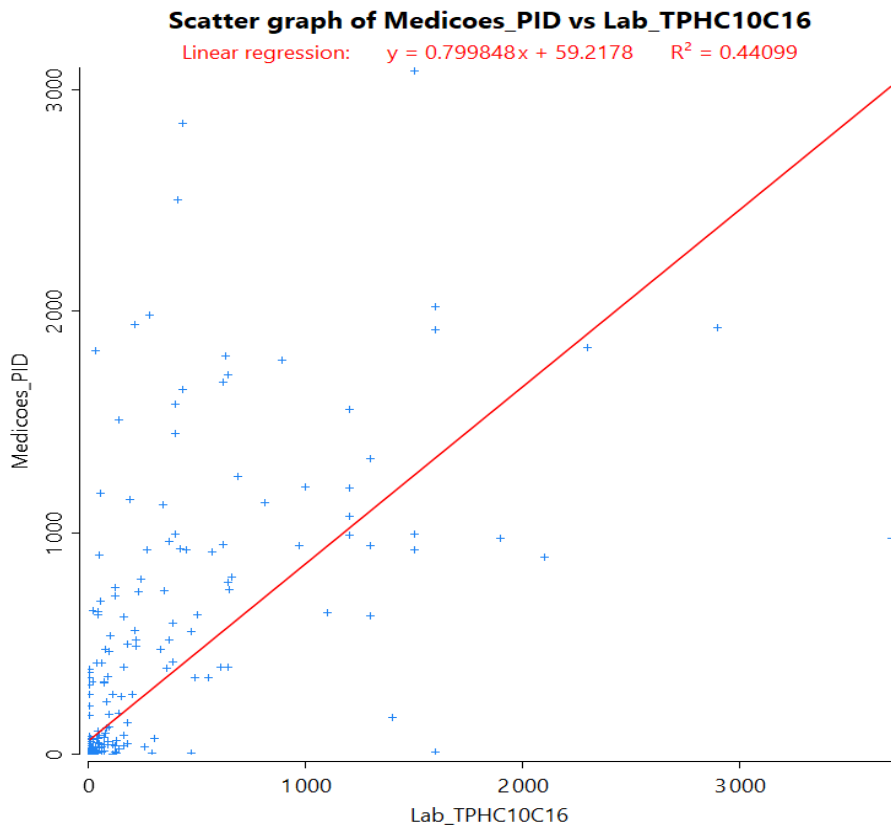


Gráfico 3.3 – Regressão linear das medições PID (ppm) vs ensaios laboratoriais para TPH C10-C16 (mg/kg).

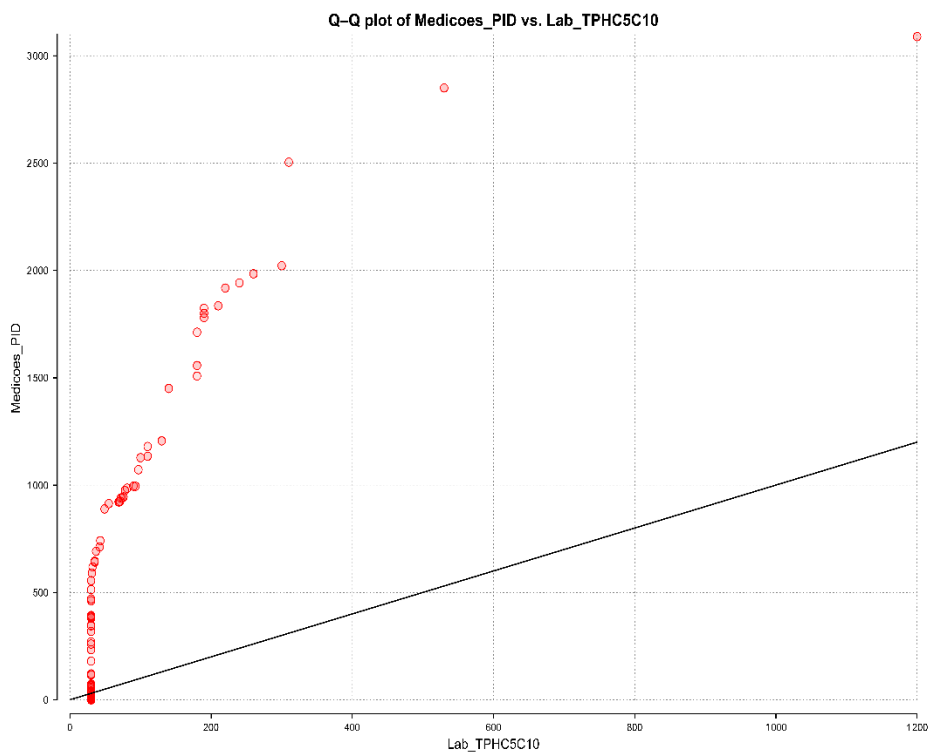


Gráfico 3.4 – Gráfico quantil-quantil das medições PID (ppm) vs ensaios laboratoriais para TPH C5-C10 (mg/kg).

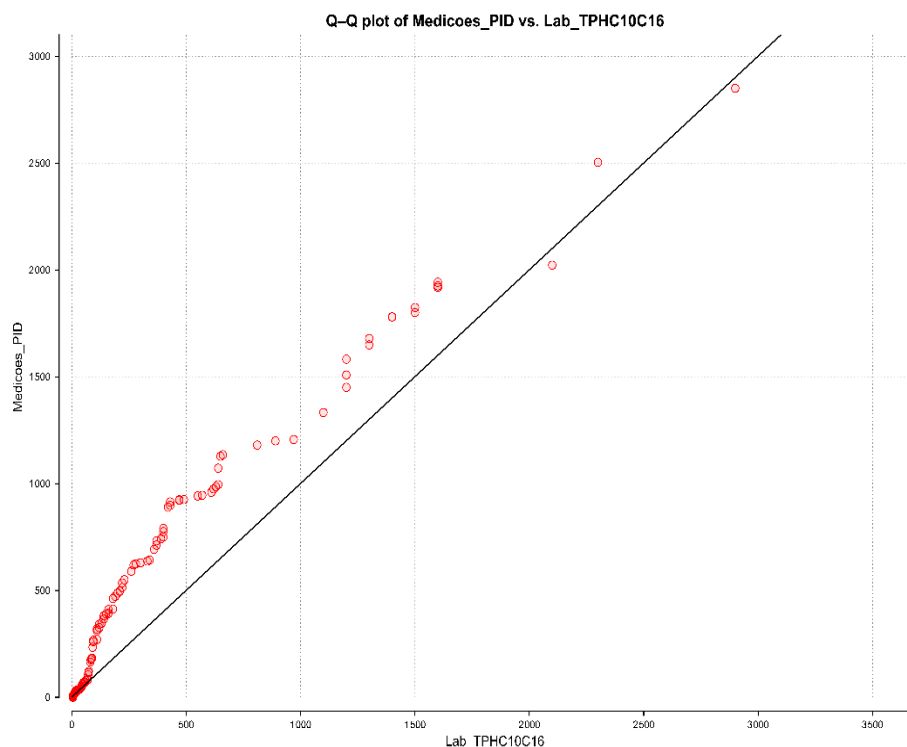


Gráfico 3.5 – Gráfico quantil-quantil das medições PID (ppm) vs ensaios laboratoriais para TPH C10-C16 (mg/kg).

3.3 Análise e interpretação geológica da área de estudo

As sondagens geoambientais permitiram a recolha continua de amostra de solo ao longo de todo o seu comprimento, pelo que foi possível realizar uma descrição detalhada dos materiais intersetados.

Desta forma, foram identificadas as seguintes cinco camadas de diferentes materiais, sendo estes:

1. **Camada de aterro:** camada de natureza antrópica formada por materiais de diversas naturezas (argila, silte e areia), com tonalidades a variar entre castanho escuro e alaranjado, com fragmentos de RCD, tendo sido identificado betão, alcatrão, tijolo, brita, argamassa, carvão e rochas de diversas naturezas. Nesta camada está incluído o pavimento betuminoso, com uma espessura variável entre 0,05m e 0,1m, assente em camada de agregado britado (*tout-venant*) de natureza calcária. Observou-se que o aterro apresenta uma espessura variada entre 0,6 e 5,4 m;
2. **Camada siltosa:** foi identificada uma camada de natureza siltosa, por vezes com uma componente argilosa, com tonalidades a variar entre cinzento, castanho e verde, por vezes com componente fossilífera. Em diversas situações foi observado odor ligeiro a intenso de hidrocarbonetos. Esta camada siltosa encontra-se subjacente à camada de aterro ou à camada de argila arenosa, por vezes com interrupções de espessura reduzida de calcário;
3. **Camada de argila orgânica:** material de origem fluvial, de natureza argilosa, com tonalidade negra. Em certos casos foi observada uma componente fossilífera. Foi identificada em

profundidades mais elevadas, entre 10 e 15 m, subjacente à camada siltosa, por vezes intercalada com a camada de calcário;

- 4. Calcário:** camada de espessura reduzida (em média de 0,6 m) composta por calcário conífero esbranquiçado, por vezes margoso. Foi identificado em diversas profundidades, estando intercalado com a camada siltosa e a camada de argila orgânica. Em algumas ocasiões foram identificados odores a hidrocarbonetos nesta camada.

Na Figura 3.14 apresenta-se, a título ilustrativo, fotografia dos materiais intercetados pelas sondagens durante os trabalhos de investigação. É possível observar alguns dos materiais anteriormente discutidos, nomeadamente a argila orgânica negra nas sondagens SG40 e SG78; os siltes castanhos acinzentados nas sondagens SG74 e SG41; e alguns fragmentos de calcário na sondagem SG74.

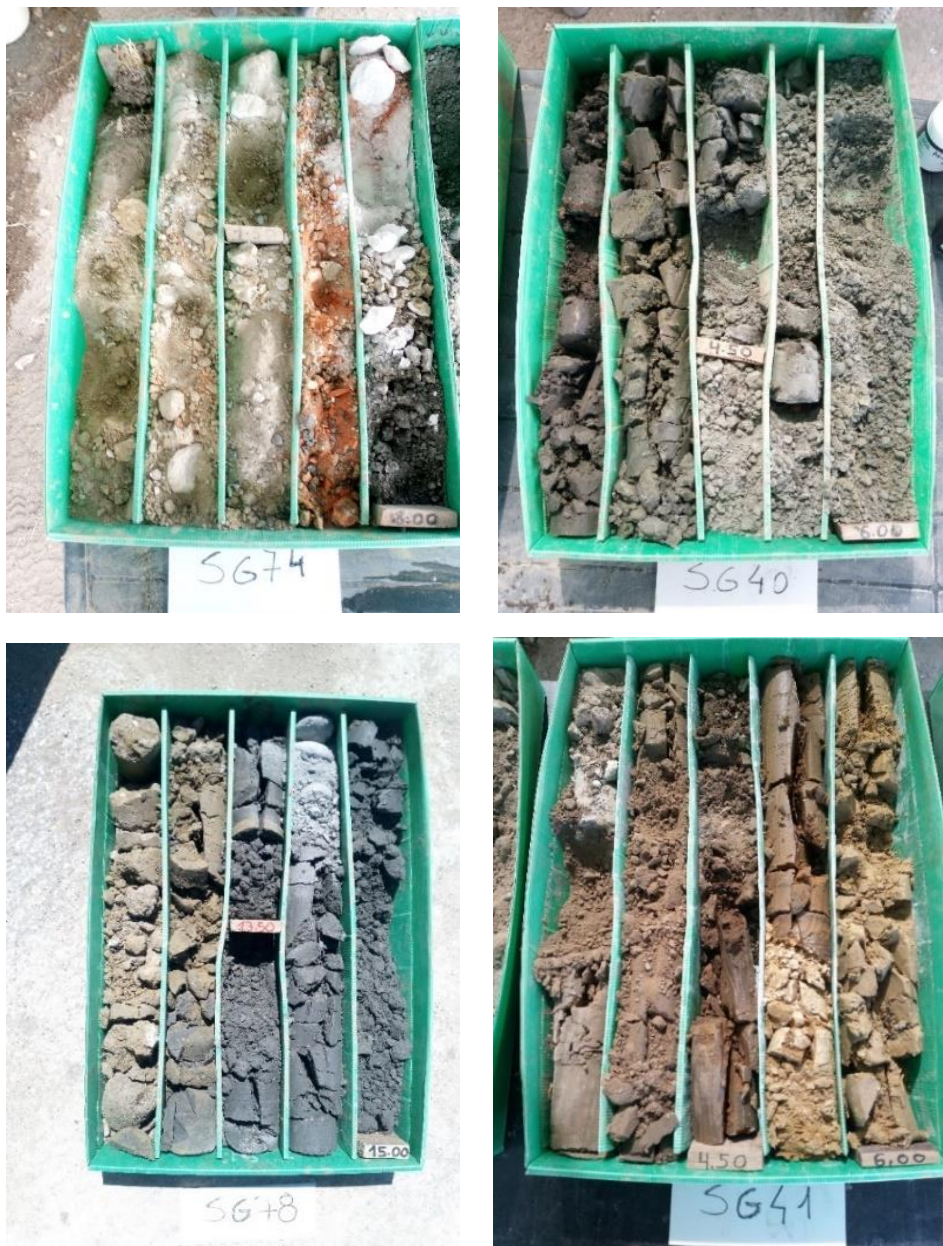


Figura 3.14 – Fotografias dos materiais intercetados pelas sondagens.

De forma a visualizar a sequencia estratigráfica dos materiais litológicos apresentam-se, a título ilustrativo na Figura 3.15, dois *logs* de sondagens característicos da área.

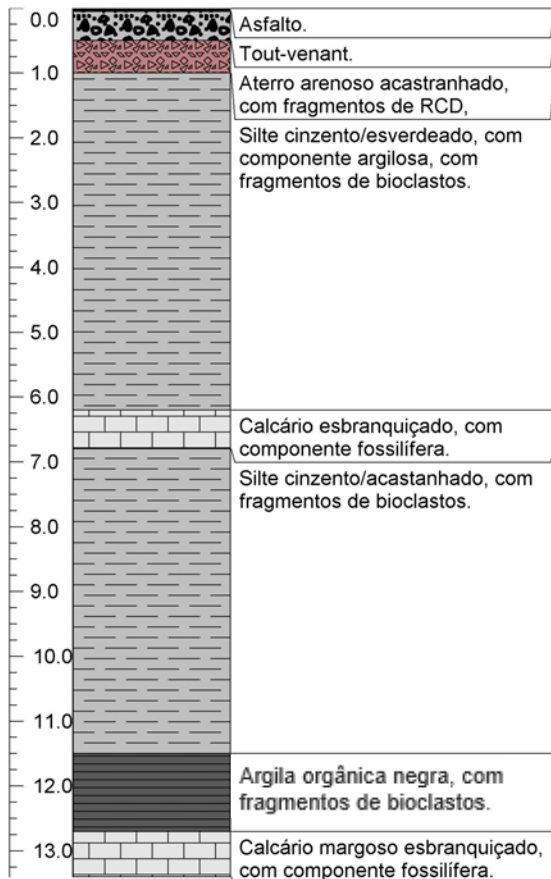
Adicionalmente, foram realizados dois perfis interpretativos, ilustrados na Figura 3.17, onde se apresentam os contactos entre as camadas geológicas anteriormente descritas, bem como uma estimativa das suas inclinações.

Na Tabela 3.2 são apresentadas as características referentes às sondagens utilizadas para a construção dos perfis geológicos e na Figura 3.16 está ilustrada a localização dos perfis.

Data de início	Tipo
29/06/2022	Sondagem
Data de fim	Designação
29/06/2022	SG09

Responsável
João Costa

Profundidade (m)	Litologia	Descrição litológica
------------------	-----------	----------------------



Data de início	Tipo
05/07/2022	Sondagem
Data de fim	Designação
05/07/2022	SG84

Responsável
João Costa

Profundidade (m)	Litologia	Descrição litológica
------------------	-----------	----------------------

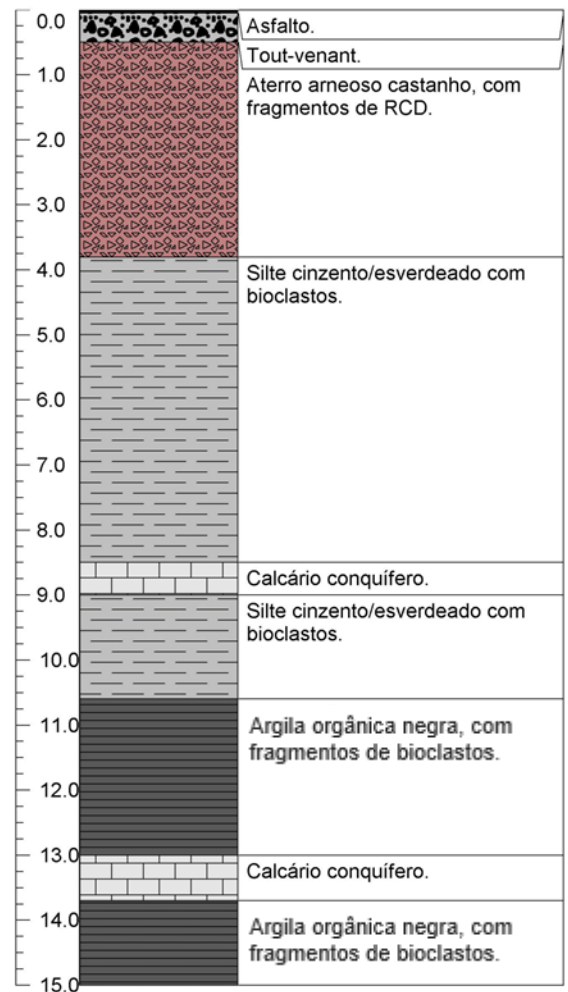


Figura 3.15 – Logs típicos da área de estudo.

Tabela 3.2 – Sondagens utilizadas para a construção dos perfis geológicos interpretativos.

Sondagem	Cota inicial	Cota final	Profundidade	Perfil
SG09	8,84	-4,56	13,4	A
SG10	10,75	5,25	5,5	B
SG11	10,40	5,25	5,15	B
SG12	10,15	5,25	4,9	B
SG13	9,86	5,26	4,6	B
SG14	9,56	5,16	4,4	B
SG15	9,37	5,17	4,2	B
SG16	9,15	5,25	3,9	B
SG22	9,71	5,21	4,5	A
SG44	10,85	5,25	5,6	A
SG51	11,19	5,19	6	A
SG66	11,72	2,72	9	A
SG72	13,22	5,22	8	A
SG84	11,59	-3,41	15	A

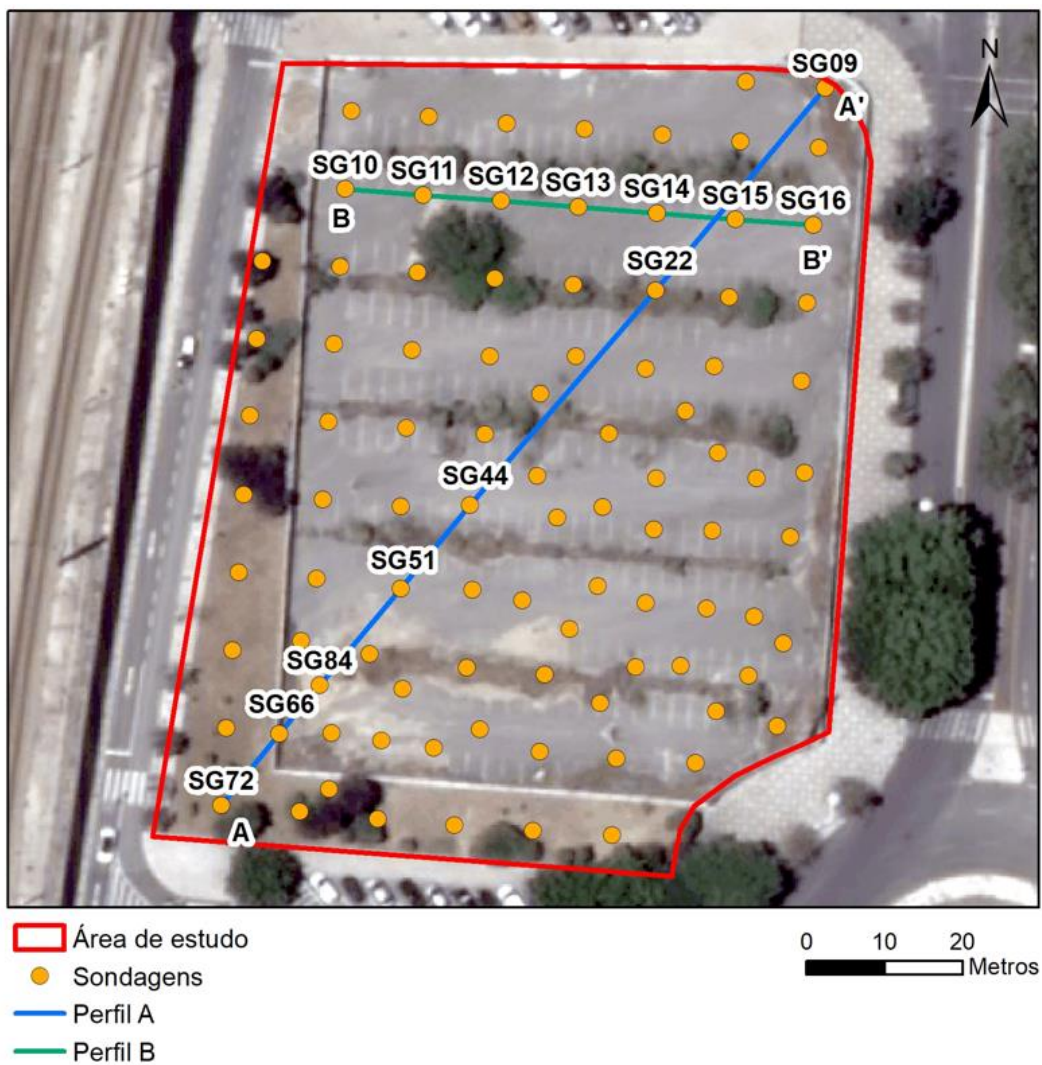


Figura 3.16 – Localização dos perfis geológicos.

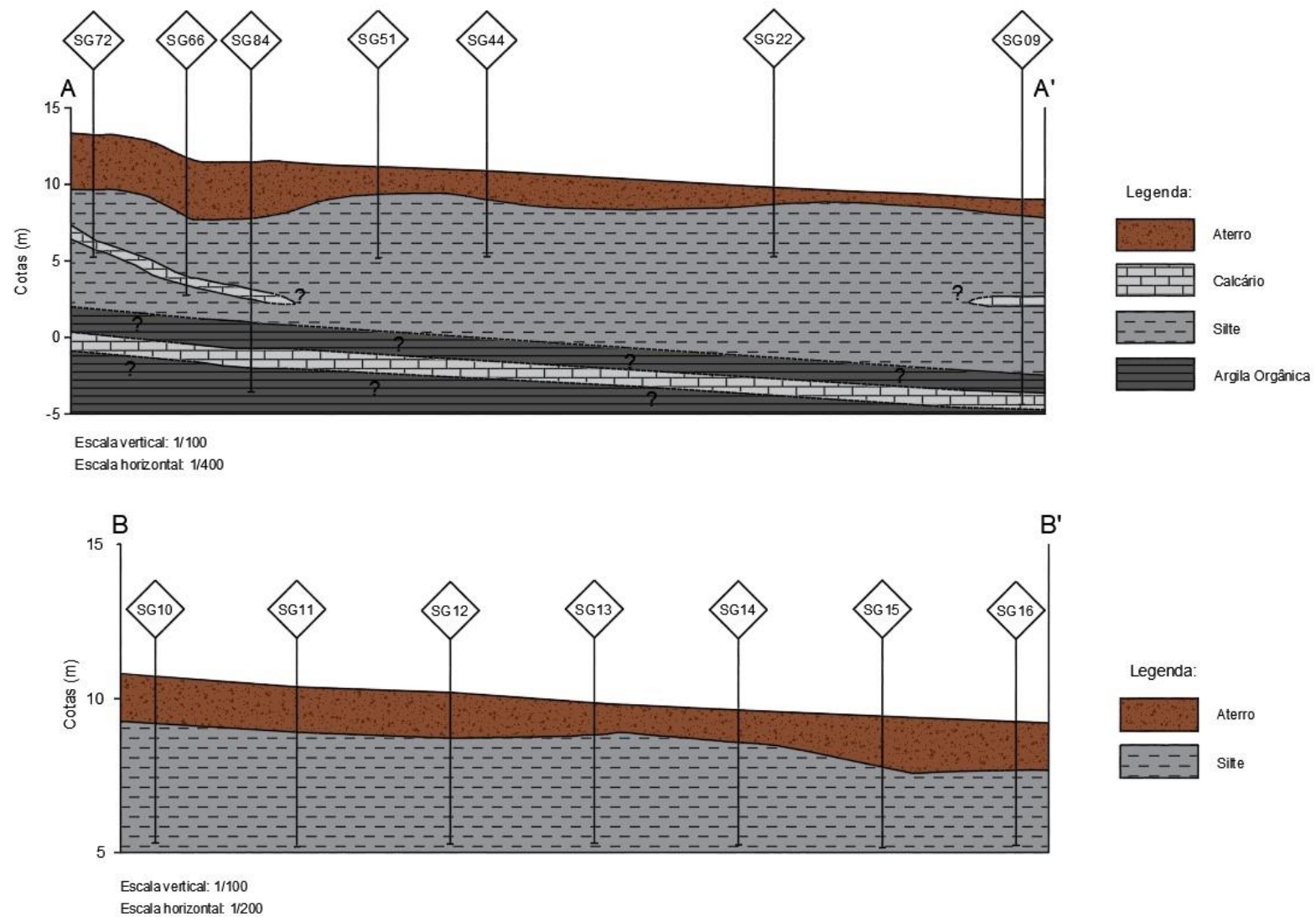


Figura 3.17 – Perfis geológicos interpretativos da área de estudo.

3.4 Determinações analíticas

As determinações analíticas aplicadas às amostras de solo foram escolhidas com base nas recomendações da APA, no uso histórico do local e pelos contaminantes observados no estudo de 2019 (queroseno). Desta forma, foi elaborado um conjunto de análises focadas nos hidrocarbonetos totais de petróleo. Segundo as recomendações da Agência Portuguesa do Ambiente, foi também aplicado um conjunto de análises padrão de forma a realizar um despiste de outras possíveis contaminações na área de estudo para além dos hidrocarbonetos totais de petróleo.

Foram analisadas as seguintes famílias de compostos e respetivas quantidades:

- Hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH C10-C40) – 357 amostras;
- Hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH C05-C40) – 305 amostras;
- Metais (8) – 407 amostras;
- Hidrocarbonetos Aromático Policíclicos (16 HAP EPA) – 325 amostras;
- Compostos orgânicos voláteis (BTEX) – 305 amostras
- Compostos orgânicos voláteis (COV) – 305 amostras.

3.5 Caracterização dos contaminantes de interesse

Nesta secção é feito um levantamento das características físico-químicas e toxicológicas dos contaminantes observados na área de estudo. Tal exercício tem como objetivo entender as principais vias de exposição de cada contaminante e os vários riscos para a saúde humana.

Na Tabela 3.3 são apresentados os contaminantes presentes na área de estudo identificados com o respetivo número CAS. O número CAS é um identificador único utilizado para se referir a um elemento ou composto químico da base de dados do *Chemical Abstract Service* (CAS), desenvolvido pela *American Chemical Society*. O objetivo primário do número CAS é a normalização de um identificador de substâncias químicas facilmente interpretado por qualquer entidade a nível mundial, de modo a facilitar a consulta e validação de informação sobre qualquer substância.

Tabela 3.3 – Contaminantes de interesse da área de estudo.

Contaminante	Grupo	Número CAS
Arsénio	Metais	7440-38-2
Chumbo		7439-92-1
Cobre		7440-50-8
Mercúrio		7439-97-6
Zinco		7440-66-6
Benzo(a)pireno	Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos	50-32-8
TPH C5-C10	Hidrocarbonetos totais de petróleo	-
TPH C10-C16		

3.5.1 Arsénio

A presença de concentrações elevadas de arsénio no solo pode ser proveniente de diversas fontes, sendo estas de origem natural ou antrópica. Na natureza as elevadas concentrações de arsénio podem surgir sob a forma de minerais (como o caso da arsenopirite), rochas ou solos e sedimentos formados a partir dessas rochas ricas em arsénio. Quanto às fontes de contaminação antropogénicas, o arsénio surge na sequência de diversas atividades, tais como: na produção de semicondutores e ligas metálicas não ferrosas; na produção de peças de vidro, onde o arsénio é utilizado como dispersante de bolhas de ar; na indústria agrícola como herbicida; foi amplamente utilizado como raticida; entre outras atividades [47]. Atualmente, o arsénio é obtido como subproduto do processo de fundição de minérios de cobre, chumbo, cobalto e ouro.

A exposição ao arsénio pode ser feita segundo diversas vias, podendo ser diretas (ingestão de solo ou água contaminada por arsénio, contacto dérmico e inalação de poeiras) ou indiretas (consumo de alimentos produzidos em solos contaminados ou com utilização de água contaminada). No entanto, as vias de exposição principais são a inalação e ingestão. A via por contacto dérmico ainda não foi suficientemente caracterizada, mas apresenta uma taxa de exposição relativamente mais baixa quando comparada com as restantes vias [57].

Do ponto de vista toxicológico, o arsénio é um elemento químico que apresenta um carácter bioacumulativo capaz de inativar cerca de 200 enzimas responsáveis pela produção energética celular (ATP) e relacionadas com a síntese e reparação do ADN [48]. Desta forma, o arsénio atua em diversos tecidos do organismo humano, mais concretamente [49]:

- **Sistema respiratório:** cancro nos pulmões, cancro na laringe, falta de ar e obstrução das vias respiratórias;
- **Sistema cardiovascular:** hipertensão e doenças vasculares periféricas;
- **Sistema renal:** cancro na bexiga e cancro nos rins;
- **Sistema nervoso:** parestesia distal, dor nos membros, hiperpatia e hipoestesia nos membros distais;
- **Sistema endócrino:** diabetes;
- **Sistema reprodutor:** aborto espontâneo e cancro da próstata.

Atualmente, o bioindicador mais viável para avaliar o grau de exposição ao arsénio é através da quantificação da sua concentração na urina.

3.5.2 Chumbo

Na natureza, a existência de chumbo nativo é muito rara, ocorrendo, na grande maioria, associado a minérios de zinco, prata e cobre [50]. Assim, os elevados teores de chumbo no solo ocorrem principalmente devido a atividades antropogénicas, visto que é um elemento amplamente utilizado em diversos produtos, tais como: baterias, soldas, cerâmica, cristais de chumbo, cosméticos, ferramentas de pesca, medicamentos, embalagens de alimento, tintas, etc. [51].

Do ponto de vista toxicológico, o chumbo é dividido em dois grupos distintos [52]:

- **Chumbo orgânico:** grupo com características lipossolúveis, isto é, solúvel em lípidos e outros solventes orgânicos. Desta forma, a via de exposição mais comum para este grupo é o contacto dérmico. Os principais compostos de chumbo orgânico responsáveis por causarem danos na saúde humana são o chumbo tetretila e tetrametila. O chumbo orgânico apresenta uma taxa de absorção mais rápida, tornando-se mais tóxico;
- **Chumbo inorgânico:** a exposição a este grupo é feita principalmente pelo sistema respiratório e digestivo. Os principais compostos de chumbo inorgânico responsáveis por causarem danos na saúde humana são os eritrócitos. Este grupo é o mais comum de se encontrar na natureza.

De forma geral, o chumbo atua a nível celular, induzindo perturbações na homeostasia e transporte de iões, ligações proteicas e stress oxidativo. Como consequência, o chumbo atua em diversos sistemas do organismo humano, tais como [51]:

- **Sistema nervoso:** défice de aprendizagem, défice de atenção, hiperpatia e hipoestesia, etc.;
- **Sistema renal:** diminuição da taxa de filtração glomerular, dano histopatológico, transporte tubular afetado e proteinúria;
- **Sistema cardiovascular:** aumento na pressão sanguínea durante a sístole e diástole, diminuição da concentração de hemoglobina no sangue, aumento do risco de hipertensão e aumento do risco de doenças cardíacas;
- **Sistema imunitário:** diminuição da autoimunidade;
- **Sistema reprodutivo:** alteração das concentrações hormonais, resultando numa diminuição da fertilidade e aborto espontâneo;
- **Sistema respiratório:** aumento do risco de asma, hiperatividade brônquica, aumento do risco de doenças pulmonares;
- **Sistema gastrointestinal:** vômitos, constipação e dor abdominal;
- **Sistema muscular e esquelético:** perda óssea, cárie dentária, periodontite.

Para além das consequências anteriormente referidas, existe um risco acrescido de um indivíduo contrair qualquer tipo de cancro.

A análise de chumbo no sangue é o método mais comum de avaliar o grau de exposição a este elemento. Em contrapartida, a quantificação de chumbo nos ossos permite avaliar a exposição cumulativa. Outros métodos para a avaliação da exposição é através da quantificação da concentração de chumbo na urina e no cabelo, no entanto estes métodos não apresentam um elevado grau de confiança pelo que são pouco utilizados.

3.5.3 Cobre

O cobre é um dos metais mais utilizados pelo ser humano devido às suas propriedades físico-químicas, tais como: uma alta condutividade térmica e elétrica, baixa corrosão, capacidade de liga e maleabilidade. Geralmente surge na natureza no seu estado elemental, mas também apresenta quatro estados oxidativos: CuO, Cu(I), Cu(II) e Cu(III).

O Departamento da Saúde e Serviços Humanos dos Estados Unidos (HSS) realizou um levantamento bibliográfico de forma a avaliar o risco para a saúde humana que advém da exposição ao cobre [53]. Foi determinado que a principal via de exposição é a ingestão de solo, água ou alimentos contaminados (72% dos casos) e que a duração de exposição, na maior parte dos casos, é caracterizada como aguda (40%), isto é, a exposição ocorre por curtos intervalos de tempo.

A toxicidade do cobre ainda não é totalmente conhecida, sendo que, atualmente, acredita-se que a toxicidade advém das reações de oxidação-redução que ocorrem quando existem grandes concentrações de cobre no organismo. Este fenómeno origina um conjunto de reações que leva à produção de espécies reativas de oxigénio prejudiciais à saúde humana [54]. Assim, da exposição a grandes concentrações de cobre, é possível as seguintes implicações [55]:

- **Doenças genéticas:** Doença de Wilson (resulta num mau funcionamento do fígado) e Doença de Menkes (resulta numa incapacidade do metabolismo do cobre);
- **Sistema cardiovascular:** anemia hemolítica (destruição de glóbulos vermelhos) e taquicardia;
- **Sistema respiratório:** dificuldades respiratórias;
- **Sistema digestivo:** hemorragia digestiva maciça e insuficiência hepática;
- **Sistema renal:** hematúria e insuficiência renal.

Com base na concentração de cobre no sangue, urina, cabelo e unhas é possível avaliar o grau de exposição.

3.5.4 Mercúrio

Na natureza, o mercúrio ocorre na forma sólida sob a forma mineral de sulfureto de mercúrio (HgS), ou mais comumente conhecido por cinábrio. Contudo, o mercúrio é um elemento químico extremamente raro na crosta terrestre. Assim, os elevados teores de mercúrio no solo e na água ocorrem geralmente por causas antrópicas, ao invés de causas naturais [50].

A deposição de mercúrio no solo ocorre, principalmente, de duas formas [56]:

- Deposição húmida: Hg(II)
- Deposição seca: Hg(0)

O processo mais comum é a deposição húmida sob a forma de Hg(II) devido à sua afinidade com compostos inorgânicos. Este processo limita substancialmente a mobilidade do mercúrio, porém facilita a sua absorção em componentes solúveis orgânicos.

Uma das principais fontes de contaminação do solo por mercúrio ocorre na indústria extrativa, mais concretamente na refinação de diversos metais. Após a moagem completa de um minério metálico, o mercúrio é adicionado para criar um produto denominado amálgama. A posterior queima da amálgama origina um concentrado metálico, libertando mercúrio para o ambiente [57].

Outra fonte de contaminação do solo por mercúrio advém da atividade industrial do setor químico, como por exemplo os processos de produção de cloro alcalino [58].

No dia-a-dia, o mercúrio pode ser encontrado em diversos equipamentos elétricos, baterias, tintas, cosméticos, entre outros.

A via de exposição mais comum no caso do mercúrio é a inalação, tanto para uma exposição aguda como crónica [59]. A via de exposição por ingestão é pouco significativa, visto que a taxa de absorção de mercúrio no sistema gastrointestinal é extremamente baixa. A taxa de absorção por contacto dérmico também é relativamente baixa.

Segundo o perfil toxicológico do mercúrio desenvolvido pela HSS [60], a exposição ao mercúrio atua sobre:

- **Sistema nervoso:** perda de capacidades sensoriais e motoras, défice cognitivo, alteração de humor;
- **Sistema renal:** lesão tubular e funções renais prejudicadas;
- **Sistema reprodutivo:** infertilidade;
- **Sistema cardiovascular:** aumento da pressão arterial;
- **Genética:** oxidação e danificação de moléculas de ADN;
- **Sistema imunitário:** perda de funções do sistema imunitário.

Apesar do risco cancerígeno para o mercúrio ainda não tenha sido devidamente caracterizado, pensa-se que este seja responsável por diversos tipos de cancro.

O biomarcador mais utilizado para avaliar a exposição ao mercúrio (elementar e Hg(II)) é a concentração total deste metal no plasma e na urina.

3.5.5 Zinco

O zinco é um elemento químico que está muito bem distribuído na crosta terrestre, embora esteja sempre associado a outros elementos, principalmente sob a forma de sulfuretos ou silicatos. O zinco também se encontra no ar, na água e nos alimentos.

As elevadas concentrações de zinco no solo são originadas principalmente devido à má prática de eliminação de resíduos na indústria metalúrgica e das cinzas de carvão das centrais termoelétricas [61]. Outra atividade que retém um grande peso na poluição dos solos em zinco é a utilização de fertilizantes na indústria agrícola.

Ao contrário de vários elementos químicos mencionados anteriormente, o zinco não afeta o ciclo de redução-oxidação celular, pelo que, durante muito tempo, foi considerado como não tóxico. No entanto, atualmente, sabe-se que grandes concentrações de Zn^{2+} provocam a morte de vários tipos de células, como por exemplo neurónios e glia [62].

Quanto às vias de exposição, segundo o perfil toxicológico desenvolvido pela HSS [61], o zinco é absorvido principalmente pelos pulmões (inalação) e pelo contacto com a pele (contacto dérmico), no entanto estas vias ainda não foram devidamente quantificadas. Assim, o zinco atua sobre:

- **Sistema gastrointestinal:** náuseas, irritação do estômago e intestinos, dor epigástrica e abdominal, vômitos, úlceras;
- **Sistema cardiovascular:** leucocitose (excesso de glóbulos brancos), diminuição do número de glóbulos vermelhos e hemoglobina, hipertensão;
- **Sistema respiratório:** broncoespasmos, inflamação orofaríngea e laríngea grave;
- **Sistema renal:** hematúria microscópica, insuficiência renal e albuminúria (presença de albumina na urina);
- **Sistema nervoso:** tonturas, dificuldade em escrever, ansiedade, depressão, sonolência, diminuição das capacidades motoras, coma.

No caso do zinco, a exposição é avaliada com base na concentração total presente no sangue.

3.5.6 Benzo(a)pireno

O benzo(a)pireno (BaP) é um composto químico pertencente ao grupo de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH). Os PAH são um grupo de contaminantes orgânicos formados pela combustão incompleta de combustíveis fósseis ou madeira [63].

Do ponto de vista químico, o BaP é um composto químico cristalino com uma densidade de 1.24 g/cm^3 . É constituído por átomos de carbono (20) e hidrogénio (12) sob a forma de cinco anéis de benzeno.

Visto que o grupo dos PAH têm origem na combustão incompleta de combustíveis e madeiras, existe um inúmero conjunto de fontes de contaminação do ambiente por estes compostos. Praticamente todas as atividades industriais são responsáveis pela libertação de PAH e, por consequência, de BaP para o ambiente, bem como a utilização de veículos de combustão, aquecimento dependente da queima de madeira, entre outras atividades. Porém, também existem causas naturais que levam à libertação de BaP no ambiente, como por exemplo fogos florestais e erupções vulcânicas.

Importante referir que a poluição do ambiente por BaP ocorre, de forma geral, pela libertação do contaminantes na forma gasosa que, posteriormente assenta no solo. No entanto,

por vezes este é libertado na sua forma líquida, apresentando uma maior mobilidade, o que facilita a sua infiltração no solo e na água subterrânea [64].

Apesar de existir mais de 100 PAH conhecidos, o maior foco de investigação cai sobre um grupo de apenas 17 PAH, onde o benzo(a)pireno está inserido. Tal acontece por dois motivos [65]: existe uma probabilidade acrescida de exposição a estes compostos, visto que são mais comuns e são suspeitos de serem mais prejudiciais e nocivos para a saúde humana do que os restantes PAH.

A principal fonte de exposição ao BaP dá-se pela inalação de gases de combustão de diversas fontes industriais. Contudo, a ingestão e contacto dérmico de solo contaminado, apesar de não apresentar uma taxa de exposição tão elevada, com grande frequência pode originar um elevado risco cancerígeno.

3.5.7 TPH C5-C16 – Queroseno

Os hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH) são um grupo composto por diversas substâncias químicas resultantes da mistura de compostos alifáticos e aromáticos, habitualmente designados por parafinas, naftenos ou aromáticos [66].

Desta forma, os TPH não se referem a uma contaminante em específico, mas a um conjunto de possíveis contaminantes. Todavia, no estudo realizado na área de estudo em 2019 foram realizadas análises laboratoriais de forma a identificar o TPH, tendo sido identificado o queroseno.

As cadeias de TPH variam entre 5 e 40 átomos de carbono (C5-C40). O queroseno é considerado um destilado médio do petróleo, cuja composição exata é determinada pelo processo de refinação. Em média o queroseno apresenta um número total de átomos de carbono a variar entre as cadeias C5-C16.

Atualmente, o queroseno apresenta um grande valor económico devido à sua facilidade de obtenção e à sua elevada procura no mercado, uma vez que apresenta uma grande gama de utilizações, nomeadamente: como solvente em tintas, agente de revestimento, lubrificante, pesticida, combustível para aviação, entre outros. A contaminação do solo por queroseno ocorre quando este é introduzido no ambiente através de derrames no armazenamento ou transporte, libertações não planeadas de resíduos industriais contendo queroseno ou como subproduto de atividades comerciais.

A exposição ao queroseno pode ocorrer de forma crónica ou aguda, por ingestão, inalação ou contacto dérmico. Normalmente, a contaminação de solo resulta numa taxa de exposição reduzida, no entanto quando o contacto com estes elementos é frequente origina-se uma situação de risco inaceitável [67], podendo causar os seguintes efeitos para a saúde humana:

- **Sistema imunitário:** supressão imunológica sistémica, perda de células imunes e redução da massa de órgãos do sistema imunológico;
- **Sistema nervoso:** sonolência, inquietação, convulsões e coma;
- **Sistema pulmonar:** hipoxemia, pneumonia, pneumotórax e fístula broncopleurálica;
- **Sistema renal:** insuficiência renal aguda, necrose tubular renal e nefropatia leve.

Para além dos efeitos anteriormente mencionados, o queroseno é considerado mutagénico, cancerígeno, teratogénico e genotóxico.

3.6 Valores de referência adotados

Os resultados obtidos nos ensaios laboratoriais são comparados com valores de referência estipulados no referencial normativa da Agência Portuguesa do Ambiente: *Guia Técnico – Valores de Referência para o Solo* [8]. Neste guia são apresentados valores de referência para os principais contaminantes presentes no solo, dependendo de um determinado conjunto de fatores, tais como: uso do solo (comercial/industrial ou urbano), espessura de solo, proximidade a locais ambientalmente sensíveis e a massas de água, tipo de remediação, utilização (ou não) de água subterrânea e a textura do solo (grosseira ou fina).

Para o caso de estudo em apreço foi selecionada a **Tabela E – Valores de referência para uma remediação não estratificada**. Foram selecionados os valores de referência para um uso comercial/industrial, sem utilização de água subterrânea e para uma granulometria grosseira. Apesar de se ter verificado que os materiais litológicos presentes na área de estudo apresentam uma granulometria fina, é necessário selecionar os VR para uma granulometria grosseira (com VR mais conservativos), uma vez que não foram realizados ensaios granulométricos. Os valores adotados apresentam-se na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Valores de referência para os contaminantes nos solos (mg/kg).

Análise	Valor de referência
Arsénio	18
Cádmio	1,9
Crómio	160
Cobre	230
Mercúrio	3,9
Chumbo	120
Níquel	270
Zinco	340
Naftaleno	9,6
Acenaftileno	0,15
Acenafteno	96
Fluoreno	62
Fenantreno	12
Antraceno	0,67
Fluoranteno	9,6
Pireno	96
Benzo(a)antraceno	0,96
Criseno	9,6
Benzo(b)fluoranteno	0,96
Benzo(k)fluoranteno	0,96
Benzo(a)pireno	0,3
Dibenzo(a,h) antraceno	0,1
Benzo(ghi)perileno	9,6
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,76

Análise	Valor de referência
Alcanos voláteis fração C5-C10	55
Fração C10-C16	230
Fração C16-C35	1.700
Fração C35-C40	3.300
Hidrocarbonetos totais C10-C40	-

3.7 Síntese da contaminação dos solos por níveis amostrados

Para o total das 662 amostras de solo recolhidas nos 94 pontos amostrados apenas 12,1% apresentaram concentração dos contaminantes (metais, PAH e TPH) acima dos valores de referência (VR) definidos.

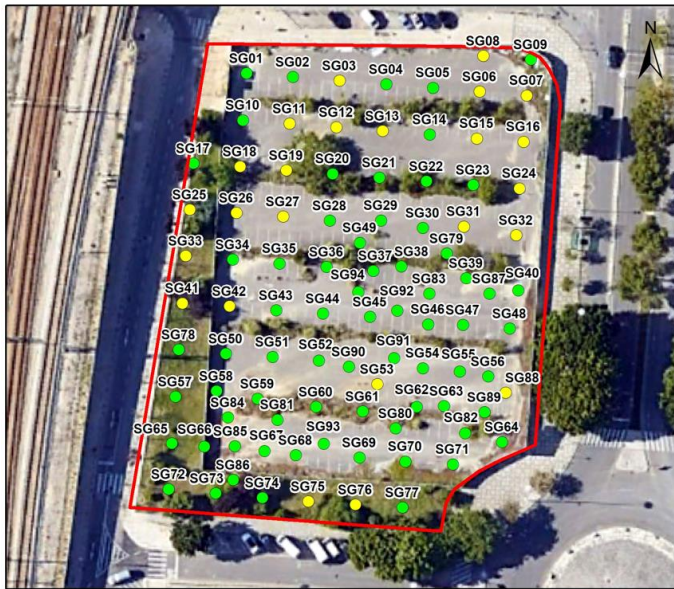
Concluiu-se que a contaminação por metais e PAH é pontual e está restrita aos níveis mais superficiais (B, C e D) de aterro, entre 1 metro e 4 m de profundidade. A contaminação por TPH é mais generalizada, tendo sido detetadas concentrações elevadas ao longo de vários níveis de amostragem (A, B, C, D, E, F, G, H, I e K), estando presente tanto em camadas de aterro como camadas naturais.

Verificou-se que os principais contaminantes presentes na área de estudo são os hidrocarbonetos totais de petróleo, mais especificamente as cadeias C5-C10 e C10-C16 e que os resultados obtidos são concordantes com os resultados obtidos no estudo anteriormente referido no *Item 3.1.6 - Estudos anteriores*.

Da

Figura 3.18 à

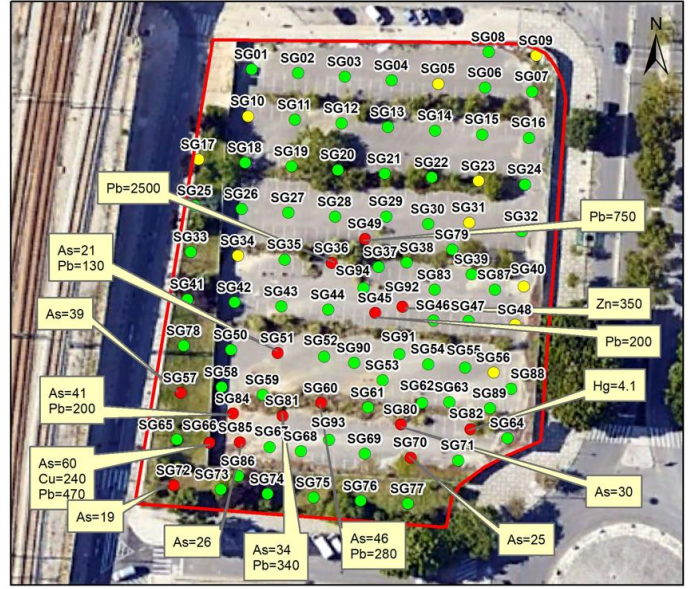
Figura 3.27 apresentam-se os resultados da avaliação da contaminação dos solos por níveis amostrados, para os contaminantes analisados (metais, PAH e TPH).



Metais - Nível A (mg/kg)

- Não analisado
- Teores inferiores aos valores de referência
- Área de estudo

0 10 20
Metros



Metais - Nível B (mg/kg)

- Não analisado
- Teores inferiores aos valores de referência
- Teores superiores aos valores de referência
- Área de estudo

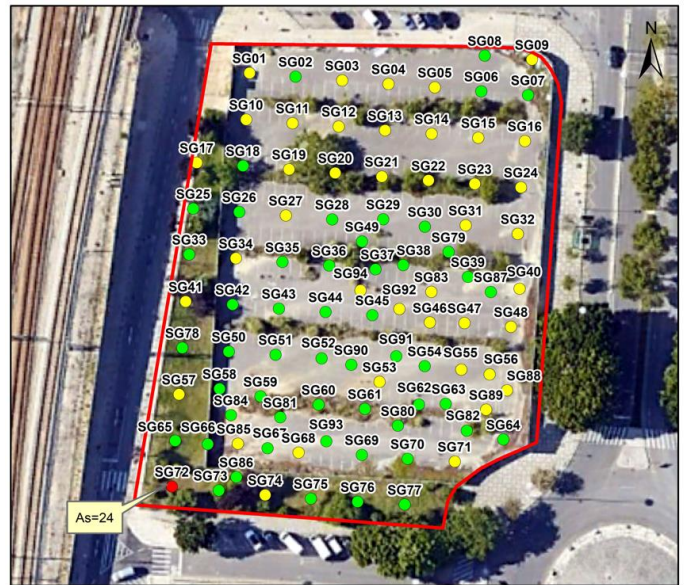
0 10 20
Metros



Metais - Nível C (mg/kg)

- Não analisado
- Teores inferiores aos valores de referência
- Teores superiores aos valores de referência
- Área de estudo

0 10 20
Metros



Metais - Nível D (mg/kg)

- Não analisado
- Teores inferiores aos valores de referência
- Teores superiores aos valores de referência
- Área de estudo

0 10 20
Metros

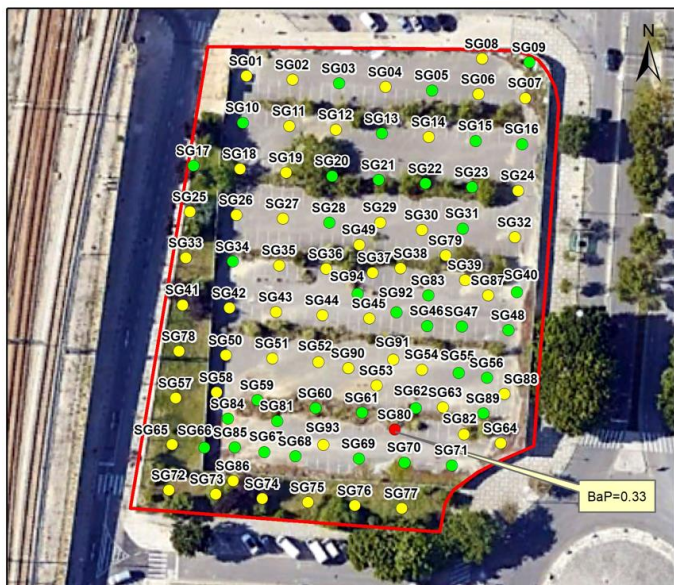
Figura 3.18 – Localização da concentração de metais nos solos para os níveis A, B, C e D.



Figura 3.19 – Localização da concentração de metais nos solos para o nível E.



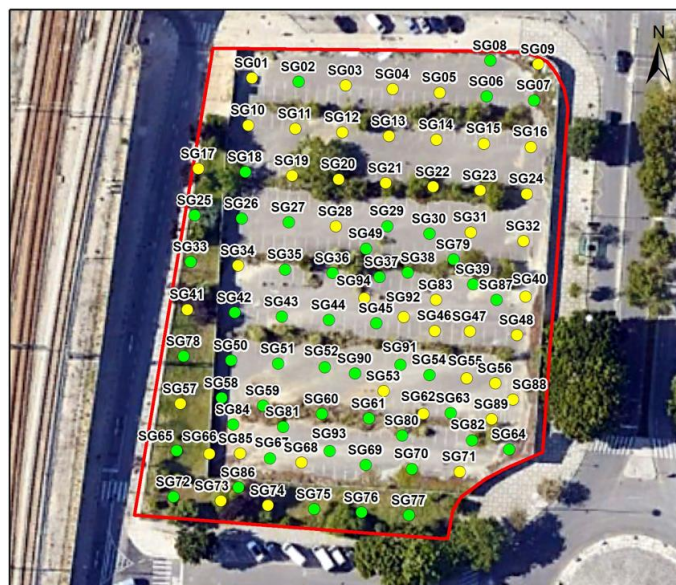
Figura 3.20 – Localização da concentração de PAH nos solos para os níveis A e B.



PAH - Nível C (mg/kg)

- Não analisado
- Teores inferiores aos valores de referência
- Teores superiores aos valores de referência
- ▭ Área de estudo

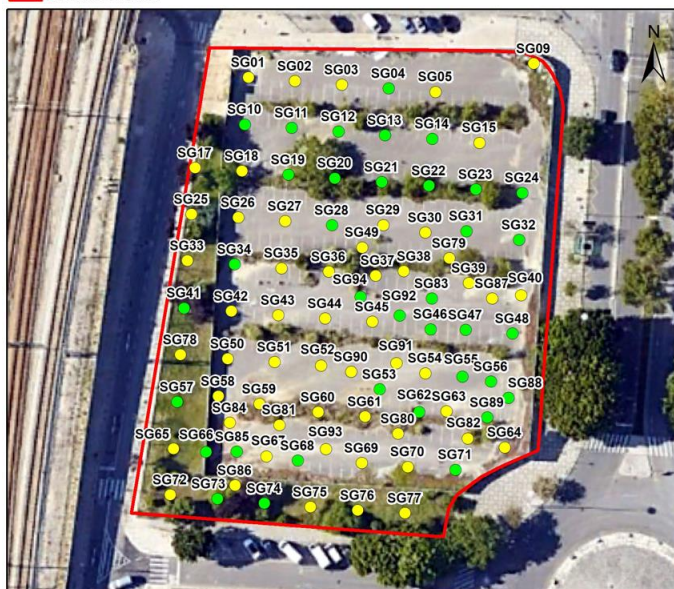
0 10 20 Metros



PAH - Nível D (mg/kg)

- Não analisado
- Teores inferiores aos valores de referência
- ▭ Área de estudo

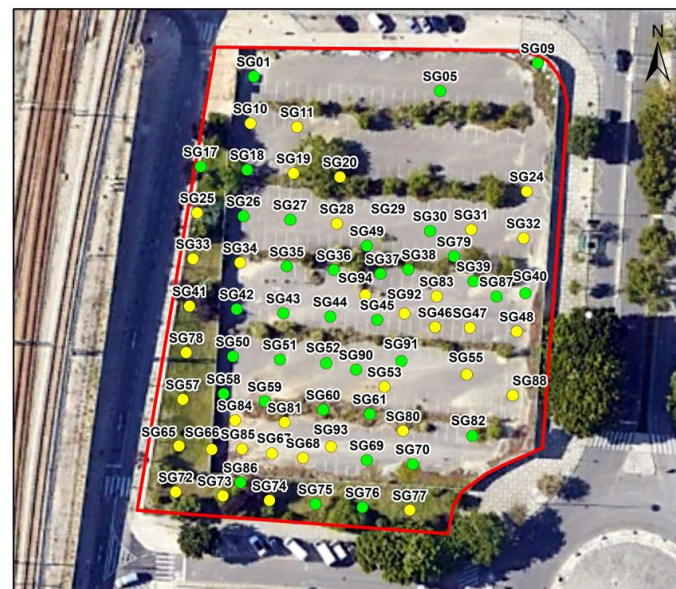
0 10 20 Metros



PAH - Nível E (mg/kg)

- Não analisado
- Teores inferiores aos valores de referência
- ▭ Área de estudo

0 10 20 Metros

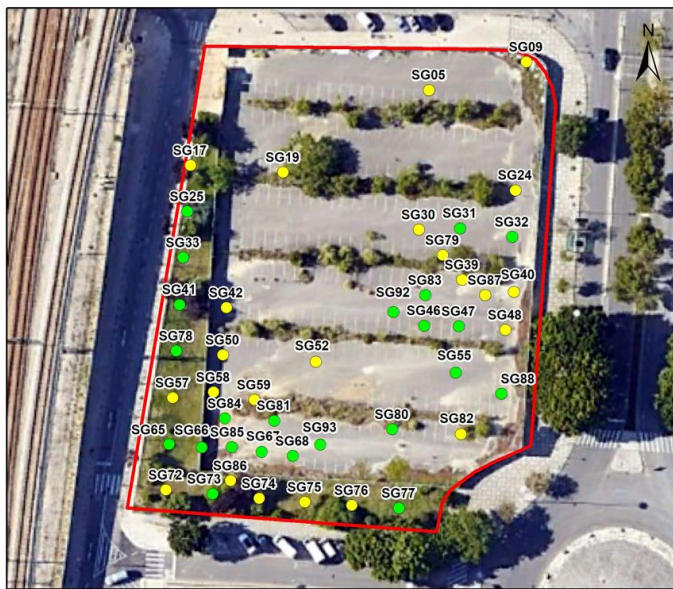


PAH - Nível F (mg/kg)

- Não analisado
- Teores inferiores aos valores de referência
- ▭ Área de estudo

0 10 20 Metros

Figura 3.21 – Localização da concentração de PAH nos solos para os níveis C, D, E e F.



PAH - Nivel G (mg/kg)

- Não analisado
- Teores inferiores aos valores de referência
- Área de estudo

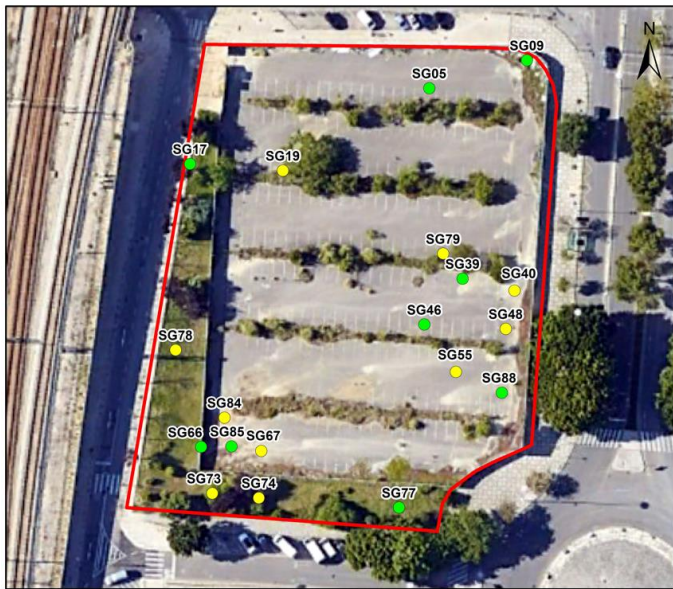
0 10 20
Metros



PAH - Nivel H (mg/kg)

- Não analisado
- Teores inferiores aos valores de referência
- Área de estudo

0 10 20
Metros



PAH - Nivel I (mg/kg)

- Não analisado
- Teores inferiores aos valores de referência
- Área de estudo

0 10 20
Metros



PAH - Nivel J (mg/kg)

- Não analisado
- Teores inferiores aos valores de referência
- Área de estudo

0 10 20
Metros

Figura 3.22 – Localização da concentração de PAH nos solos para os níveis G, H, I e J.



PAH - Nível K (mg/kg)
 ● Não analisado
 ● Teores inferiores aos valores de referência
 □ Área de estudo

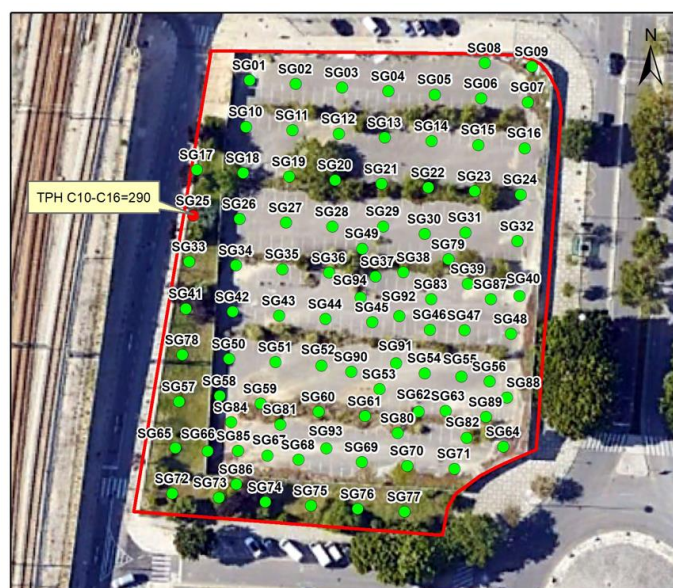
0 10 20 Metros



PAH - Nível L (mg/kg)
 ● Não analisado
 ● Teores inferiores aos valores de referência
 □ Área de estudo

0 10 20 Metros

Figura 3.23 – Localização da concentração de PAH nos solos para os níveis K e L.



TPH - Nível A (mg/kg)
 ● Teores inferiores aos valores de referência
 ● Teores superiores aos valores de referência para TPH C10-C16
 □ Área de estudo

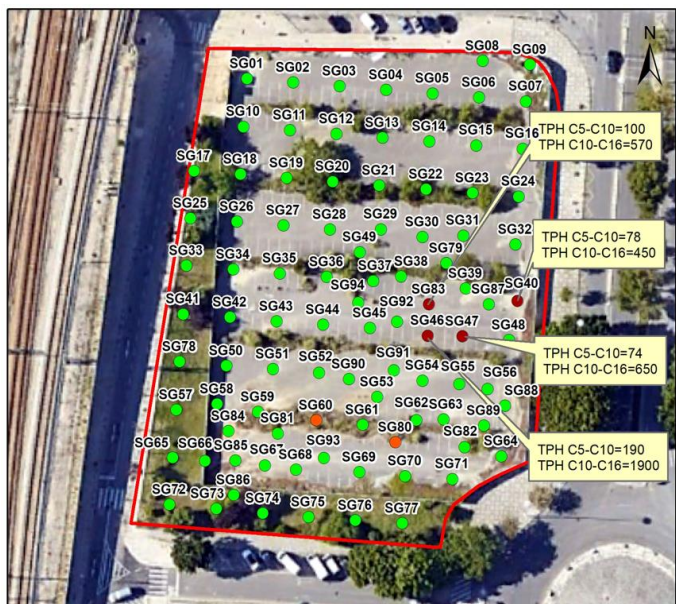
0 10 20 Metros



TPH - Nível B (mg/kg)
 ● Não foi analisado TPH C5-C10
 ● Teores inferiores aos valores de referência
 ● Teores superiores aos valores de referência para TPH C10-C16
 ● Teores superiores aos valores de referência para TPH C5-C16
 □ Área de estudo

0 10 20 Metros

Figura 3.24 – Localização da concentração de TPH nos solos para os níveis A e B.

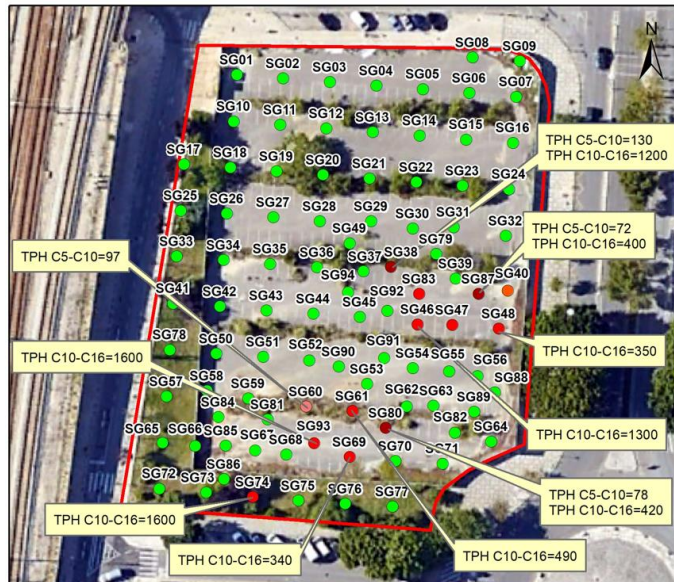


TPH - Nível C (mg/kg)

- Não foi analisado TPH C5-C10
- Teores inferiores aos valores de referência
- Teores superiores aos valores de referência para TPH C5-C16

0 10 20 Metros

□ Área de estudo



TPH - Nível D (mg/kg)

- Não foi analisado TPH C5-C10
- Teores inferiores aos valores de referência
- Teores superiores aos valores de referência para TPH C5-C10
- Teores superiores aos valores de referência para TPH C10-C16
- Teores superiores aos valores de referência para TPH C5-C16

0 10 20 Metros

□ Área de estudo



TPH - Nível E (mg/kg)

- Não foi analisado TPH C5-C10
- Teores inferiores aos valores de referência
- Teores superiores aos valores de referência para TPH C10-C16
- Teores superiores aos valores de referência para TPH C5-C16

0 10 20 Metros

□ Área de estudo



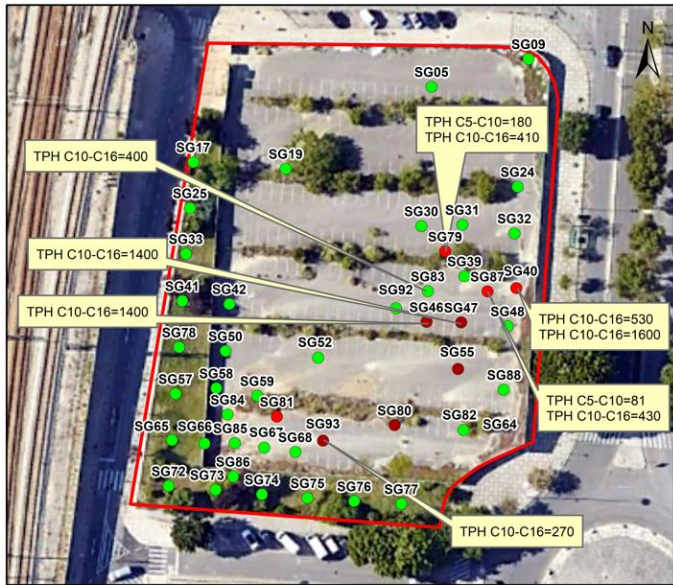
TPH - Nível F (mg/kg)

- Não foi analisado TPH C5-C10
- Teores inferiores aos valores de referência
- Teores superiores aos valores de referência para TPH C5-C10
- Teores superiores aos valores de referência para TPH C10-C16
- Teores inferiores aos superiores de referência para TPH C5-C16

0 10 20 Metros

□ Área de estudo

Figura 3.25 – Localização da concentração de TPH nos solos para os níveis C, D, E e F.



TPH - Nível G (mg/kg)

- Teores inferiores aos valores de referência
- Teores superiores aos valores de referência para TPH C5-C10
- Teores inferiores aos valores de referência para TPH C10-C16
- Teores inferiores aos valores de referência para TPH C5-C16

0 10 20 Metros

Área de estudo



TPH - Nível H (mg/kg)

- Teores inferiores aos valores de referência
- Teores superiores aos valores de referência para TPH C10-C16
- Teores superiores aos valores de referência para TPH C5-C16

0 10 20 Metros

Área de estudo



TPH - Nível I (mg/kg)

- Teores inferiores aos valores de referência
- Teores superiores aos valores de referência para TPH C5-C16

0 10 20 Metros

Área de estudo



TPH - Nível J (mg/kg)

- Teores inferiores aos valores de referência

0 10 20 Metros

Área de estudo

Figura 3.26 – Localização da concentração de TPH nos solos para os níveis G, H, I e J.



TPH - Nível K (mg/kg)
 ● Teores inferiores aos valores de referência
 ● Teores superiores aos valores de referência para TPH C10-C16
 □ Área de estudo

0 10 20 Metros



TPH - Nível L (mg/kg)
 ● Teores inferiores aos valores de referência
 □ Área de estudo

0 10 20 Metros



TPH - Nível M (mg/kg)
 ● Teores superiores aos valores de referência
 □ Área de estudo

0 10 20 Metros

Figura 3.27 – Localização da concentração de TPH nos solos para os níveis K, L e M.

3.7.1 Descrição sumária do comportamento dos contaminantes

O estudo estatístico tem como principal objetivo sintetizar as características dos contaminantes de interesse, bem como compreender possíveis fenómenos responsáveis pela variabilidade espacial dos mesmos e contemplou a análise univariada, bivariada e multivariada dos dados. O estudo foi realizado com recurso à aplicação informática Andad, v.02 [68].

É importante mencionar que este estudo inclui um conjunto de variáveis categóricas e variáveis quantitativas. As variáveis categóricas são representadas pelas diversas litologias encontradas nas sondagens, enquanto as variáveis quantitativas são representadas pelas concentrações dos contaminantes identificados na área de estudo, obtidas pelas determinações analíticas.

Para tal, como dados de partida, foram utilizadas as descrições litológicas das sondagens realizadas em campo e os resultados obtidos a partir dos ensaios laboratoriais.

Importa referir que, previamente à análise estatística, procedeu-se à seleção e simplificação dos dados das sondagens. Para o caso de teores abaixo do limite de quantificação, foi adotado um valor igual a metade desse limite, de forma a limitar o enviesamento dos resultados.

5.4.2.1 Análise univariada

Como referido, para a análise estatística foram utilizadas rotinas pré-programadas em código **R**. Relativamente à análise univariada, são apresentados na

Tabela 3.5 os estatísticos básicos calculados¹ para as variáveis quantitativas.

Tabela 3.5 – Estatísticos básicos das variáveis quantitativas.

Elementos químicos	N.º de amostras	VR (mg/kg)	Média	Variância	Desvio padrão	Mínimo	1º quartil	Mediana	3º quartil
As	406	18	7,38	34,8	5,9	0,5	4,5	6,8	8,9
Pb	406	120	26,5	18054,7	134,37	5	5	5	13,25
Cu	406	230	10,99	390	19,75	0,5	3,8	5,5	9,23
Hg	406	3,9	0,09	0,07	0,26	0,03	0,03	0,03	0,03
Zn	406	340	10	53,72	7,33	1,3	6,2	9,7	12
BaP	325	0,3	0,02	0,003	0,05	0,005	0,005	0,005	0,005
TPH C5-C10	305	55	33,62	7235,16	85,06	15	15	15	15
TPH C10-C16	662	230	94,56	106878,87	326,92	2,5	2,5	2,5	5,2

Pela leitura da tabela anterior, conclui-se que, para a totalidade dos contaminantes, a média é inferior aos respetivos valores de referência. No entanto, observa-se um desvio padrão superior ao valor de referência para as variáveis Chumbo, TPH C5-C10 e TPH C10-C16.

¹ Faz-se notar que, para manter a confidencialidade dos dados, não são apresentados os valores máximos de concentração das variáveis

Outro aspecto importante a mencionar é que, para todos os contaminantes avaliados, os valores mínimos, 1º quartil, mediana e 3º quartil são muito semelhantes ou iguais. Isso sugere que a distribuição da contaminação é influenciada principalmente por valores extremos.

Em relação às variáveis categóricas, no

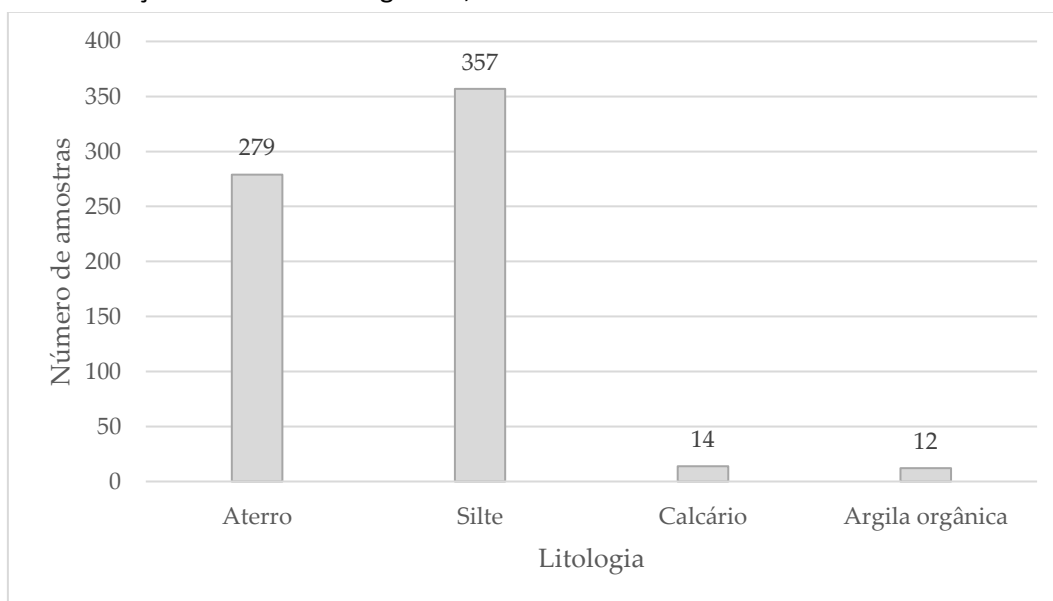


Gráfico 3.6 é apresentado um histograma que relaciona o número de amostras por unidade litológica. De um total de 662 amostras, 279 (42%) foram recolhidas na camada de aterro, 358 (54,08%) na camada siltosa, 14 (2,12%) na camada de calcário e 12 (1,8%) na camada de argila orgânica. É importante ressaltar que o número de amostras para as litologias calcário e argila orgânica é limitado, o que torna qualquer análise relativa a essas litologias pouco representativa.

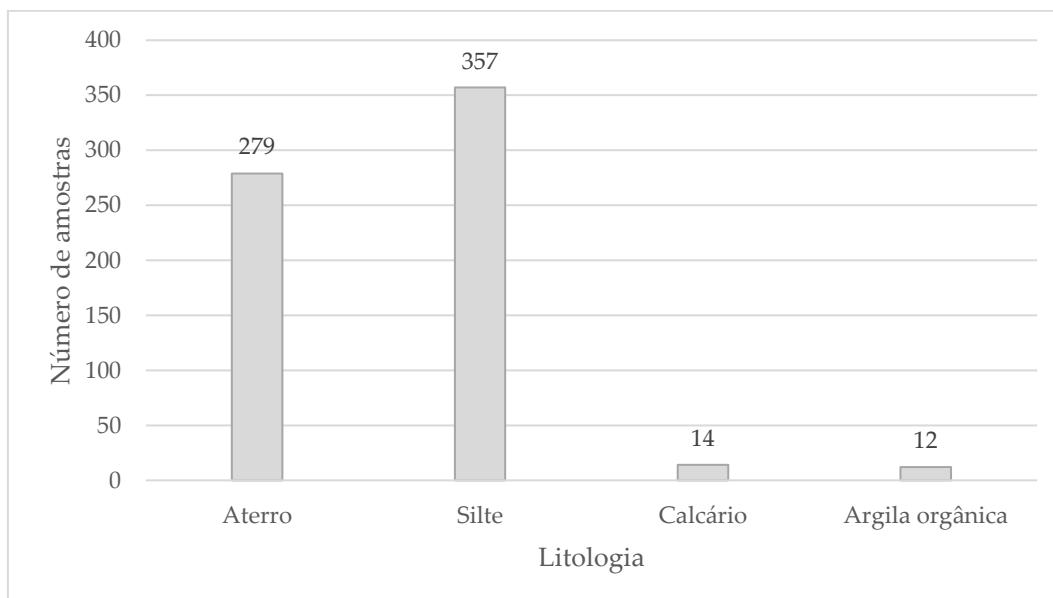


Gráfico 3.6 – Número de amostras por unidade litológica.

5.4.2.2 Análise bivariada

Uma análise bivariada dos dados compreende um conjunto de ferramentas que visam entender a relação entre pares de variáveis. No contexto deste estudo, essa análise consiste em identificar a relação entre as concentrações de contaminantes e as diferentes litologias. Para tal, da Figura 3.28 à Figura 3.35 são apresentados diagramas de "caixa de bigodes" (*box-plots*) dos contaminantes agrupados pelo tipo litológico.

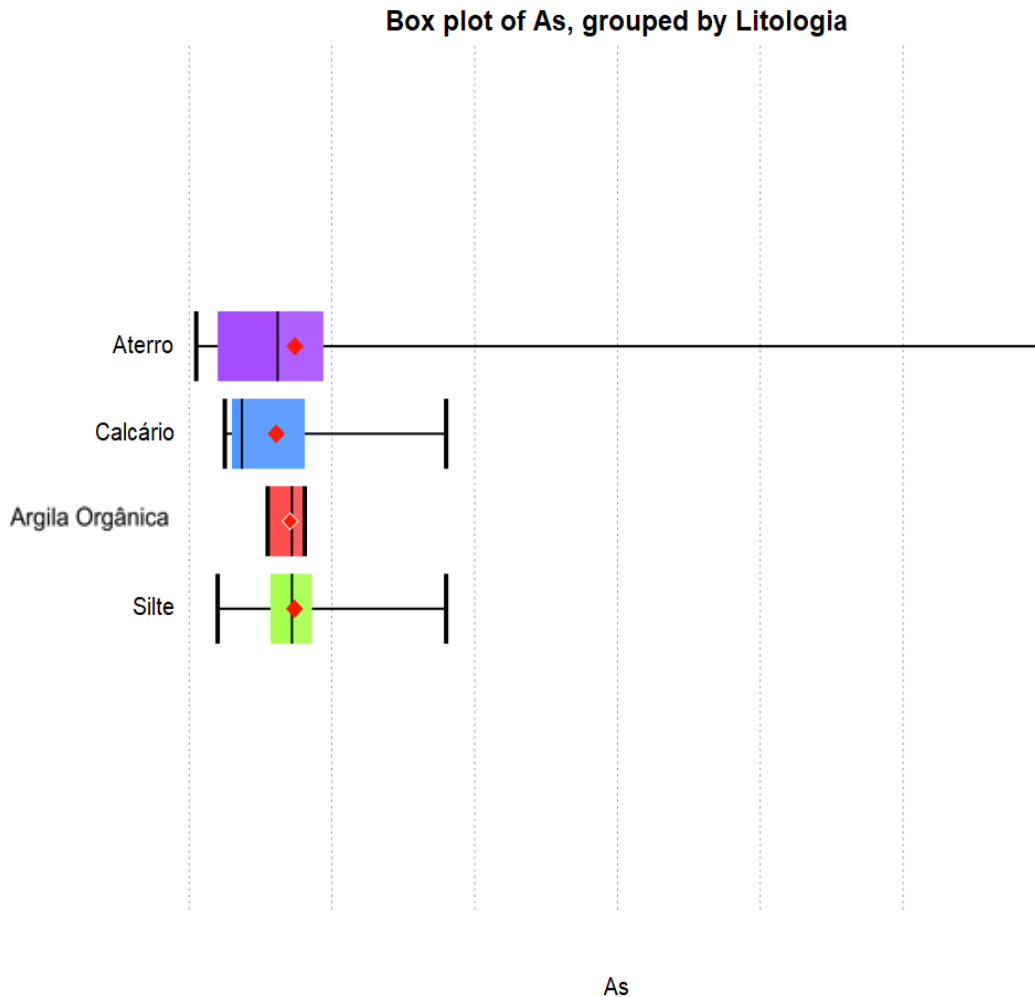


Figura 3.28 – *Box-plots* do arsênio agrupados pelo tipo litológico (mg/kg).

Da avaliação dos *box-plots* do arsênio (Figura 3.28), é possível observar uma assimetria positiva mais acentuada na camada de aterro. Tal fenômeno ocorre devido à presença de valores anômalos que, para a camada de aterro, alcança um teor cerca de três vezes superior ao valor de referência. Por sua vez, a camada de argila orgânica apresenta uma variabilidade baixa, onde os valores mínimos e máximos são iguais ao quantil 25 e quantil 75, respetivamente.

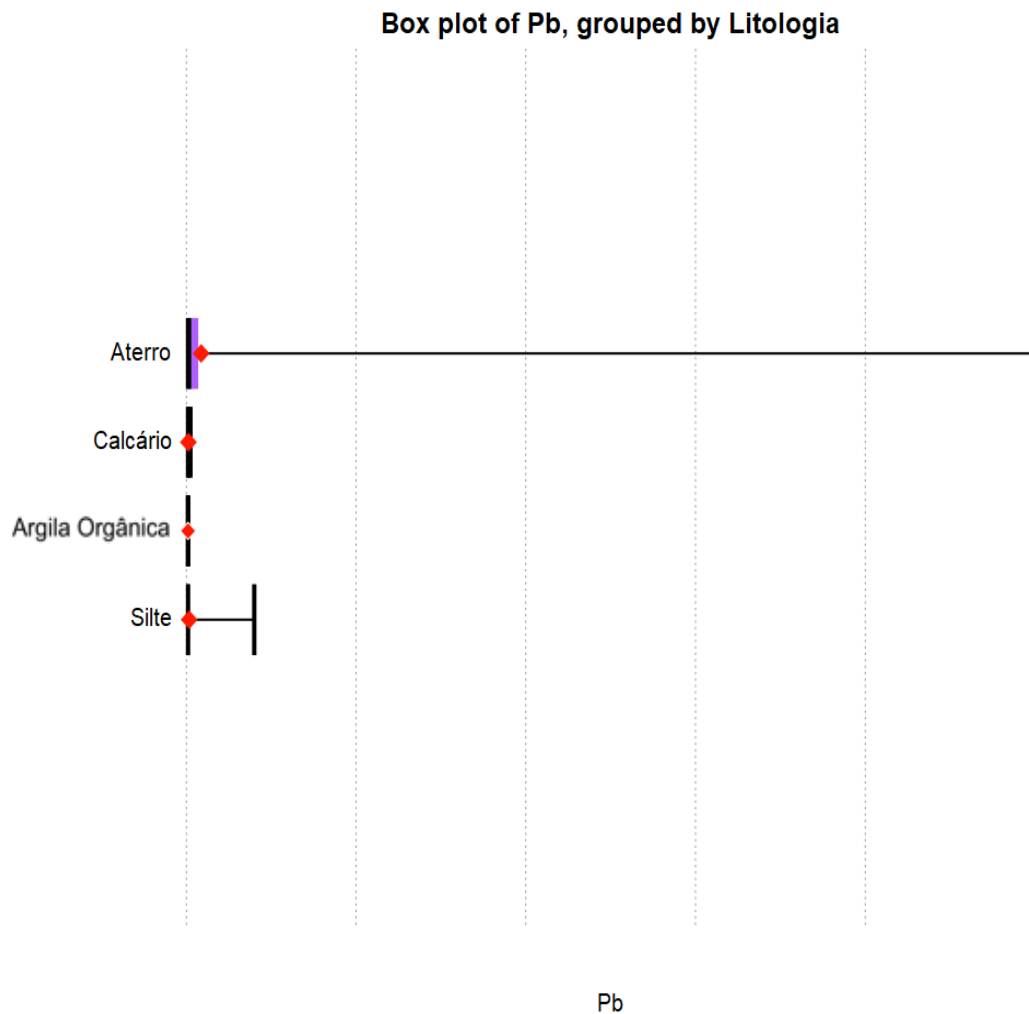


Figura 3.29 – *Box-plots* do chumbo agrupados pelo tipo litológico (mg/kg).

No caso do chumbo (Figura 3.29), verifica-se uma grande variabilidade na camada de aterro, seguindo uma distribuição assimétrica positiva, com um valor médio de 43,46 mg/kg e um valor máximo cerca de 20 vezes superior ao valor de referência. Para as restantes litologias, o chumbo apresenta uma baixa variabilidade, com a existência de um valor anómalo na camada siltosa. Na camada de calcário e argila orgânica o valor máximo, médio e mínimo é semelhante ou igual ao quantil 25 e quantil 75, o que se traduz numa variabilidade muito reduzida.

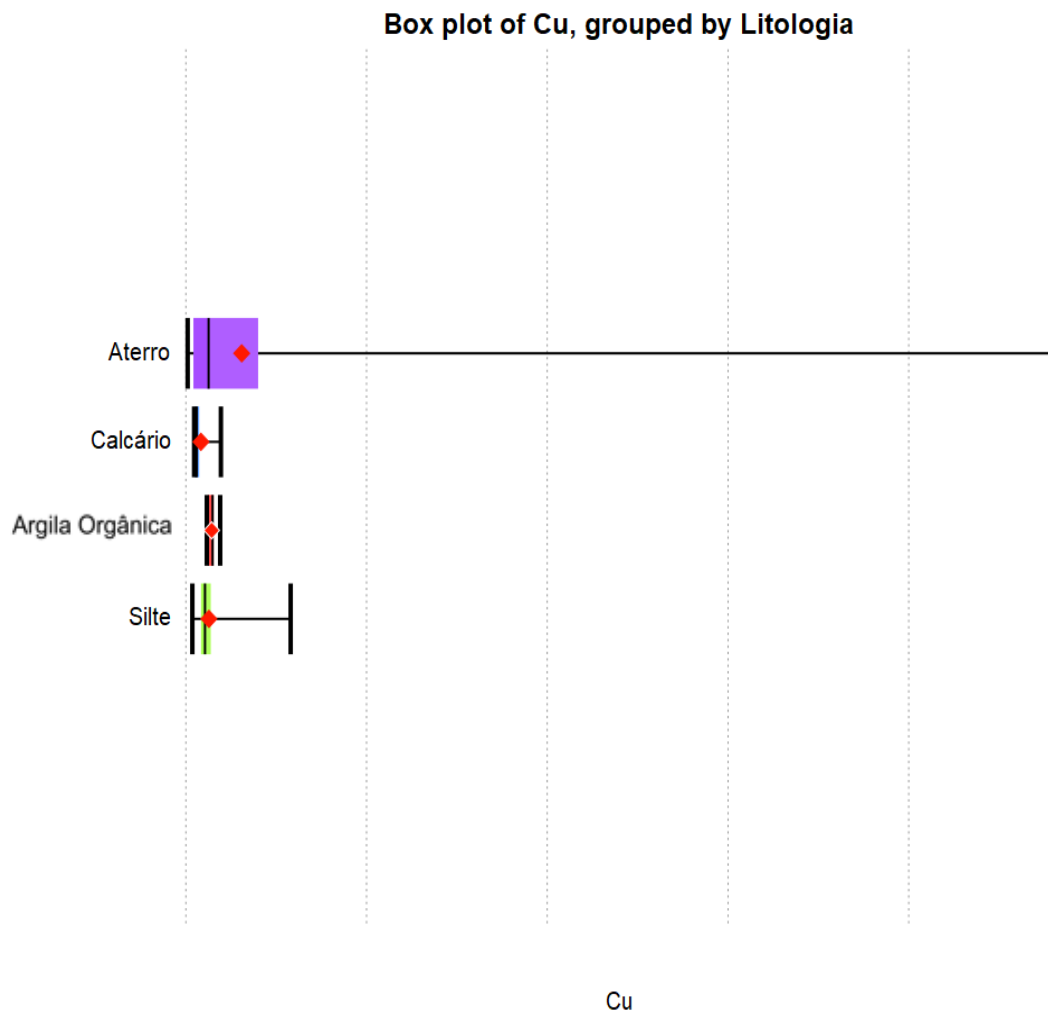


Figura 3.30 – *Box-plots* do cobre agrupados pelo tipo litológico (mg/kg).

Na Figura 3.30 observa-se uma distribuição assimétrica positiva para as quatro litologias, com uma elevada variabilidade para os teores de cobre na camada de aterro, com um valor máximo ligeiramente superior ao valor de referência. As restantes litologias apresentam uma variabilidade menor para os teores de cobre, com valores médios relativamente semelhantes. De modo geral, com a exceção do valor anómalo na camada de aterro, a área de estudo apresenta teores de cobre relativamente baixos.

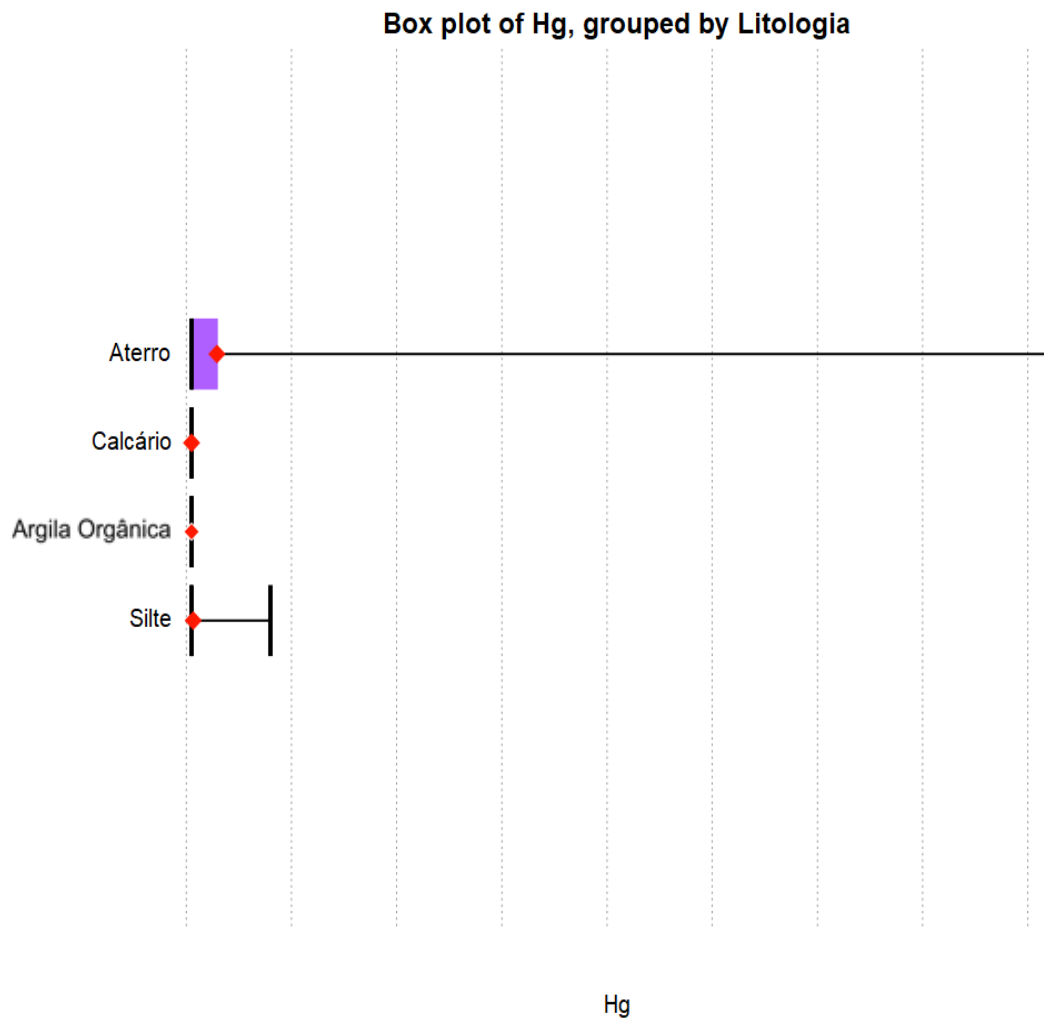


Figura 3.31 – *Box-plots* do mercúrio agrupados pelo tipo litológico (mg/kg).

Para o mercúrio (Figura 3.31), observa-se uma assimetria positiva nas camadas de aterro e de silte. Na camada de aterro, a assimetria é definida por um valor anómalo ligeiramente acima do valor de referência. Na camada siltosa identificou-se, embora menor que na camada de aterro, um valor anómalo correspondente a um teor de 0,4 mg/kg. Na camada de calcário e de argila orgânica foi identificado um valor máximo, médio e mínimo semelhantes.

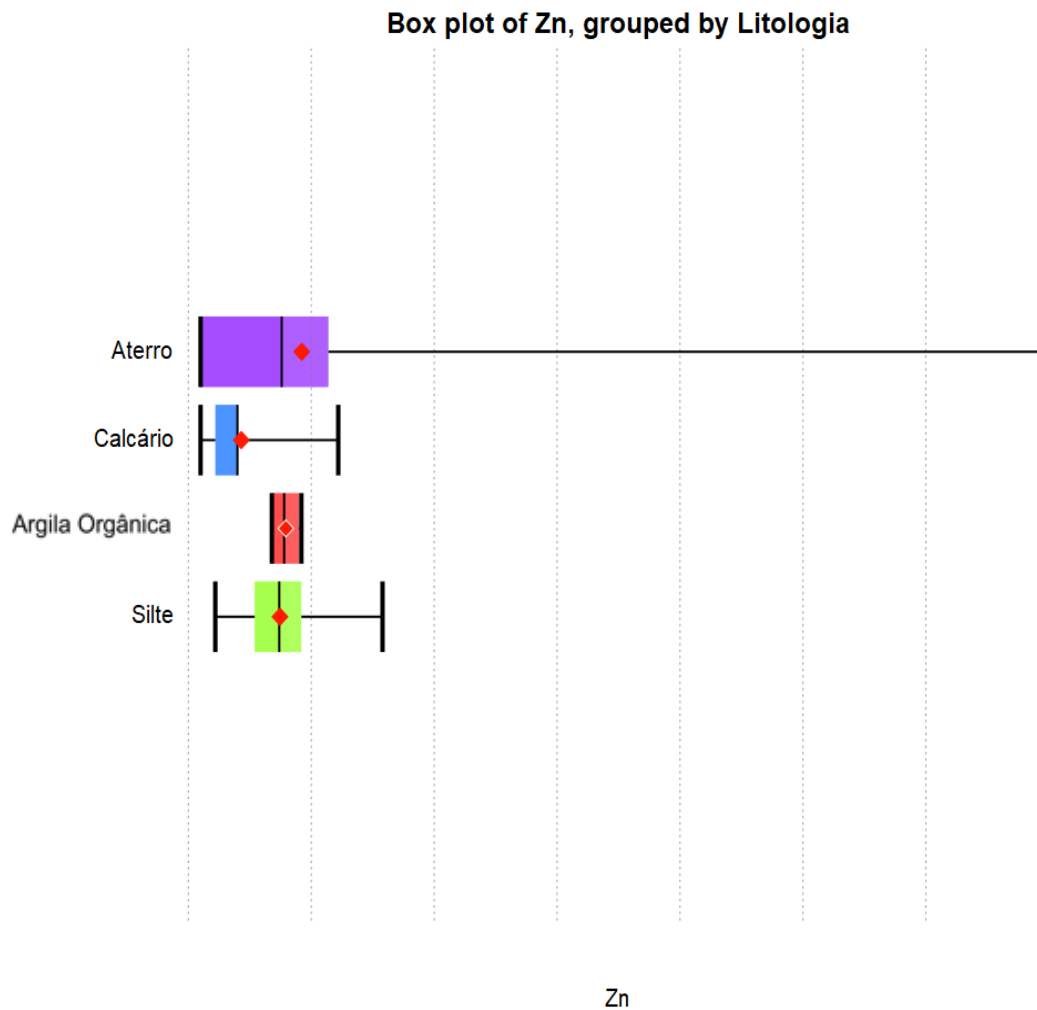


Figura 3.32 – *Box-plots* do zinco agrupados pelo tipo litológico (mg/kg).

Na Figura 3.32 são apresentados os *box-plots* do zinco, sendo possível identificar uma assimetria positiva na camada de calcário e, mais acentuadamente, para a camada de aterro. Quanto às camadas de argila orgânica e silte, a distribuição aparenta ser simétricas. É possível identificar um valor anómalo na camada de aterro, ligeiramente superior ao valor de referência. De forma geral, as concentrações de zinco são relativamente baixas na área de estudo. A camada de argila orgânica é caracterizada por uma variabilidade baixa dos teores de zinco, com o valor máximo e mínimo iguais ao percentil 25 e percentil 75, respetivamente.

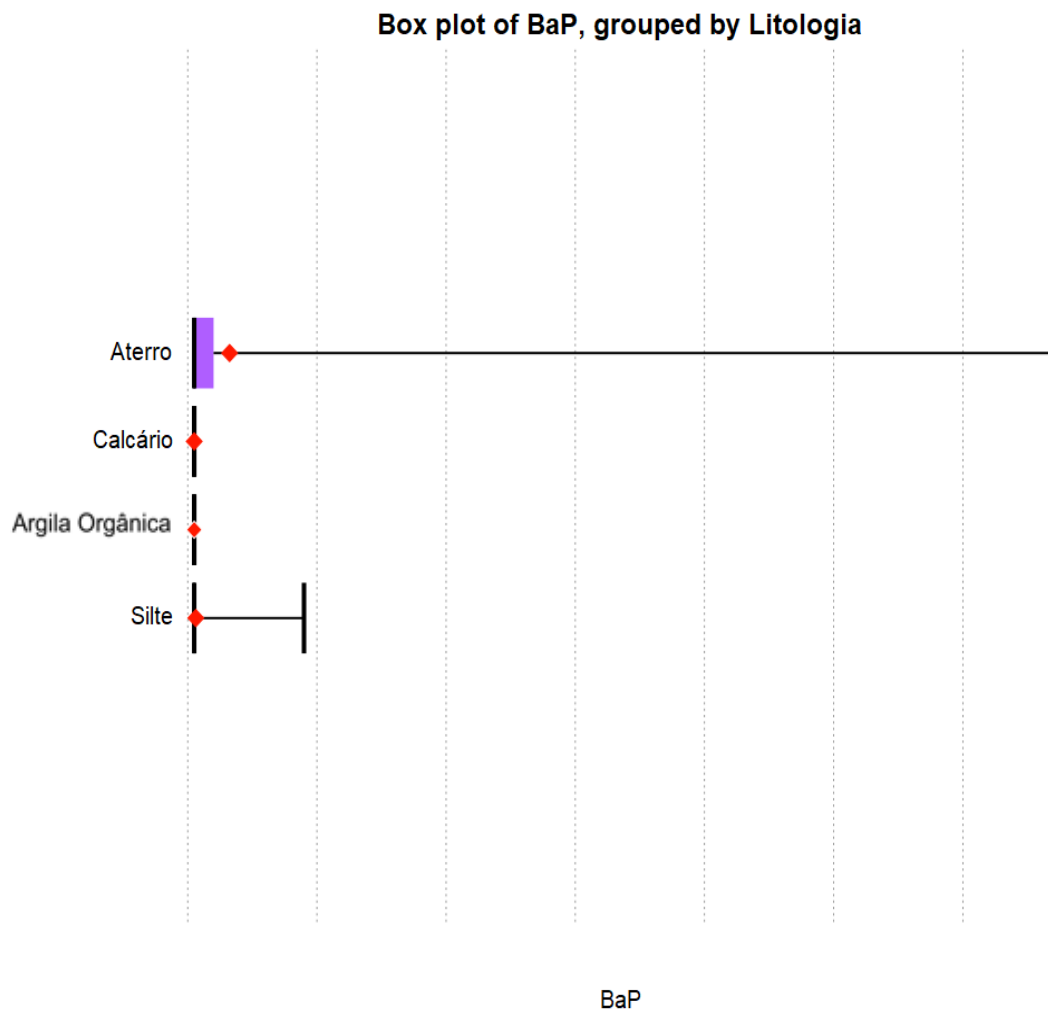


Figura 3.33 – *Box-plots* do benzo(a)pireno agrupados pelo tipo litológico (mg/kg).

Para o benzo(a)pireno, os *box-plots* são semelhantes aos apresentados para o chumbo, onde é possível observar uma assimetria positiva para a camada de aterro e silte, definida pela presença de valores anômalos que, para o caso da camada de aterro, alcança um teor máximo aproximadamente 2 vezes superior ao valor de referência. Para as restantes litologias, o benzo(a)pireno apresenta uma variabilidade baixa, com teores sempre inferiores ao valor de referência. Na camada de calcário e argila orgânica o valor máximo, médio e mínimo é semelhante ou igual ao quantil 25 e quantil 75.

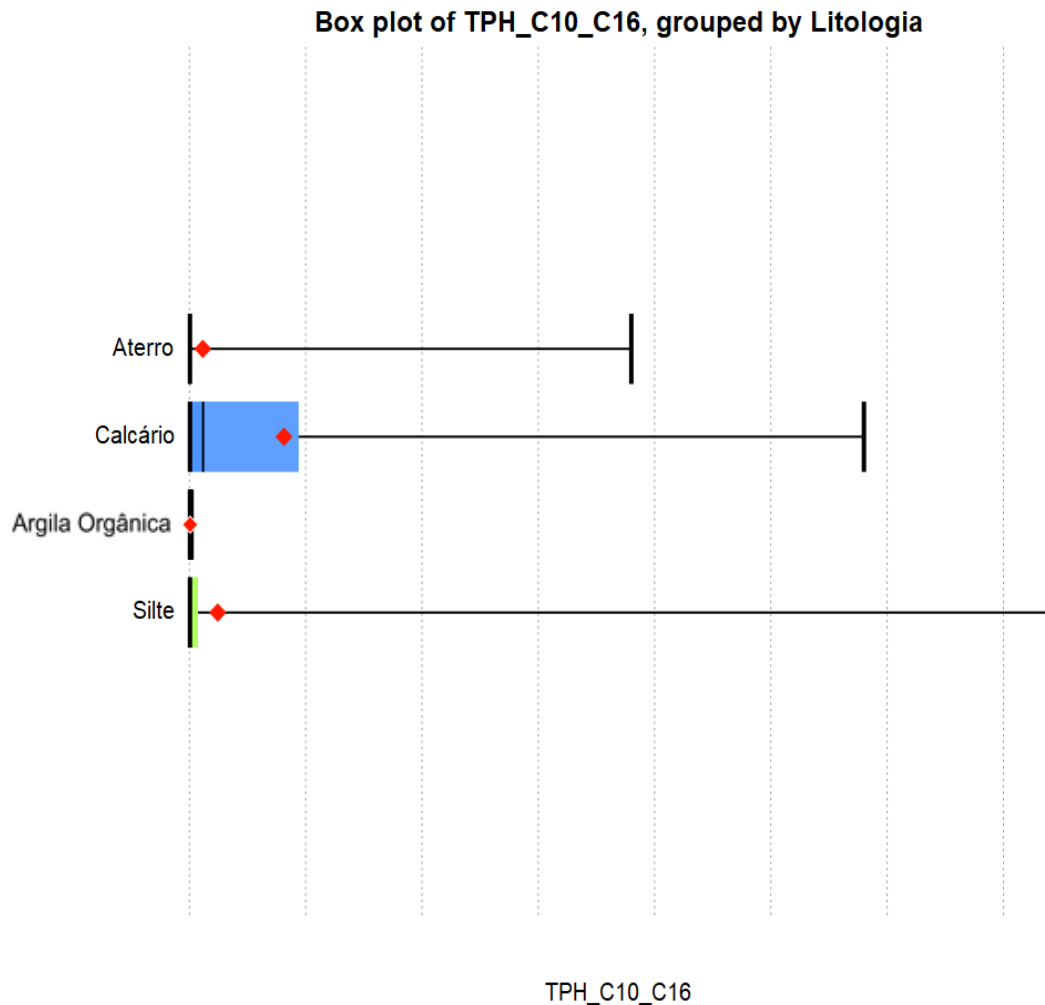


Figura 3.34 – *Box-plot* do TPH C5-C10 agrupados pelo tipo litológico (mg/kg).

Os *box-plots* para os teores de TPH C5-C10, ilustrados na Figura 3.34, apresentam uma assimetria positiva, com teores anómalos nas camadas de aterro, calcário e silte. Numa primeira vista, observa-se que os teores mínimos são semelhantes ao quantil 25 e quantil 75, com exceção da camada de calcário. Tal fenómeno pode ser explicado pela porosidade do calcário que compõe esta litologia, sendo um aspeto benéfico para a mobilidade de produtos químicos à base de hidrocarbonetos. Salienta-se que a camada de argila orgânica apresenta uma baixa variabilidade, com teores praticamente nulos, possivelmente devido ao carácter impermeável das argilas. Todavia, observa-se teores superiores ao limite de referência na camada de aterro, calcário e silte.

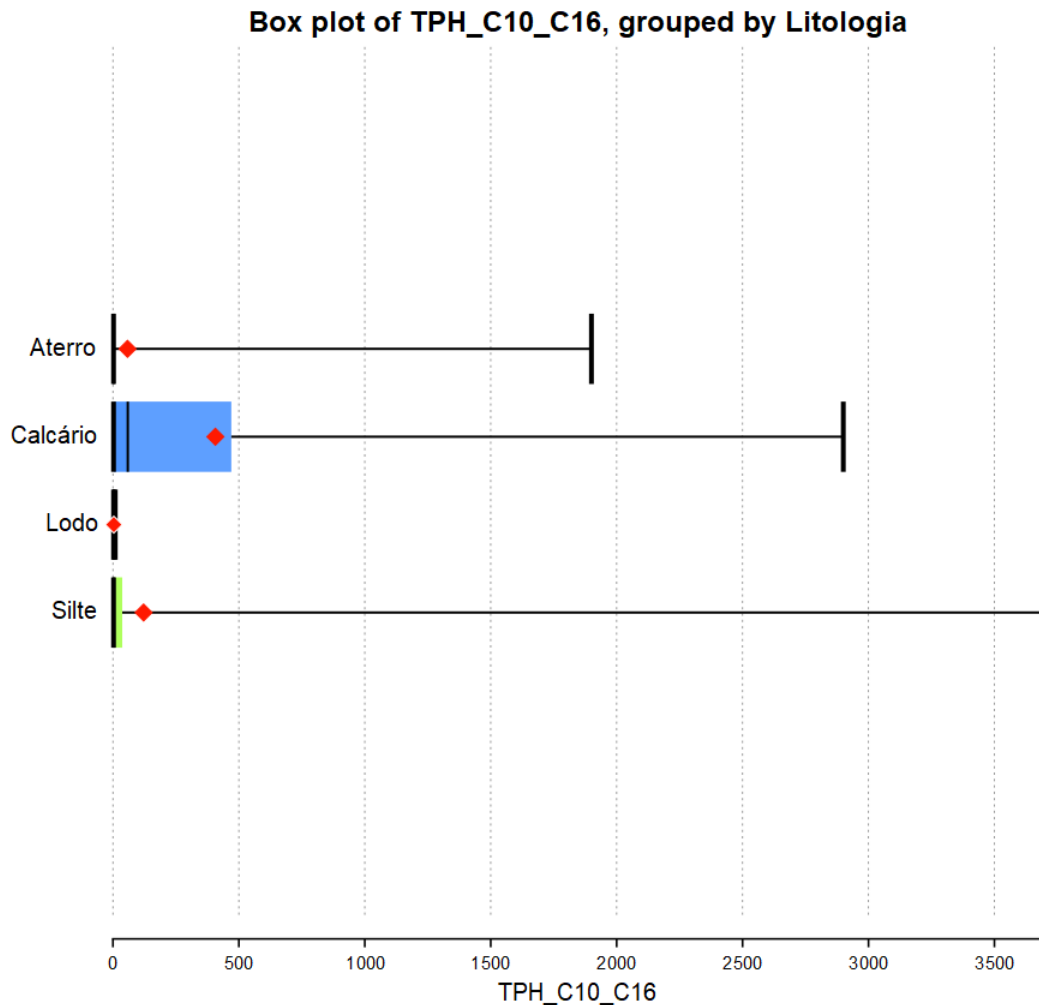


Figura 3.35 – *Box-plots* do TPH C10-C16 agrupados pelo tipo litológico (mg/kg).

Observa-se uma assimetria positiva nas camadas de aterro, calcário e silte para os TPH C10-C16 (Figura 3.35), semelhante ao caso anterior. A camada de calcário apresenta um valor mínimo distinto do quantil 25 e quantil 75, reforçando a ideia de que a porosidade desta camada pode servir como meio de transporte para os TPH. Para todas as litologias foram identificados teores superiores aos valores de referência, com exceção da argila orgânica. No entanto, contrariamente às cadeias C5-C10, o teor mais elevado foi encontrado na camada siltosa, cerca de 16 vezes superior ao valor de referência.

Em resumo, da análise dos *box-plots*, conclui-se que, de forma geral, os níveis de PAH e metais são relativamente baixos na área de estudo, com poucas situações em que os valores de referência foram ultrapassados. No que diz respeito aos TPH, há um número considerável de amostras que ultrapassam os valores de referência, porém, em relação a uma população de 662 amostras, o número de excedências é pouco significativo.

Conclui-se também que para o caso dos TPH C5-C10, TPH C10-C16 e chumbo, observam-se situações de excedência em relação aos VR.

A camada de argila orgânica foi a única em que não se verificaram teores superiores aos valores de referência. Tal fenômeno pode ser explicado pela característica impermeável deste

tipo de material, no entanto não foram recolhidas amostras suficientes para validar este ponto de vista.

É importante destacar que a distribuição dos teores dos 8 contaminantes é amplamente influenciada por valores anómalos, o que é esperado num estudo de avaliação da contaminação que se baseia na interpretação de valores extremos.

Em seguida, para a avaliação da correlação entre as variáveis quantitativas, foi construída uma matriz de correlação onde são apresentados os coeficientes de *Spearman* (ρ) e *Pearson* (r_R), para a totalidade das 662 amostras.

Onde n corresponde ao número de amostras e d à diferença entre os postos das variáveis de cada observação.

Na Tabela 3.6 é apresentada a matriz de correlação com os valores do coeficiente de *Spearman* (metade superior) e *Pearson* (metade inferior).

Tabela 3.6 – Matriz de correlação.

	As	Pb	Cu	Hg	Zn	TPH C5-C10	TPH C10-C16	BaP
As	1.00	0.46	0.56	0.29	0.72	0.03	0.12	0.24
Pb	0.16	1.00	0.72	0.76	0.60	-0.08	-0.06	0.61
Cu	0.54	0.20	1.00	0.63	0.74	-0.03	0.05	0.51
Hg	0.44	0.15	0.35	1.00	0.46	-0.09	-0.02	0.77
Zn	0.59	0.19	0.54	0.35	1.00	-0.04	0.05	0.46
TPH C5-C10	0.35	0.06	0.10	0.27	0.02	1.00	0.72	-0.13
TPH C10-C16	0.07	-0.02	-0.04	0.01	-0.05	0.62	1.00	-0.01
BaP	0.41	0.18	0.54	0.45	0.49	-0.05	-0.04	1.00

Em suma, em relação ao coeficiente de *Pearson* não se observa qualquer tipo de correlação entre as 8 variáveis. Em termos do coeficiente de *Spearman*, observa-se uma boa correlação positiva (superior a 0,7) para as seguintes variáveis:

- Chumbo com o cobre e mercúrio;
- Zinco com o arsénio e cobre;
- TPH C10-C16 com TPH C5-C10;
- Benzo(a)pireno com mercúrio.

No entanto, quando o coeficiente de *Spearman* é superior ao coeficiente de *Pearson*, pode indicar que existe uma boa relação de grandeza entre as variáveis, ainda que não seja linear. Alternativamente, isso pode ser devido à presença de valores anómalos que afetam a correlação positiva entre as variáveis.

5.4.2.3 Análise multivariada

De modo a entender a relação entre conjuntos de variáveis foi realizada uma Análise em Componentes Principais (ACP) para os 8 contaminantes.

Na Tabela 3.7 são apresentados os eixos fatoriais criados para esta análise. Conclui-se que o conjunto de dados é explicado através dos eixos F1, F2, F3 e F4, uma vez que estes representam, de forma cumulativa, um grau de explicação de 79,15% da variabilidade da informação contida na tabela de dados.

Tabela 3.7 – Grau de explicação dos eixos para a ACP.

Eixos fatoriais	Valor Próprio	% Explicação	% Explicação cumulativa
F1	3,02	37,73	37,73
F2	1,67	20,92	58,65
F3	0,92	11,53	70,18
F4	0,72	8,96	79,15
F5	0,62	7,76	86,91
F6	0,47	5,84	92,75
F7	0,35	4,37	97,11

Na Figura 3.36, Figura 3.37 e Figura 3.38 é feita uma representação gráfica da ACP. Da leitura dos gráficos conclui-se que:

- Verifica-se que o zinco, cobre, arsénio, mercúrio e benzo(a)pireno são bem representados pelo eixo F1 (localizados na parte positiva do eixo F1) e estão frequentemente associados. Quer isto dizer que quando os valores de uma destas variáveis são elevados, os valores das restantes variáveis tendem a aumentar também;
- Verifica-se a ocorrência de uma relação entre as concentrações de TPH C5-C10 e TPH C10-C16, bem representados na parte negativa do eixo F2;
- O chumbo poderá ocorrer associado aos teores de TPH. No entanto, é pouco provável que tal aconteça uma vez que esta relação é apenas observável para os eixos F1 e F4 que apresentam uma percentagem de explicação total de 46,69%;
- Regra geral, o chumbo e o mercúrio apresentam um comportamento mais "independente" em comparação com os restantes contaminantes.

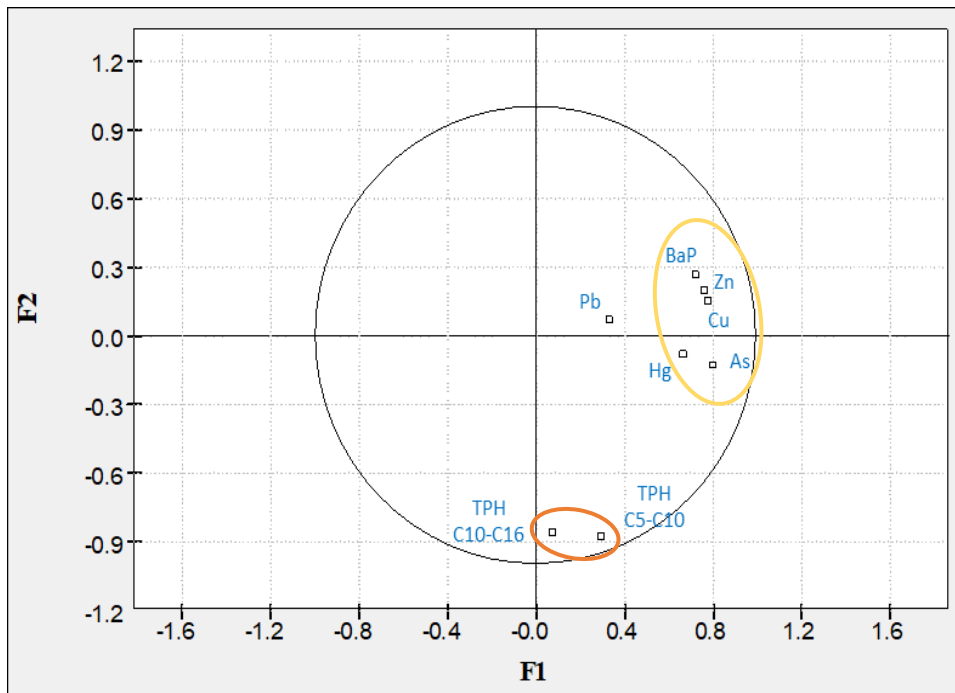


Figura 3.36 – Representação gráfica da ACP para os eixos fatoriais F1 e F2.

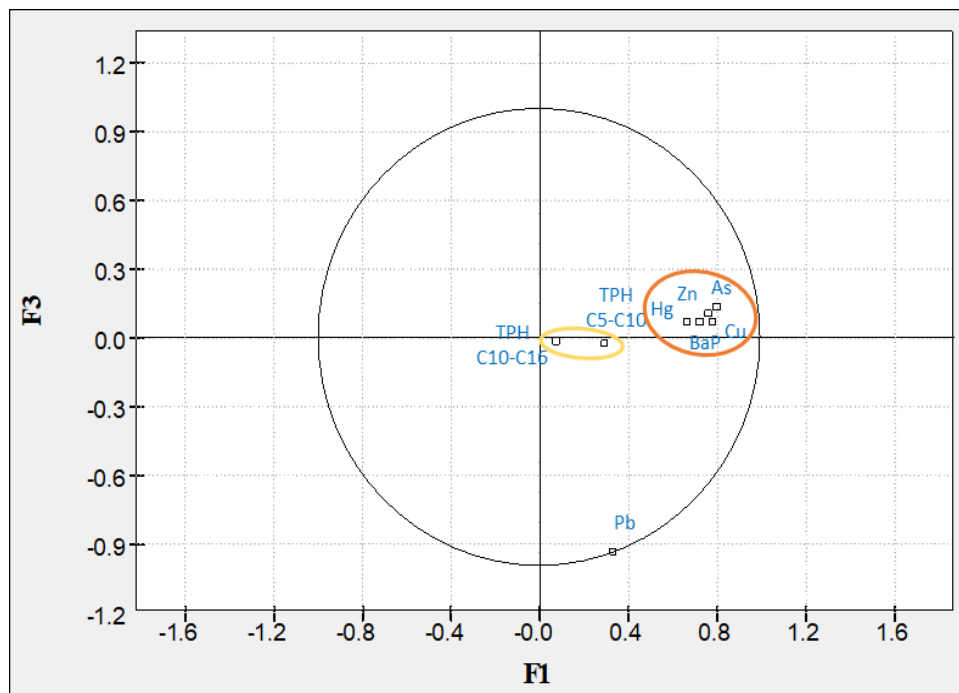


Figura 3.37 – Representação gráfica da ACP para os eixos fatoriais F1 e F3.

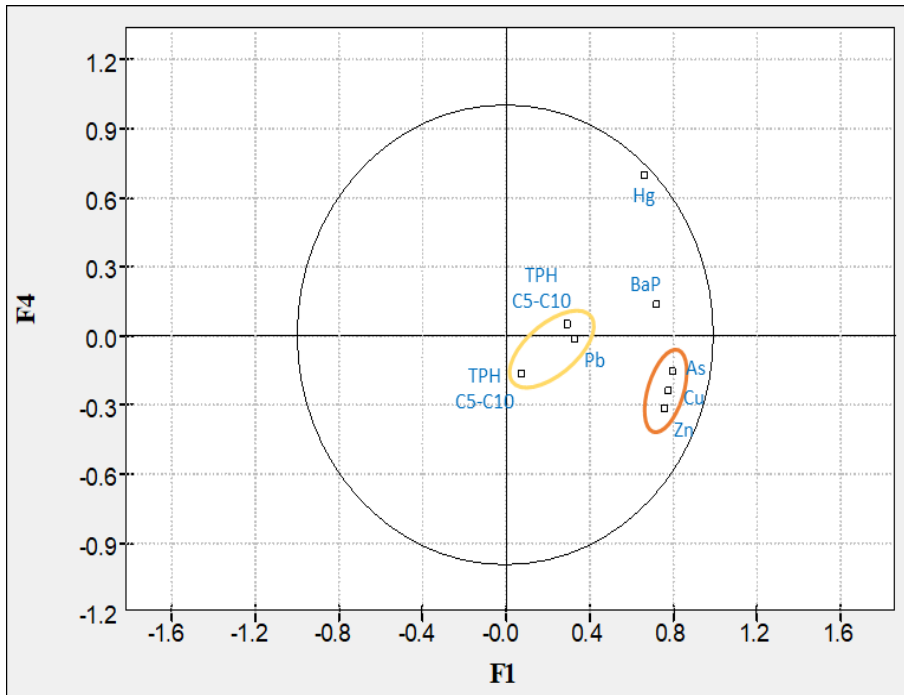


Figura 3.38 – Representação gráfica da ACP para os eixos fatoriais F1 e F4.

4 Modelo 3D da contaminação

A construção de um modelo tridimensional de contaminação tem como objetivo realizar o zoneamento da área de estudo e estimar o volume de solos contaminados, possibilitando a visualização da distribuição da mancha de contaminação.

O modelo tridimensional do terreno foi realizado com o *softwar* de modelação 3D *Leapfrog Geo da Seequent* [69], com base em informação dos *Logs* das sondagens realizadas.

Este modelo permitiu o zonamento e estimativa de um volume total de cerca de 10.690m³ solos contaminados, (ou seja, apenas cerca de 10% dos solos no local), e o planeamento das medidas de gestão do risco a adotar, nomeadamente a escavação e valorização e/ou deposição em aterro para destino final, consoante as características de perigosidade dos mesmos.

De forma simplificada a construção do modelo considerou as seguintes 4 etapas:

1. Importação dos dados de partida (*logs* de sondagens e topografia);
2. Criação do modelo geológico através da estimação de superfícies;
3. Estimação e zonamento da concentração dos contaminantes;
4. Validação do modelo 3D.

Em seguida apresentam-se os passos realizados para a construção do modelo tridimensional da contaminação.

4.1 Dados de partida para o modelo

Para a construção do modelo do modelo geomorfológico da área de estudo foram utilizados os dados de registo das 94 sondagens executadas. Considerando que foi aplicada uma malha de amostragem sistemática regular, pode-se inferir que os pontos foram distribuídos de forma uniforme pelo terreno, o que resulta numa limitação significativa do enviesamento dos resultados.

Assim, o primeiro passo para a construção do modelo digital do terreno consistiu na sintetização e simplificação do conjunto de dados obtidos durante os trabalhos de investigação. Tal tarefa resultou na construção de 3 tabelas:

1. *Collar*: esta tabela apresenta informação sobre as coordenadas espaciais de cada sondagem (x, y e z) no sistema de coordenadas ETRS89, bem como a respetiva profundidade máxima alcançada;
2. *Survey*: sintetiza a informação relativa à geometria das sondagens, mais especificamente o mergulho e o azimute;
3. *Litologia*: esta tabela apresenta toda a informação relativa à geologia e a localização das amostras com teores superiores aos valores de referência.

Com a importação dos dados de partida no *software Leapfrog Geo* obteve-se uma representação tridimensional da variação da litologia nas sondagens, ilustrada na Figura 4.1. Na Figura 4.2 é apresentada a localização das amostras com teores superiores aos VR.

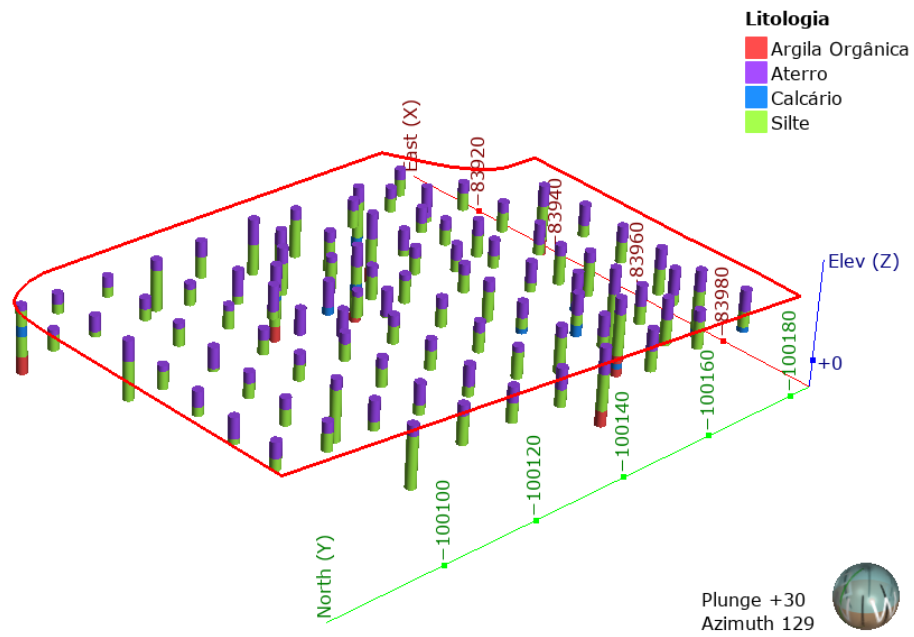


Figura 4.1 – Distribuição das unidades litológicas ao longo das sondagens.

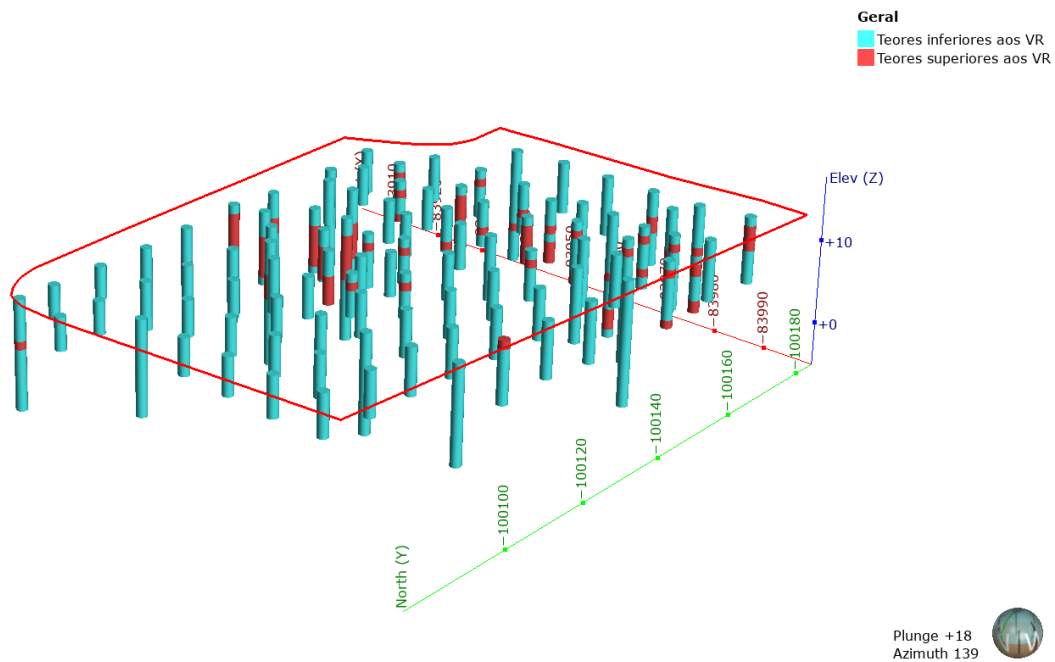


Figura 4.2 – Amostras com teores superiores aos VR.

4.2 Modelo geológico

Para a modelação das superfícies geológicas, o *software Leapfrog* recorre a um tipo de modelação implícita a partir do algoritmo de interpolação *FastRBF*, um algoritmo matemático desenvolvido a partir de funções de base radial. Desta forma, o *FastRBF* utiliza dados e parâmetros geológico para estimar uma série de variáveis, sejam elas categóricas, como por exemplo a litologia, ou quantitativas, como por exemplo teores de elementos químicos [69].

Dito isto, a construção do modelo geológico iniciou-se com a modelação da superfície topográfica, que servirá como limite superior ao modelo geológico. Para tal, foram utilizadas as cotas de cada sondagem como *input*. Na Figura 4.3 é possível observar a superfície topográfica construída para a área de estudo, sem sobrelevação, com a indicação das curvas de nível com um espaçamento de 0.5m.

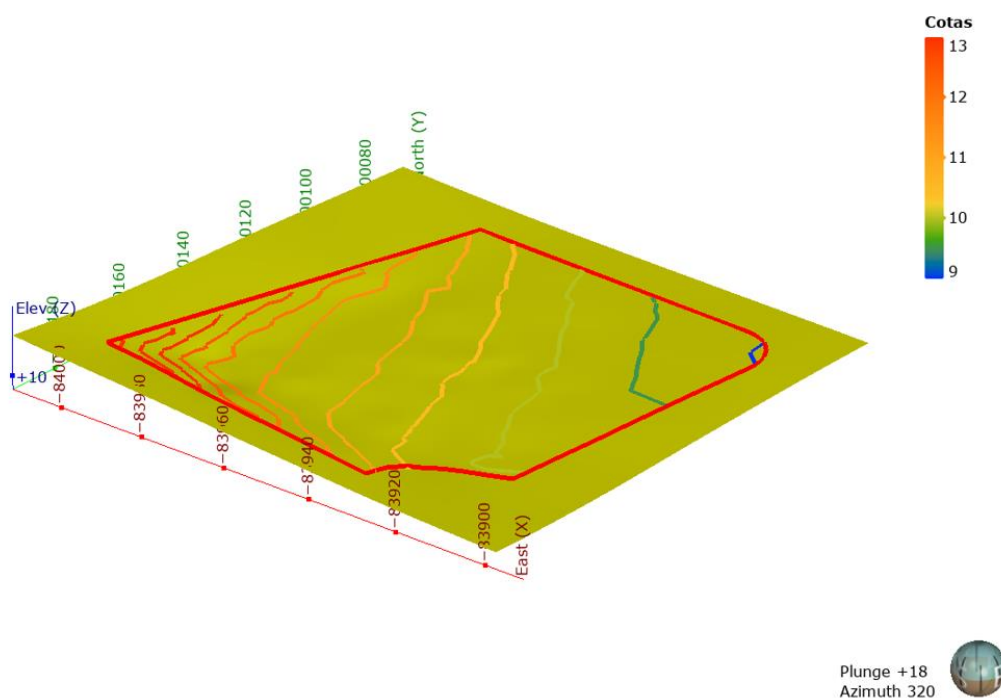


Figura 4.3 – Modelação da superfície topográfica.

Em seguida, foram definidas três superfícies geológicas para dividir o modelo em quatro camadas/volumes: Aterro, Silte, Calcário e Argila orgânica. Essas superfícies ajudam a identificar e caracterizar as diferentes camadas do subsolo de forma mais precisa. Na Figura 4.4 são ilustradas as superfícies geológicas que foram construídas.

Na Figura 4.5 é apresentado o modelo geológico construído, enquanto da Figura 4.6 à Figura 4.9 é apresentado em detalhe o resultado da modelação individual de cada camada.

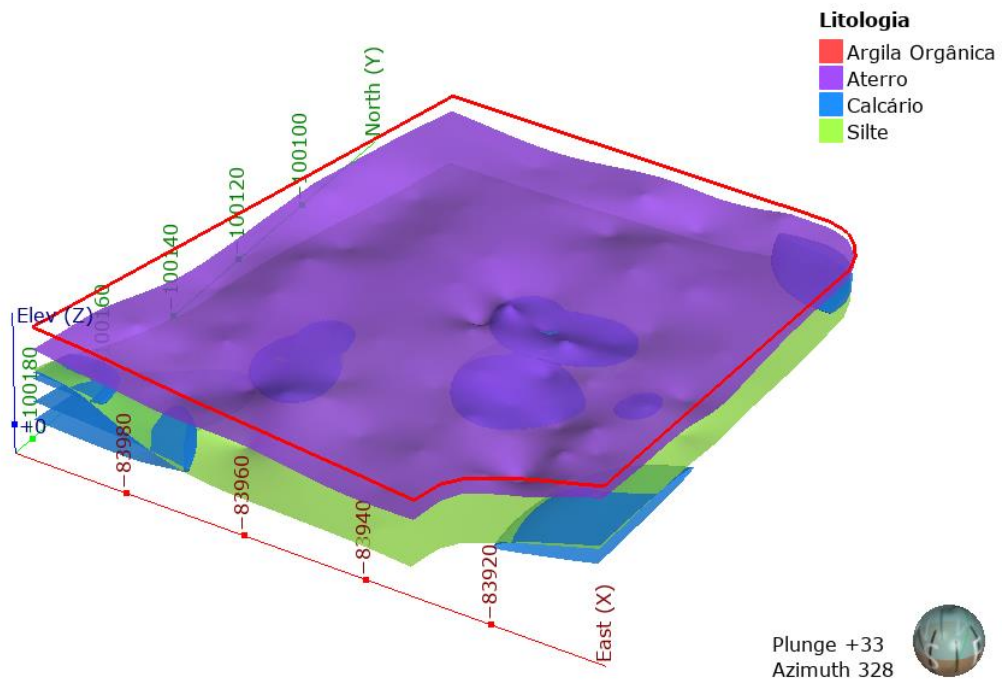


Figura 4.4 – Superfícies de contacto entre camadas.

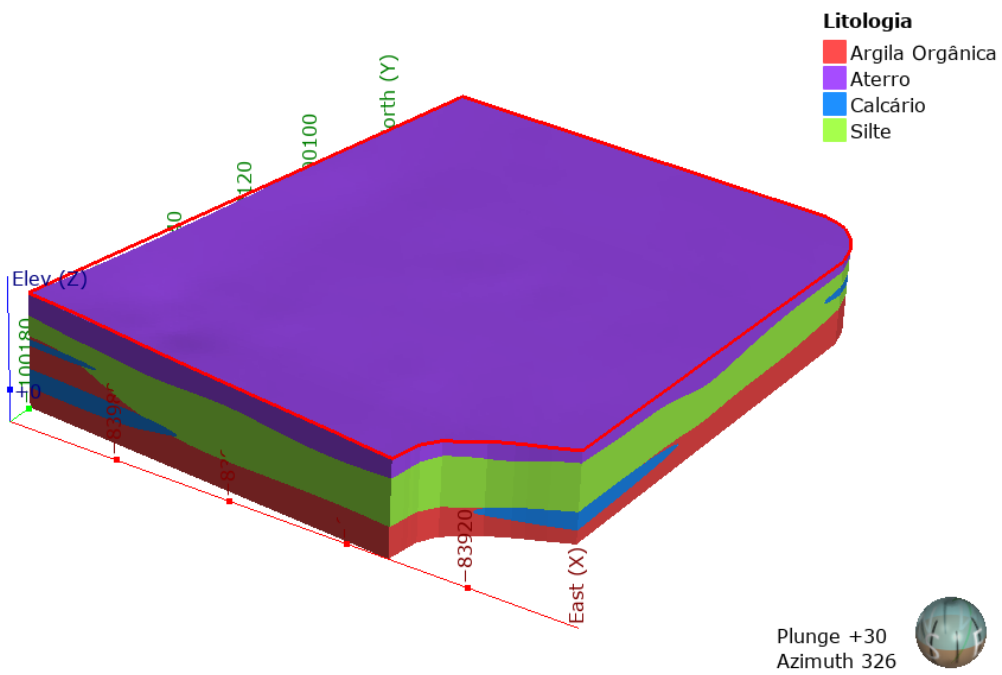


Figura 4.5 – Modelo geológico 3D.

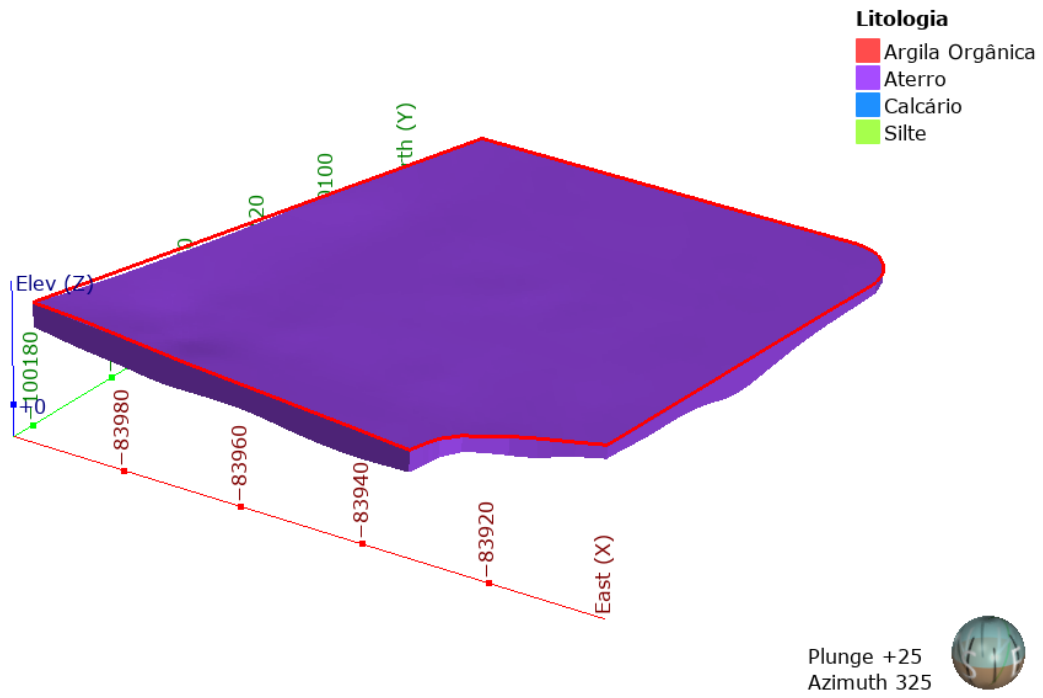


Figura 4.6 – Resultado da modelação 3D da camada Aterro.

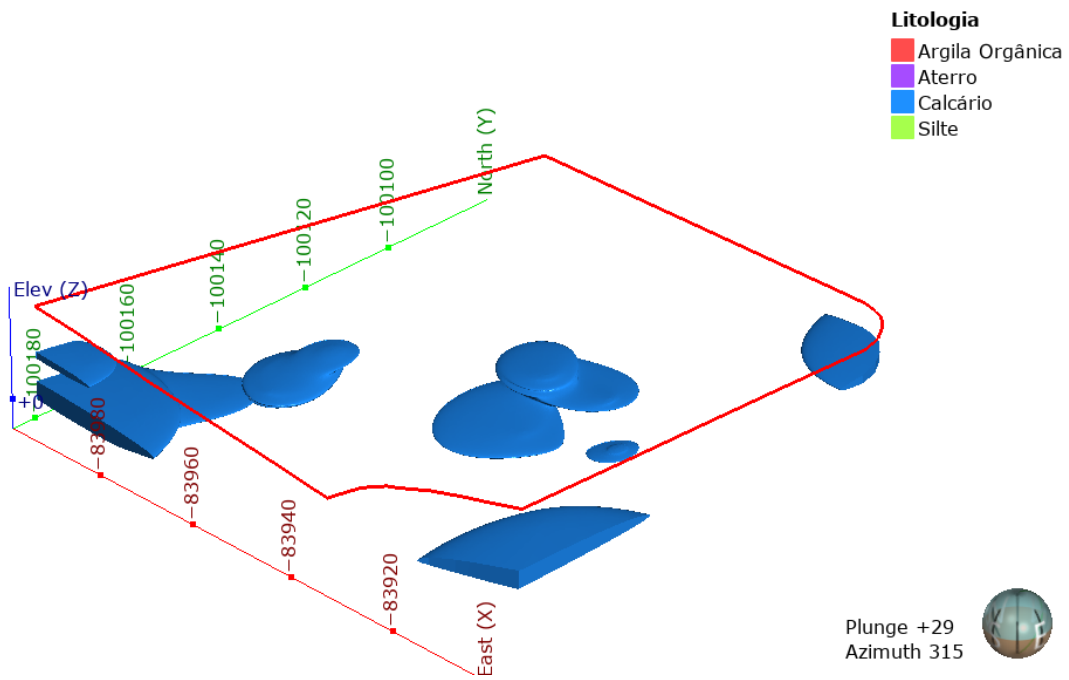


Figura 4.7 – Resultado da modelação 3D da camada Calcário.

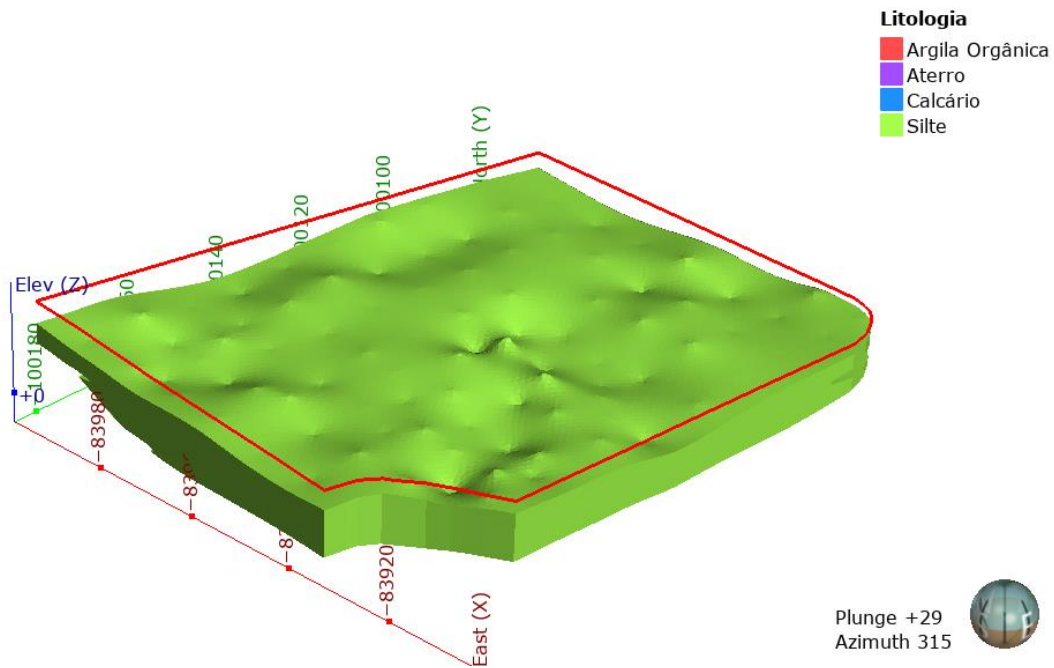


Figura 4.8 – Resultado da modelação 3D da camada Silte.

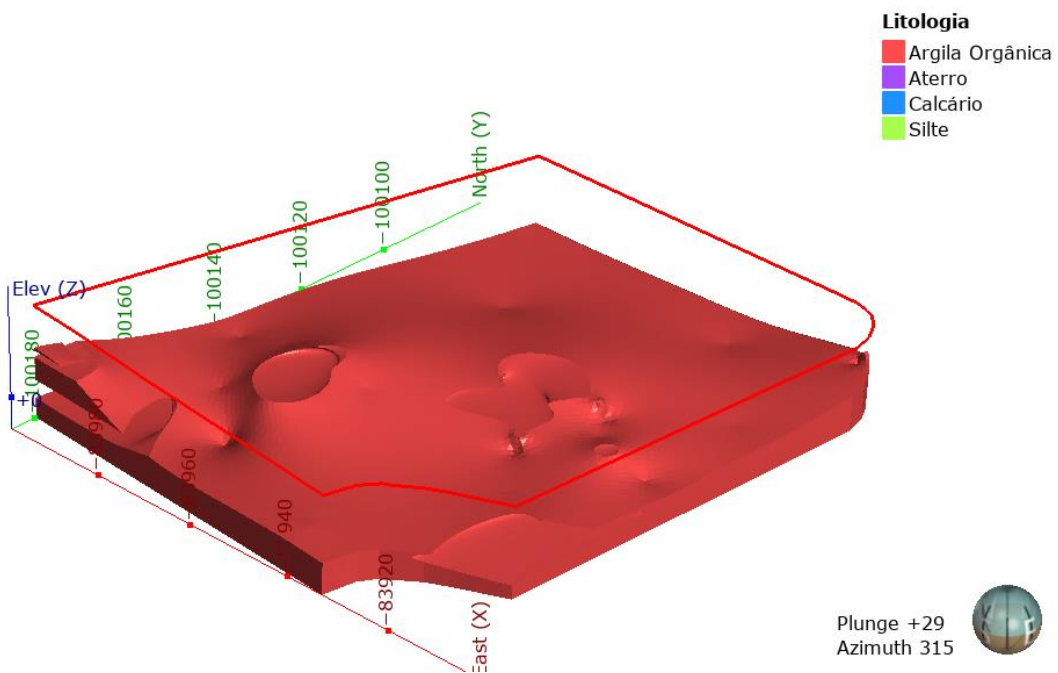


Figura 4.9 – Resultado da modelação 3D da camada Argila orgânica.

4.3 Modelo binário da contaminação

Para a construção do modelo da contaminação foi utilizado o estimador "Inverso do quadrado da distância". O conceito do método é baseado na ideia de que a influência de um ponto amostrado num determinado local de interesse diminui à medida que a distância aumenta. Desta forma, a relação entre a distância e a influência é proporcional ao inverso do quadrado da distância entre dois pontos.

Geralmente, a aplicação do estimador "Inverso do quadrado da distância" não é recomendada para a modelação de propriedades geológicas. No entanto, em situações como esta, onde foi aplicada uma malha de amostragem sistemática regular com um elevado número de amostras, a aplicação do estimador "Inverso do quadrado da distância" torna-se uma alternativa válida, útil e simples para a obtenção de uma estimativa razoável das propriedades geológicas em locais não amostrados.

Para tal, previamente à aplicação do estimador, é necessário converter a informação o modelo geológico de formato vetorial para matricial, de acordo com a informação relativa à Avaliação da Contaminação do Solo (ACS). Desta forma, foi construído um modelo de blocos, com dimensões 1x1x1 m, originando um total de 130.323 blocos.

Após a construção do modelo de blocos, foi aplicado o estimador individualmente para cada camada. Como dados de partida na construção destes modelos foi utilizada uma variável binária, onde 0 corresponde a locais onde não existe contaminação do solo e 1 corresponde a locais onde foram detetadas concentrações superiores ao VR. O resultado para cada camada é apresentado da Figura 4.10 à Figura 4.13, sendo que na Figura 4.14 é ilustrado o modelo final com a junção das 4 camadas litológicas.

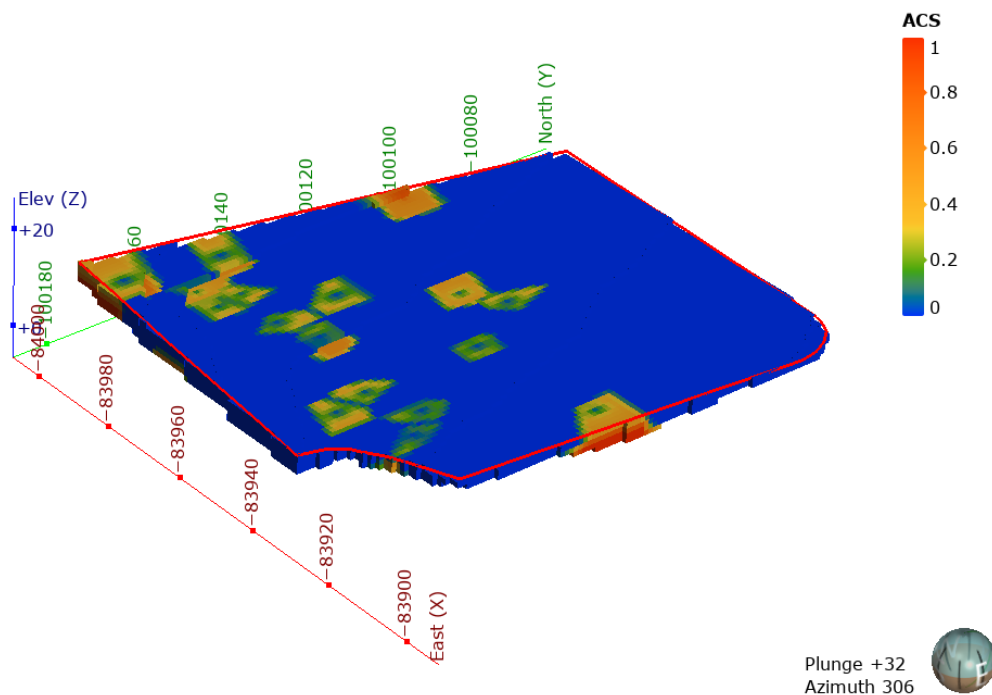


Figura 4.10 – Modelo de blocos para a camada de Aterro.

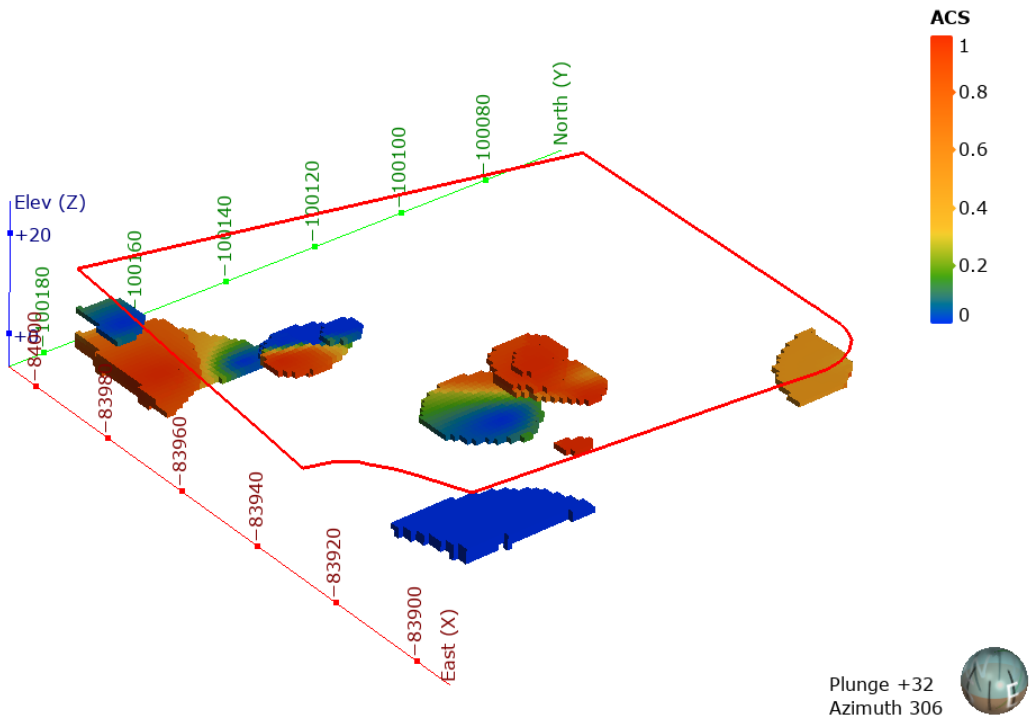


Figura 4.11 – Modelo de blocos para a camada Calcário.

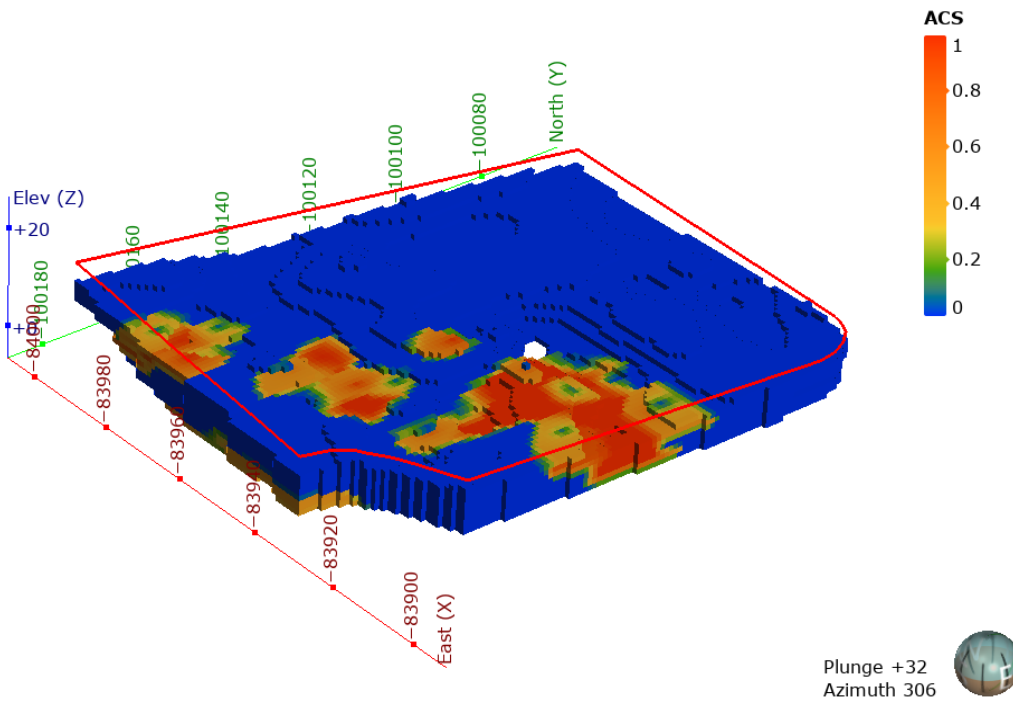


Figura 4.12 – Modelo de blocos para a camada Silte.

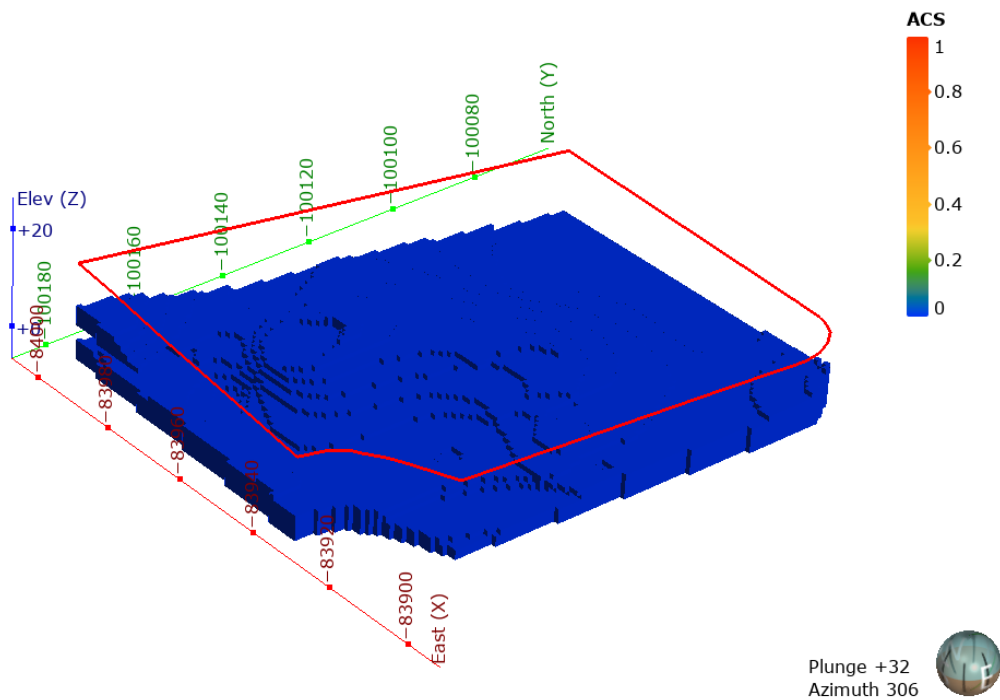


Figura 4.13 – Modelo de blocos para a camada Argila orgânica.

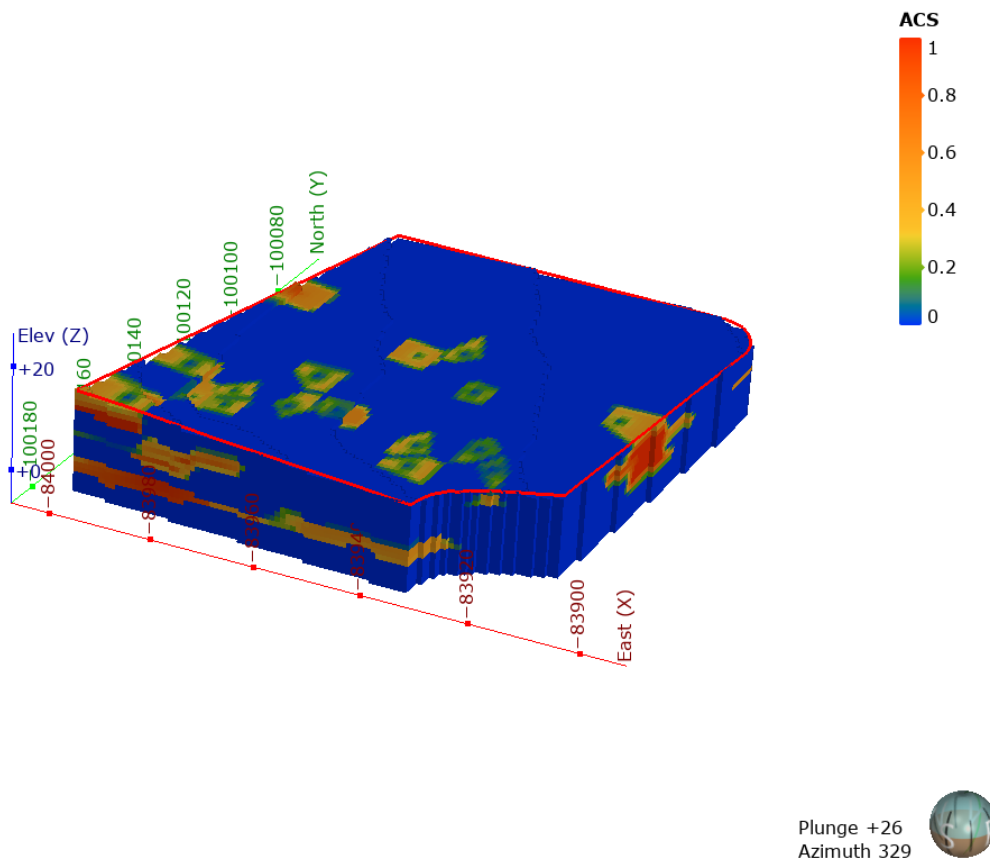


Figura 4.14 – Modelo de blocos para a área de estudo.

O passo final na construção do modelo de contaminação é o cálculo de um teor de corte que faça a diferenciação entre blocos não contaminados e contaminados. Para tal, foi escolhido o valor 0,4931 que garante uma proporção idêntica de blocos com valor igual a 1 (solos contaminados) e valor igual a 0 (solos não contaminados) entre os dados de partida e os dados

estimados. Além disso, este teor de corte também garante que ambos os conjuntos de dados apresentem a mesma média.

A Figura 4.15 apresenta 3 perspectivas diferentes do modelo 3D, onde foi aplicado o respectivo teor de corte. Verifica-se que a pluma de contaminação está mais concentrada na região sul e este da área de estudo.

Com o modelo construído, é possível estimar o volume de solos contaminados presentes na área de estudo através da seguinte expressão:

Equação 11

$$V = V_{Bloco} \times \text{número de blocos}$$

Assim, para blocos com dimensões 1x1x1, equivalente a 1 m³, e para o teor de corte estipulado, o modelo construído abrange um volume total de 130.323 m³ de solos, entre as cotas 14,2 m e -5,6 m, dos quais 10.690 m³ correspondem a solos contaminados.

Adicionalmente, apesar de não ter sido feito no presente trabalho, é necessário realizar uma validação do modelo binário da contaminação de forma a estimar a sua precisão. Para tal, existe um conjunto alargado de técnicas que podem ser aplicadas, como por exemplo a Validação Cruzada *k-fold*. Esta técnica consiste na divisão do conjunto total de dados em *k* subconjuntos com as mesmas dimensões e, a partir daí, um subconjunto é utilizado para teste e os restantes *k* – 1 subconjuntos são utilizados para estimação dos parâmetros. Este processo é realizado *k* vezes alternando o subconjunto de teste. Ao fim de *k* iterações, calcula-se a precisão sobre os erros detetados, através da seguinte equação:

Equação 12

$$Ac_f = \frac{1}{v} \sum_{i=1}^v z$$

Onde *v* é o número de dados de validação e *z* é o resíduo dado pela diferença entre o valor real de saída e o valor estimado.

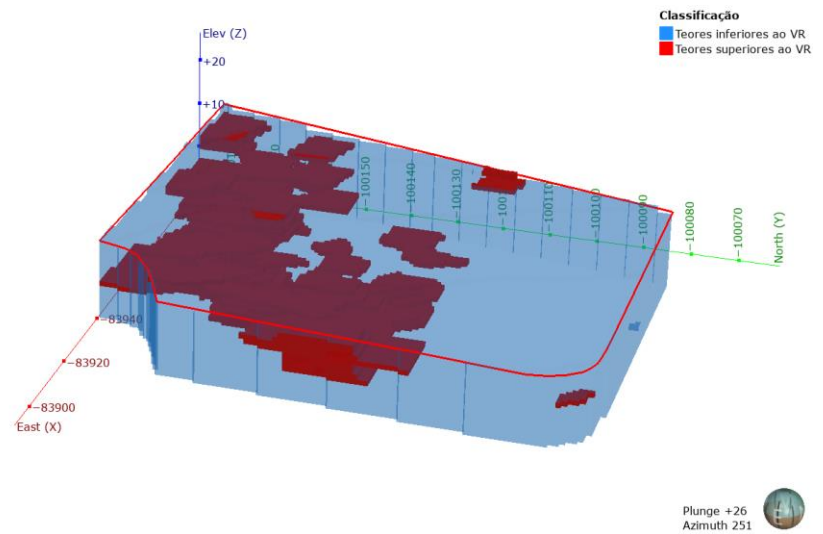
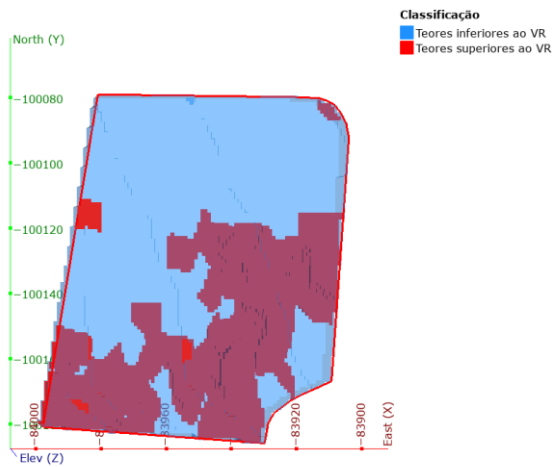
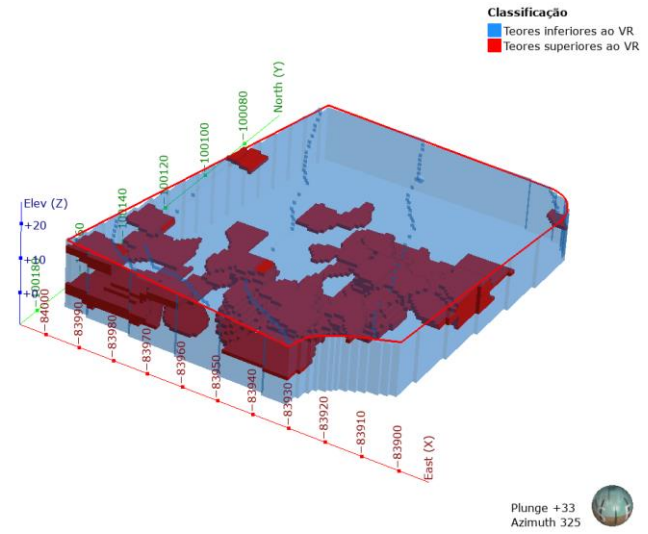
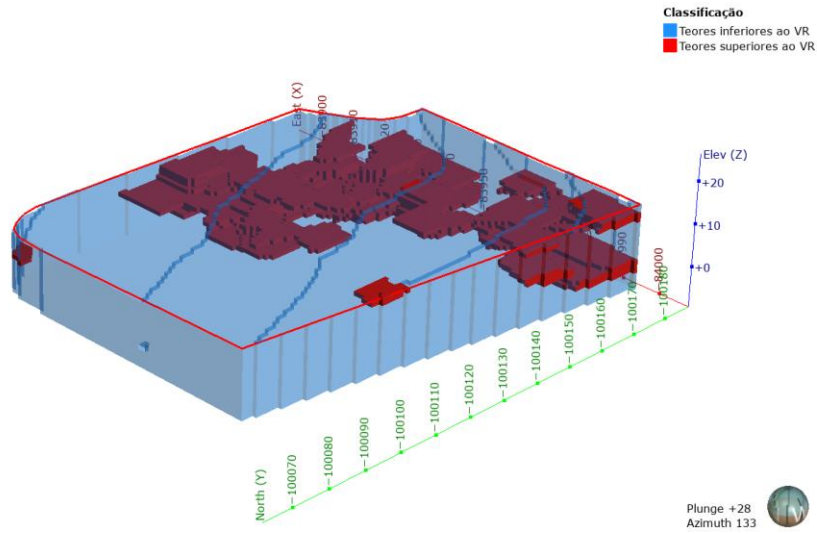


Figura 4.15 – Modelo tridimensional da contaminação.

5 Gestão dos solos contaminados escavados

Com base na legislação em vigor (Decreto-lei n.º 120-D/2020, de 10 de dezembro) [8], solos com teores superiores ao limite de referência não podem ser geridos em aterro de resíduos inertes, deixando duas opções: gestão em aterro de resíduos não perigosos ou gestão em aterros de resíduos perigosos.

A caracterização do solo enquanto resíduo será realizada com base em duas vertentes:

(i) Avaliação da perigosidade dos resíduos de acordo com a LER (Decisão 2014/995/UE, de 18 de dezembro);

(ii) Avaliação da admissibilidade em aterro dos solos escavados de acordo com a Parte B do Anexo II do Anexo II do referido Decreto-lei n.º 102-D/2020.

5.1 Avaliação da perigosidade dos solos contaminados

De acordo com o *Guia de Classificação de Resíduos* construído pela Agência Portuguesa do Ambiente [11], um resíduo deve ser classificado de acordo com a Lista Europeia de Resíduos (Decisão 2014/995/UE, de 18 de dezembro) [16], podendo ser:

- Entrada Absoluta Perigosa;
- Entrada Absoluta Não Perigosa;
- Entrada espelho.

No caso de solos contaminados, devido a existência de um elevado grau de incerteza no que diz respeito aos compostos químicos que constituem o resíduo, estes são classificados como uma entrada espelho, sendo necessário seguir um conjunto de três etapas para a caracterização da perigosidade:

- Etapa 1 – Caracterização do resíduo;
- Etapa 2 – Determinação das características de perigosidade;
- Etapa 3 – Determinação da presença de POP.

5.1.1 Etapa 1 – Caracterização do resíduo

Nesta etapa é necessário reunir informação suficiente para identificar as substâncias ou mistura de substâncias químicas perigosas presentes no resíduo e as suas concentrações. Na prática, são consultados pareceres técnicos, informação sobre o produto, bases de dados dos Estados Membros, amostragem e análises laboratoriais e Fichas de Dados de Segurança (FDS).

Uma vez que, apesar de se conhecer o produto petrolífero responsável pela contaminação do solo por TPH, as características de perigosidade do resíduo são desconhecidas, a avaliação da perigosidade será realizada unicamente pelos resultados analíticos apresentados e discutidos no *Subcapítulo 3.5 – Resultados analíticos dos ensaios laboratoriais*.

Assim, a avaliação de perigosidade foi efetuada com base no Regulamento (UE) n.º 1357/2014 da Comissão, de 18 de dezembro [12] que define o valor limite a considerar de acordo com as características de perigosidade de um resíduo. Uma vez que não existe informação sobre os compostos químicos presentes no solo, foi utilizado o valor limite de 0,1% (1.000 mg/kg) por ser o mais conservativo.

No que diz respeito aos solos contaminados por hidrocarbonetos de petróleo, os critérios a utilizar não estão bem definidos na legislação portuguesa, a não ser que o produto petrolífero responsável pela contaminação seja conhecido. Para estes casos existem entradas harmonizadas na Tabela 3.1 do Anexo VI do Regulamento CLP [13]. Mais uma vez, o valor limite mais conservativo no caso dos produtos petrolíferos é 0,1% (1.000 mg/kg).

Verifica-se que os contaminantes que podem contribuir para a perigosidade do resíduo são os metais (chumbo) e os hidrocarbonetos totais de petróleo (C5-C10 e C16-C35). Na Tabela 5.1 são apresentadas as amostras cujas concentrações de metais e/ou hidrocarbonetos em massa seca são superiores ou iguais a 1.000 mg/kg.

Tabela 5.1 – Amostras com contaminantes em teores iguais ou superiores a 1.000 mg/kg.

Amostra	Contaminante	Concentração em massa seca (mg/kg)
ASG09F	TPH (C10-C16)	1.000
ASG36B	Chumbo	2.500
ASG38D	TPH (C10-C16)	1.200
ASG38E	TPH (C10-C16)	1.200
ASG40E	TPH (C10-C16)	1.300
ASG40F	TPH (C10-C16)	1.600
ASG46C	TPH (C10-C16)	1.900
ASG46D	TPH (C10-C16)	1.300
ASG46F	TPH (C10-C16)	1.100
ASG46G	TPH (C10-C16)	1.600
ASG47E	TPH (C10-C16)	2.100
ASG47F	TPH (C10-C16)	1.400
ASG47G	TPH (C10-C16)	1.300
ASG55E	TPH (C10-C16)	1.500
ASG60B	TPH (C5-C10) e TPH (C10-C16)	1.200
ASG74D	TPH (C10-C16)	1.600
ASG74E	TPH (C10-C16)	1.500
ASG77I	TPH (C10-C16)	3.700
ASG83E	TPH (C10-C16)	2.300
ASG86F	TPH (C10-C16)	1.500
ASG87G	TPH (C10-C16)	2.900
ASG93G	TPH (C10-C16)	1.200

5.1.2 Etapa 2 – Determinação das características de perigosidade

Em seguida é feito o cálculo da perigosidade do solo enquanto resíduo separadamente para metais e para hidrocarbonetos totais de petróleo. No total são identificadas 9 amostras que atribuem uma ou mais características de perigosidade ao resíduo.

Metais

Na área de estudo, o valor limite de 0,1%, é potencialmente excedido apenas em uma amostra, tendo sido identificado um teor de 2.500 mg/kg de chumbo.

Inicialmente é necessário calcular a concentração do resíduo em massa total, uma vez que os resultados laboratoriais são emitidos em massa seca. Para tal é aplicada a seguinte equação matemática:

Equação 13

$$[\text{Chumbo}_{\text{ massa total}}] = [\text{Chumbo}_{\text{ massa seca}}] \times (\% \text{ massa seca})$$

Aplicando a equação anterior ao caso do chumbo, para um teor seco de 86,8%, resulta:

$$[\text{Chumbo}_{\text{ massa total}}] = 2.500 \times 0,868 = 2.170 \text{ mg/kg}$$

Deste modo, conclui-se que o resíduo contém 2.170 mg/kg de chumbo em massa total.

Para avaliação da perigosidade considerou-se a metodologia do “pior caso possível”, ou seja, a premissa de que o chumbo ocorre na forma de sulfato de chumbo. Este composto tem entrada harmonizada no inventário de substâncias perigosas do Regulamento de Classificação Rotulagem e Embalamento (Regulamento 1272/2008, de 16 de dezembro – CLP) [13] e no site ECHA (C&L Inventory) [14].

Concluiu-se que o sulfato de chumbo é capaz de atribuir as seguintes classes e categorias de perigo: Repr. 1A, Acute Tox. 4, STOT RE 2, Aquatic Acute 1, Aquatic Chronic 1 e Carc. 2.

Assim, é necessário proceder-se à correção da concentração relativa ao elemento, de forma a obter-se a concentração do composto químico (sulfato de chumbo) que efetivamente está presente no resíduo. A correção é realizada de acordo com a seguinte expressão matemática:

Equação 14

$$[\text{composto químico}_{\text{ resíduo seco}}] = \frac{[\text{elemento químico}] \times M[\text{composto químico}]}{n \times M[\text{elemento químico}]}$$

Aplicando a equação anterior ao caso do sulfato de chumbo:

$$[\text{Sulfato de chumbo}_{\text{ resíduo seco}}] = \frac{2.170 \times 303,26}{1 \times 207,2} = 3.176 \text{ mg/kg}$$

Assim, conclui-se que a concentração de sulfato de chumbo no resíduo total para a amostra **ASG36B** é 3.176 mg/kg. Deste modo conclui-se que o resíduo contém uma concentração de sulfato de chumbo aproximada de 0,32%.

Conforme o Regulamento (UE) n.º 2017/997 do Conselho, 8 de junho de 2017 [15], um resíduo com a entrada **HP 14 – Ecotóxico**, para ser considerado perigoso deve cumprir pelo menos uma das seguintes inequações:

- (1) $c(H420) \geq 0,1 \%$
- (2) $\Sigma c(H400) \geq 25 \%$
- (3) $100c(H410) + 10c(H411) + c(H412) \geq 25 \%$
- (4) $(c(H410) + c(H411) + c(H412) + c(H413)) \geq 25 \%$


Verifica-se que o sulfato de chumbo apresenta as categorias de perigosidade H400 e H410, pelo que desse ver avaliado segundo as equações 2, 3 e 4 da lista anterior.

Em suma, verifica-se que o limite de concentração (limite cujo qual, quando ultrapassado, atribui a característica de perigosidade ao resíduo) é ultrapassado para as características de perigosidade **HP 10 – Tóxico para a reprodução** e **HP14 – Ecotóxico**, atribuindo estas características ao resíduo.

A Tabela 5.2 apresenta o resultado da caracterização da perigosidade do solo enquanto resíduo para o elevado teor de chumbo presente na amostra **ASG36B**.

Tabela 5.2 – Resultado da caracterização da perigosidade do solo enquanto resíduo para metais.

Resíduo	Tabela 3.1 do Anexo VI do CLP e C&L Inventory		REG 1357/2014			REG 2017/997
	Classes e categorias de perigo	Código de advertências de perigo	Características de perigosidade	Valor limite	Limite de concentração	Limite de concentração
Sulfato de chumbo	Repr. 1A	H360Df	HP10 – Tóxico para a reprodução	-	0,3%	-
	Acute Tox. 4	H332	HP6 – Toxicidade aguda	0,1%	22,5%	-
		H302		0,1%	25%	-
	STOT RE 2	H373	HP5 – Tóxico por aspiração	-	10%	-
	Aquatic Acute 1	H400	HP14 – Ecotóxico	-	-	25%
	Aquatic Chronic 1	H410	HP14 – Ecotóxico	-	-	25%
	Carc. 2	H351	HP7 – Cancerígeno	-	1%	-

 Características de perigosidade atribuídas ao resíduo.

Hidrocarbonetos totais de petróleo

No que diz respeito aos hidrocarbonetos totais de petróleo, a caracterização da perigosidade é realizada com base na premissa de que o produto petrolífero responsável pela contaminação do terreno é desconhecido, apesar de ter sido identificado o queroseno como principal contaminante em estudos anteriores. Assim, o cálculo terá uma abordagem mais conservativa.

Uma vez que o “*Guia de Classificação de Resíduos*” publicado pela Agência Portuguesa do Ambiente é omissivo quanto à classificação da perigosidade de solos contaminados por TPH, será utilizado o guia descrito em “*Guidance on the classification and assessment of waste – Technical Guidance WM3*” desenvolvido pelo governo do Reino Unido [17].

Este guia define que a avaliação dos resíduos deve ser realizada unicamente com base na presença total de hidrocarbonetos, isto é, na concentração das cadeias C5-C40 dos hidrocarbonetos totais de petróleo presentes no solo. Assim, o Apêndice C do referido documento define que:

1. Se a concentração de TPH for superior ou igual a 10% (10.000 mg/kg), o resíduo adquire a característica de perigosidade **HP5 – Toxicidade de órgão-alvo específicos (STOT)/ tóxico por aspiração**;
2. Se a concentração de TPH for superior ou igual a 3% (3.000 mg/kg), o resíduo adquire a característica de perigosidade **HP10 – Tóxico para a reprodução**;
3. Se a concentração de TPH for superior ou igual a 2,5% (2.500 mg/kg), o resíduo adquire a característica de perigosidade **HP14 – Ecotóxico**;
4. Se a concentração de TPH for superior ou igual 0,1% (1.000 mg/kg), o resíduo adquire as características de perigosidade **HP7 – Cancerígeno** e **HP11 – Mutagénico**, a menos que a concentração de benzo(a)pireno seja inferior a 0.01% (1/10.000) da concentração de TPH;
5. Concentrações de TPH inferiores 0,1% não atribuem características de perigosidade ao resíduo.

À partida, com base nestes critérios, conclui-se que as amostras **ASG77I** e **ASG87G**, com uma concentração de TPH de 3.700 mg/kg e 2.900 mg/kg, respetivamente, apresentam a característica de perigosidade **HP14 – Ecotóxico**.

Na Tabela 5.3 é avaliada a relação entre a concentração de TPH e de benzo(a)pireno para as amostras que superam o valor limite de 0,1%. Para as amostras onde não foi analisado PAH serão atribuídas as características de perigosidade HP7 e HP11. Para as amostras com teores de BaP abaixo do LOQ foi utilizado o próprio limite de quantificação que para o caso do benzo(a)pireno é 0,002 mg/kg.

Tabela 5.3 – Cálculo da relação da concentração de benzo(a)pireno com a concentração de TPH.

Amostra	Teor TPH (mg/kg)	Teor BaP (mg/kg)	Relação TPH/BaP (%)
ASG09F	1.000	0,02	0,002
ASG38D	1.200	0,02	0,002
ASG38E	1.200	NA	NA
ASG40E	1.300	NA	NA
ASG40F	1.600	0,02	0,002
ASG46C	1.900	0,02	0,002
ASG46D	1.300	NA	NA
ASG46F	1.100	NA	NA
ASG46G	1.600	0,03	0,002
ASG47E	2.100	0,02	0,002
ASG47F	1.400	NA	NA
ASG47G	1.300	0,02	0,002
ASG55E	1.500	0,02	0,002
ASG60B	1.200	0,02	0,002
ASG74D	1.600	NA	NA
ASG74E	1.500	0,02	0,002
ASG77I	3.700	0,02	0,002
ASG83E	2.300	0,02	0,002
ASG86F	1.500	0,02	0,002
ASG87G	2.900	NA	NA
ASG93G	1.200	0,02	0,002

Conclui-se que existe um total de 8 amostras de solo com teores de TPH elevados tais que atribuem as seguintes características de perigosidade ao resíduo:

- **ASG38E:** HP7 – Cancerígeno e HP11 – Mutagénico;
- **ASG40E:** HP7 – Cancerígeno e HP11 – Mutagénico;
- **ASG46D:** HP7 – Cancerígeno e HP11 – Mutagénico;
- **ASG46F:** HP7 – Cancerígeno e HP11 – Mutagénico;
- **ASG47F:** HP7 – Cancerígeno e HP11 – Mutagénico;
- **ASG74D:** HP7 – Cancerígeno e HP11 – Mutagénico;
- **ASG77I:** HP14 – Ecotoxicidade;
- **ASG87G:** HP7 – Cancerígeno, HP11 – Mutagénico e HP14 – Ecotoxicidade;

5.1.3 Etapa 3 – Determinação da presença de POP

A presença de Poluentes Orgânicos Persistentes não foi avaliada no presente estudo pelo facto de não existir um histórico de atividades que utilizassem estes compostos químicos. Assim, parte-se do pressuposto de que não existem concentrações de POP suficientes para caracterizar o resíduo como perigoso.

5.2 Avaliação da admissibilidade em aterro dos solos contaminados escavados

A avaliação da admissibilidade dos solos contaminados em aterro realiza-se segundo os procedimentos dispostos no Decreto-Lei n.º 102-D/2020 de 10 de dezembro.

As amostras foram avaliadas do ponto de vista de resíduo e eluato, de acordo com as seguintes determinações analíticas:

- Sobre o resíduo (109 amostras):
 - Carbono Orgânico Total (COT).
- Sobre o eluato (109 amostras):
 - Metais (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Zn);
 - Cloretos;
 - Fluoretos;
 - Sulfatos;
 - SDT;
 - Índice de Fenol;
 - Carbono Orgânico Dissolvido (COD).

Para complementar, foram adicionados os teores de BTEX, TPH e PAH individuais determinados na avaliação da contaminação do solo. Uma vez que não existe qualquer histórico de PCB no terreno ou em estudos anteriores, este parâmetro não foi avaliado.

O pacote analítico foi aplicado a um conjunto de 109 amostras compósitas de solo resultantes da união de amostras de solo simples com o mesmo grau de contaminação e geograficamente próximas, tal que sejam representativas de uma determinada área que caracterizam.

Com base na geometria da malha de amostragem, foram criados polígonos de influência (ou polígonos de Voronoi), cujas fronteiras são definidas por serem equidistantes a dois pontos consecutivos. Da

Figura 5.1 à

Figura 5.4 são apresentados os polígonos utilizados, bem como a divisão da área de estudo em subáreas com base nas amostras compósitas.

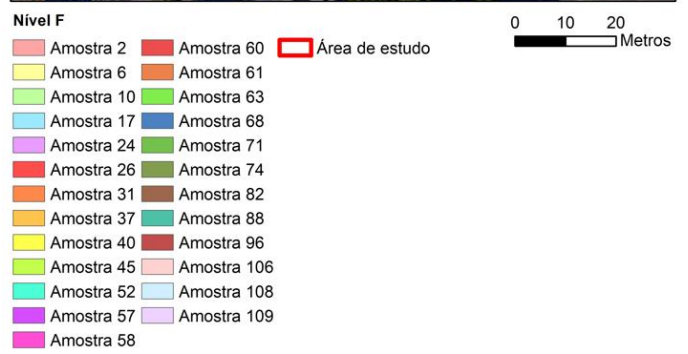
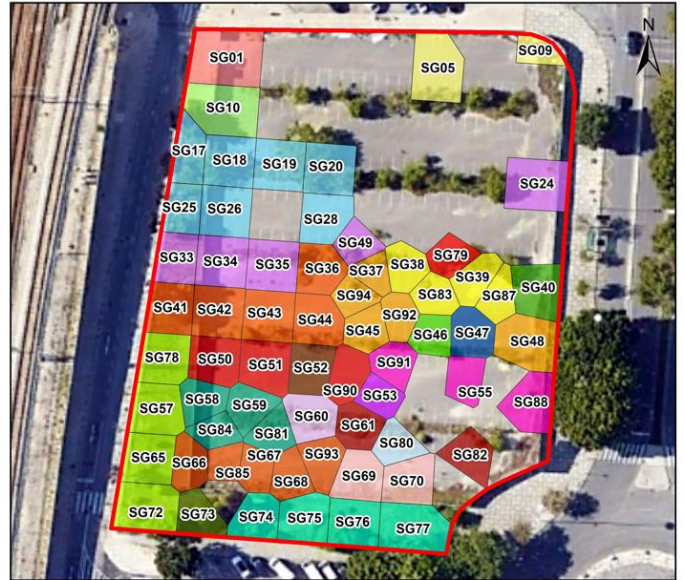
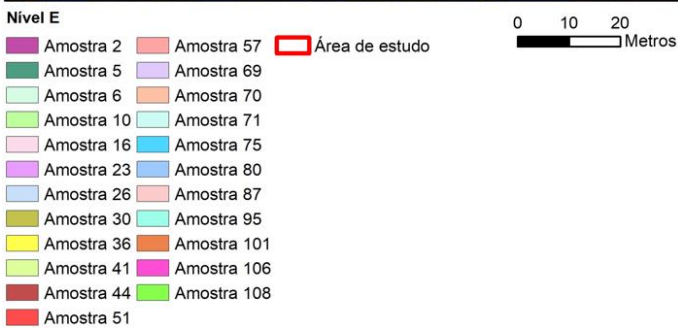
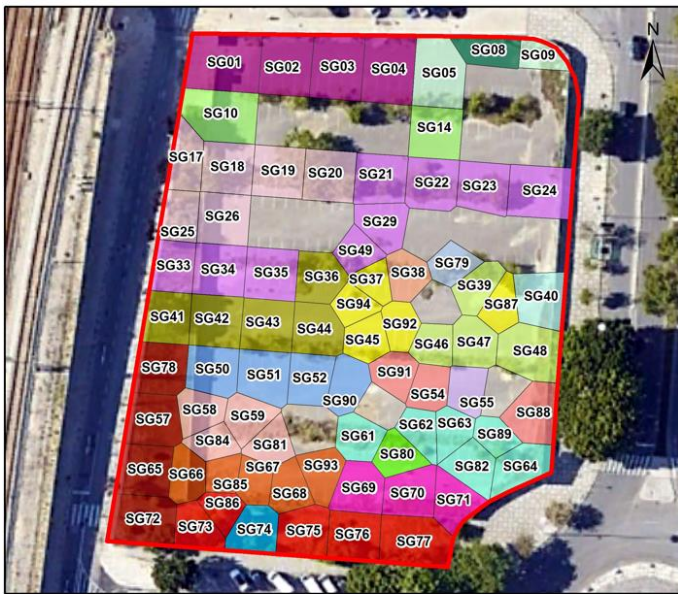


Figura 5.2 – Localização das amostras compósitas – Nível E, F, G e H.



Nível I

Amostra 6	Amostra 53	Área de estudo
Amostra 18	Amostra 59	
Amostra 25	Amostra 90	
Amostra 39	Amostra 102	
Amostra 46		

0 10 20 Metros



Nível J

Amostra 6	Amostra 53	Área de estudo
Amostra 18	Amostra 59	
Amostra 25	Amostra 90	
Amostra 39	Amostra 102	
Amostra 46		

0 10 20 Metros



Nível K

Amostra 25	Amostra 67	Área de estudo
Amostra 64	Amostra 73	
Amostra 65	Amostra 74	
Amostra 66		

0 10 20 Metros



Nível L

Amostra 25	Área de estudo
Amostra 64	
Amostra 65	
Amostra 66	
Amostra 67	

0 10 20 Metros

Figura 5.3 – Localização das amostras compósitas – Nível I, J, K e L.



Figura 5.4 – Localização das amostras compósitas – Nível M.

A Tabela 5.4 apresenta os valores de referência estipulados no Decreto-Lei 102-D/2020, de 10 de dezembro utilizados na classificação dos resíduos. Caso uma amostra apresente teores superiores aos valores de referência para aterro de resíduos perigosos, será necessário aplicar métodos de estabilização dos resíduos antes deste ser depositado no aterro.

Tabela 5.4 – Valores de referência utilizados na caracterização do solo enquanto resíduo.

Análise	Aterro de resíduos inertes	Aterro de resíduos não perigosos	Aterro de resíduos perigosos
Antimónio	0.06	0.7	5
Arsénio	0.5	5	25
Bário	20	100	300
Cádmio	0.04	2	5
Crómio	0.5	20	70
Cobre	2	50	100
Mercúrio	0.01	0.5	2
Chumbo	0.5	10	50
Molibdénio	0.5	10	30
Níquel	0.4	10	40
Selénio	0.1	0.5	7
Zinco	4	50	200
Sólidos dissolvidos totais ¹	4000	60000	100000
Índice de fenol	1	-	-
Fluoreto	10	250	500
Cloreto ¹	800	50000	25000
Sulfato ¹	1000	20000	50000
COD	500	800	1000
COT	30000	50000	60000
BTEX	6	999	-
TPH (C10-C40)	500	-	-
PAH (EPA,16)	100	100	-

1 – Os valores para sólidos dissolvidos totais (SDT) podem ser utilizados em alternativa aos valores para o sulfato e o cloreto.

Em suma, 88 amostras são admissíveis em aterro de resíduos inertes e 21 amostras são admissíveis em aterro de resíduos não perigosos. A Tabela 5.5 apresenta as amostras e os respetivos parâmetros que oferecem ao solo um carácter de resíduo não perigoso.

Tabela 5.5 – Lista das amostras que caracterizam resíduos não perigosos.

Resíduos admissíveis em aterro de resíduos não perigosos		
Amostra compósita	Amostras simples	Análises que caracterizam o resíduo como não perigoso
2	ASG01C, ASG01D, ASG01E, ASG01F, ASG02C, ASG02D, ASG02E, ASG03C, ASG03D, ASG03E, ASG04C, ASG04D e ASG04E	Fluoreto
10	ASG10E, ASG10F e ASG14E	Carbono orgânico total (COT)
26	ASG79E, ASG79F e ASG75G	TPH C10-C40
35	ASG37D, ASG39D, ASG40D, ASG45D, ASG92D e ASG94D	Antimónio
40	ASG38F, ASG39F, ASG40G, ASG40H, ASG46G, ASG83F e ASG87F	TPH C10-C40
41	ASG39E, ASG40C, ASG46E, ASG47C, ASG47D, ASG48D, ASG48E, ASG83C, ASG83D e ASG87D	TPH C10-C40
43	ASG72C, ASG65B, ASG65C, ASG57C, ASG78B e ASG78C	Carbono orgânico total (COT)
53	ASG73I, ASG73J, ASG74H, ASG74I, ASG77H e ASG77J	Selénio
60	ASG50F, ASG51F e ASG90F	Molibdénio
62	ASG66H, ASG68H e ASG85H	Fluoreto
63	ASG46C, ASG46D e ASG46F	TPH C10-C40
68	ASG47E, ASG47F e ASG47G	TPH C10-C40
69	ASG55E, ASG55G e ASG55H	TPH C10-C40
70	ASG38D, ASG38E e ASG87G	TPH C10-C40, molibdénio
71	ASG40E e ASG40F	TPH C10-C40
74	ASG73F, ASG73H e ASG73K	TPH C10-C40
75	ASG74D e ASG74E	TPH C10-C40, antimónio
82	ASG51B, ASG52F e ASG81B	Antimónio
90	ASG59H, ASG84H, ASG84I e ASG84J	Molibdénio
103	ASG66G, ASG85G, ASG93D e ASG93G	TPH C10-C40
109	ASG80B, ASG60B, ASG80D, ASG60D, ASG60F e ASG80G	TPH C10-C40

De notar que as amostras que caracterizam solos contaminados, mesmo que no âmbito da avaliação da admissibilidade em aterro tenham sido categorizadas como resíduos inertes, deverão ser consideradas resíduos não perigosos.

Com base na avaliação da perigosidade, das 109 amostras distribuídas pelos 13 níveis amostrados (níveis A a M), apenas 9 amostras foram caracterizadas como resíduo perigoso, em particular na zona centro-W da área de estudo, nos níveis B, D, E e F, e a Sul, nos níveis D e I, não se observando contiguidades espacial entre estas últimas (vide figuras seguintes). Da

Figura 5.5 à

Figura 5.8 é apresentada a distribuição espacial por níveis das várias tipologias de resíduos. Para este efeito, os materiais que não foram amostrados foram categorizados como "Resíduos não caracterizados".

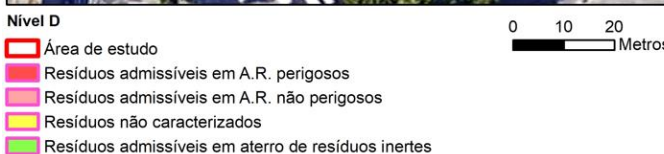
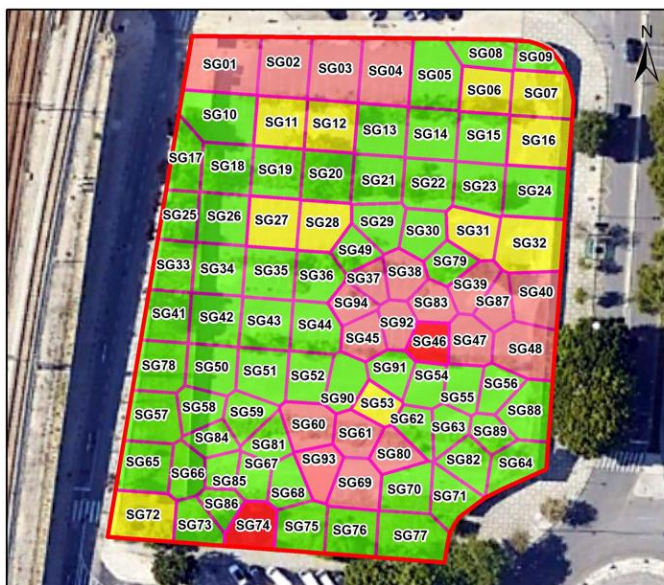
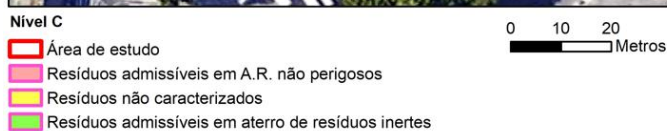
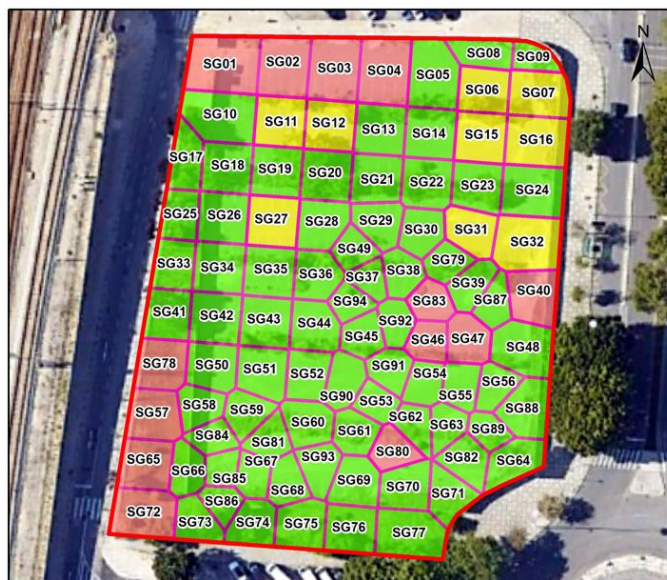
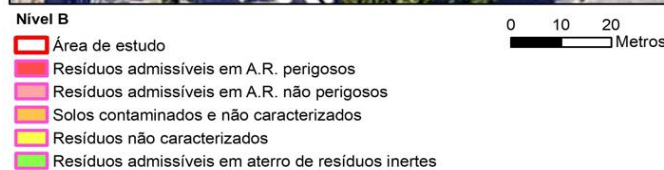
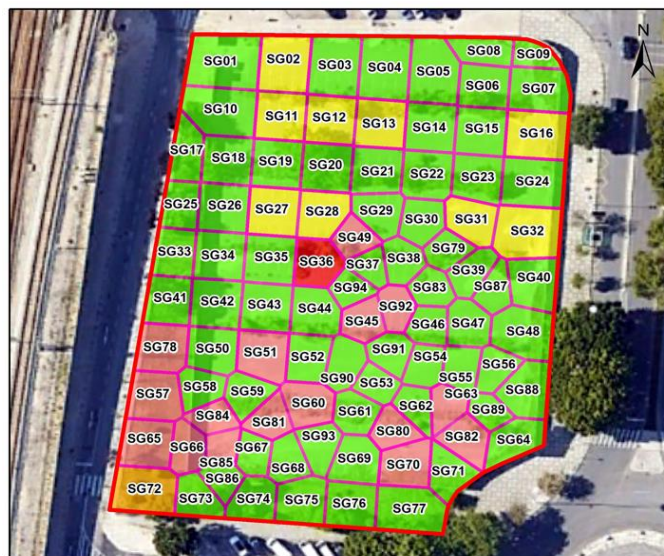
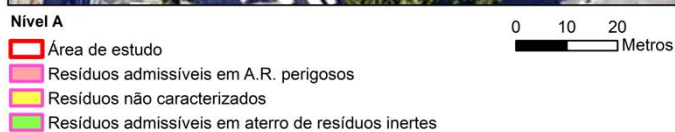
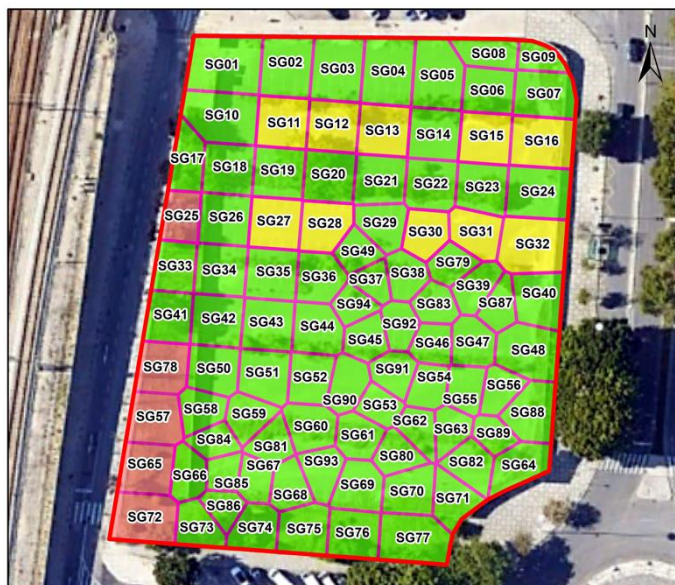


Figura 5.5 – Distribuição espacial da avaliação da admissibilidade em aterro do solo enquanto resíduo – Nível A, B, C e D.

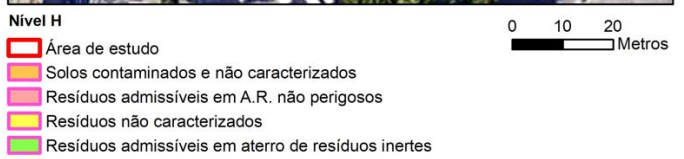
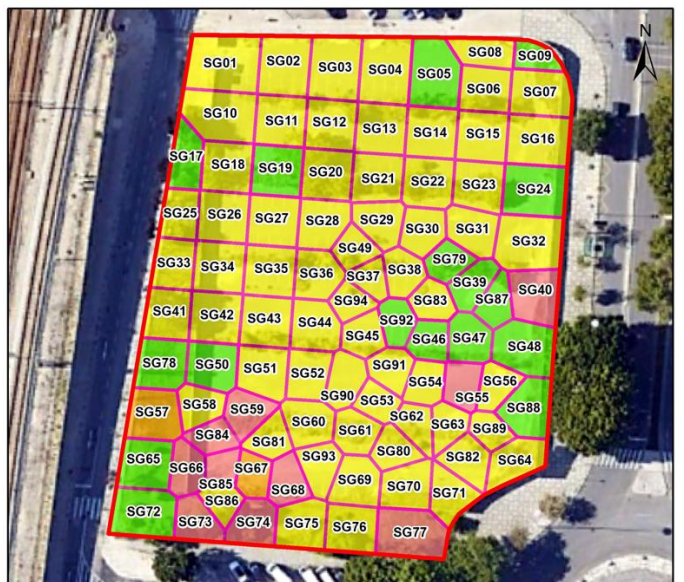
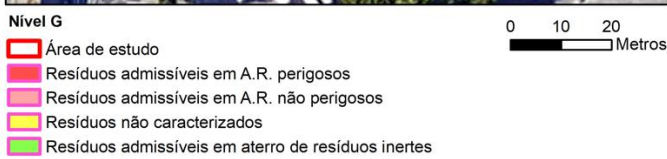
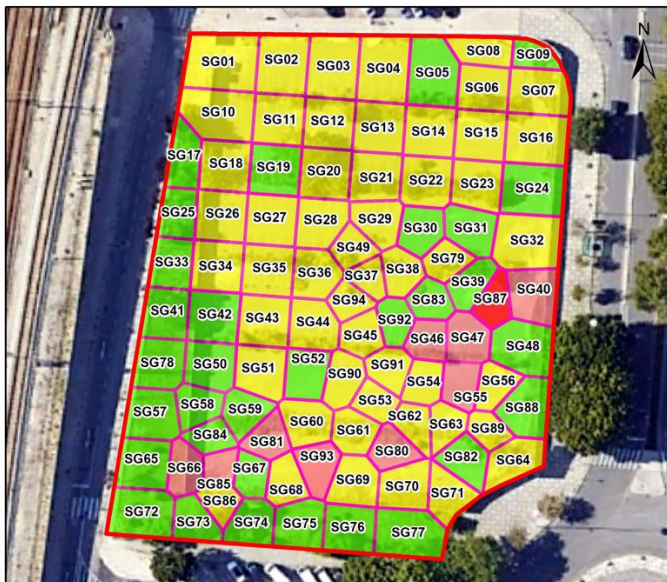
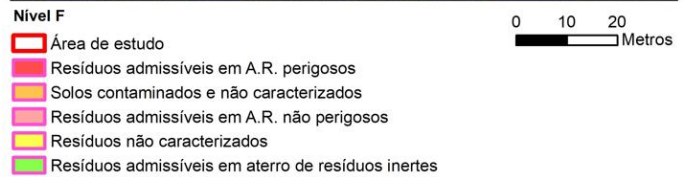
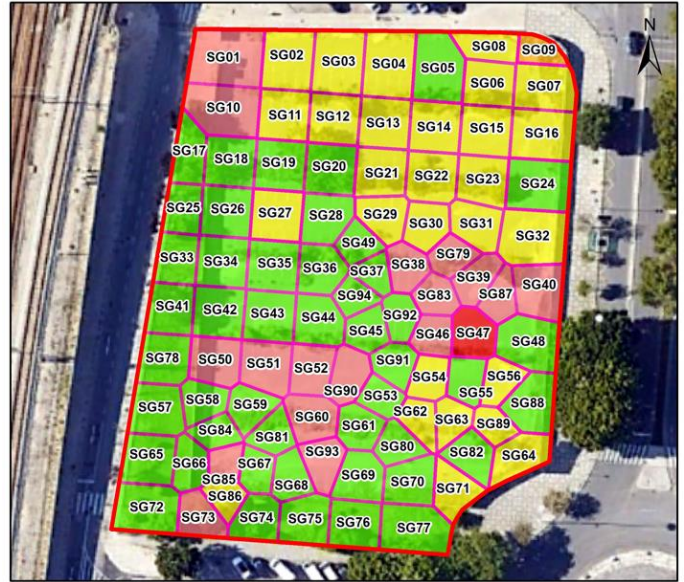
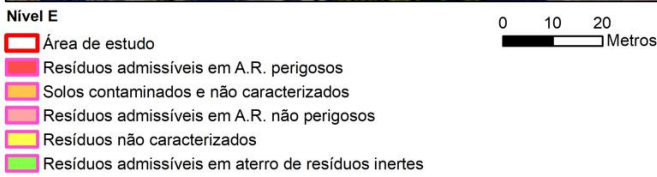
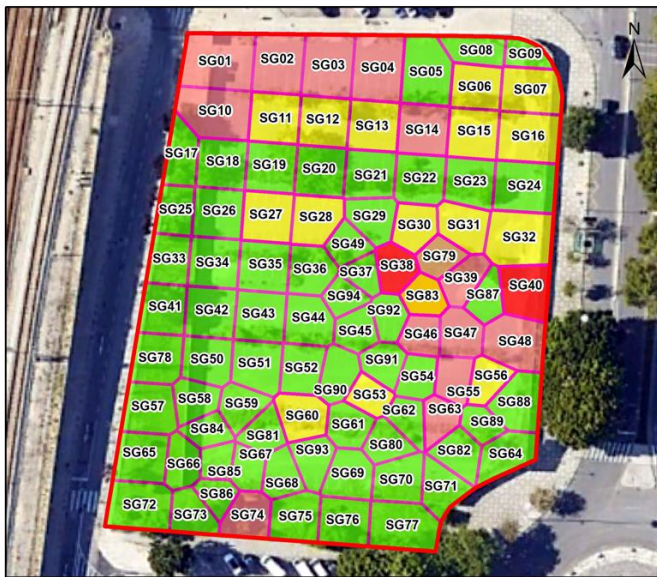


Figura 5.6 – Distribuição espacial da avaliação da admissibilidade em aterro do solo enquanto resíduo – Nível E, F, G e H.

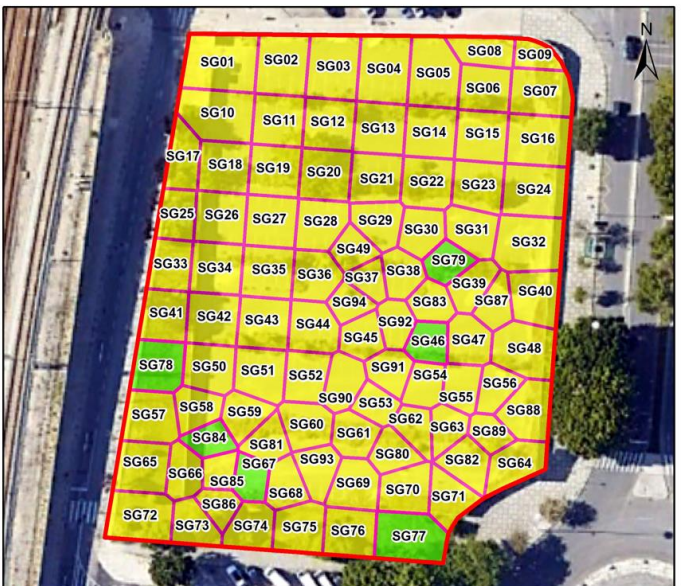
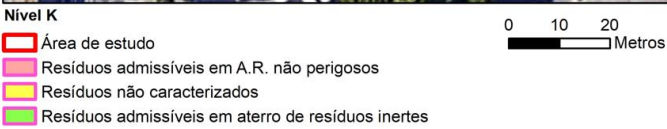
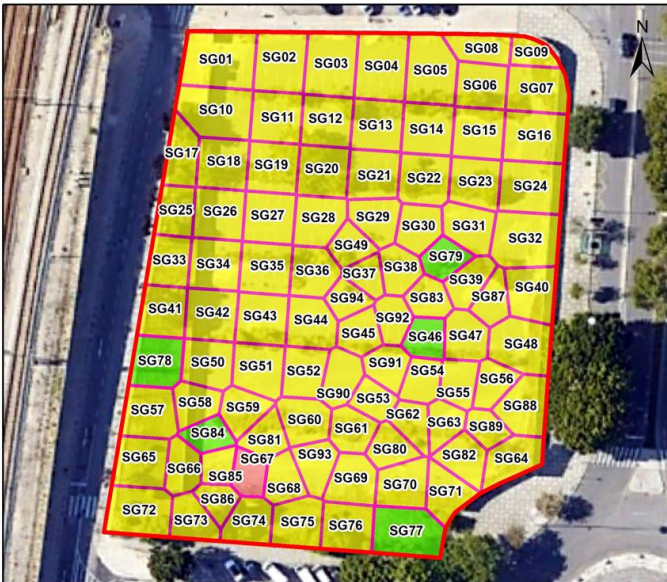
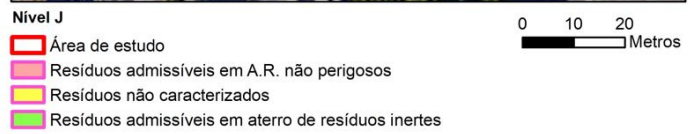
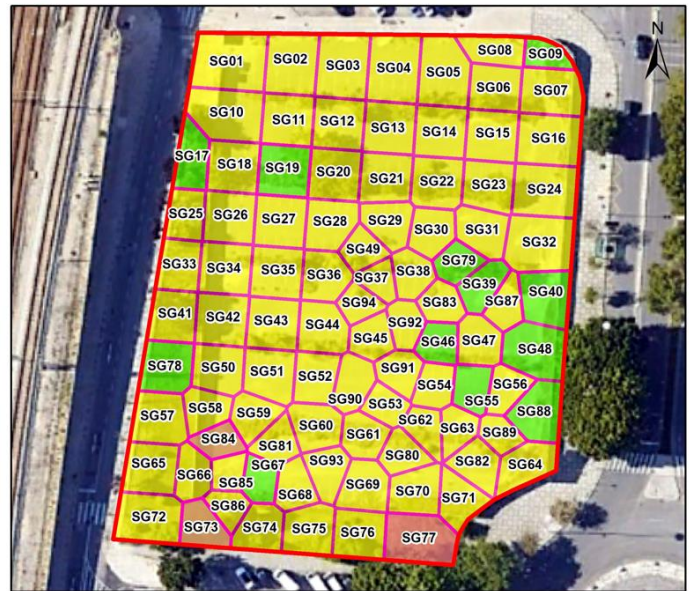
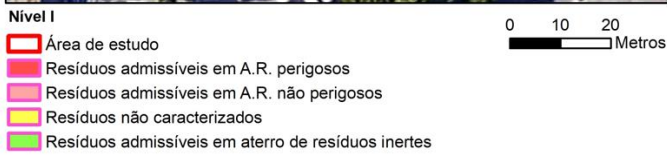
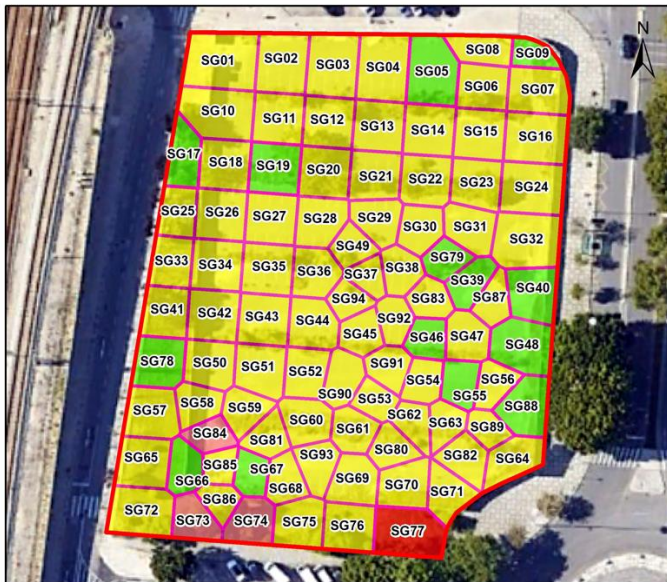


Figura 5.7 – Distribuição espacial da avaliação da admissibilidade em aterro do solo enquanto resíduo – Nível I, J, K e L.

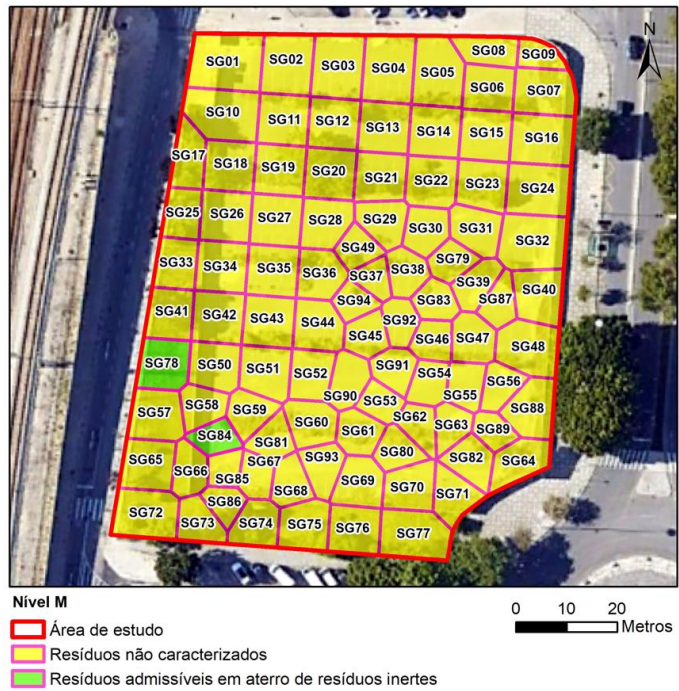


Figura 5.8 – Distribuição espacial da avaliação da admissibilidade em aterro do solo enquanto resíduo – Nível M.

6 Considerações finais

O presente estudo teve por objetivo a aplicação de uma metodologia para a avaliação da contaminação dos solos, com vista a dar resposta aos requisitos técnicos necessários para a instrução de um projeto de licenciamento de operação urbanística, num lote de terreno em meio urbano com uma área aproximada de 0,8 hectares, visando a gestão sustentada dos solos contaminados em fase de obra.

O trabalho contemplou a pesquisa do histórico de atividades desenvolvidas no local com vista a inferir sobre a probabilidade de ocorrência de solos contaminados, bem como, a realização de uma campanha de sondagens para a amostragem e a modelação 3D dos solos contaminados.

A metodologia desenvolveu-se em duas etapas sequenciais, tendo sido desenvolvidas as seguintes atividades: (i) Etapa 1 - Avaliação Preliminar, que teve por objetivo a avaliação da probabilidade de ocorrência de contaminantes no solo, com base no uso e histórico de atividades desenvolvidas no local; (ii) Etapa 2 - correspondente a um estudo de Investigação Detalhada, com o objetivo de avaliar e caracterizar espacialmente o grau de contaminação do terreno, tendo sido desenvolvido adicionalmente o modelo tridimensional da contaminação local, o qual permitiu o zonamento e a quantificação do volume de solos contaminados a tratar bem como a sua caracterização quando à perigosidade e admissibilidade em aterro.

De acordo com o enquadramento geológico efetuado é possível identificar quatro unidades geológicas pertinentes, de natureza essencialmente detrítica e carbonatada, no interior e envolvente da área de estudo.

Com base no levantamento histórico da área de estudo, foi concluído que o principal contaminante responsável pela degradação do solo são os hidrocarbonetos totais de petróleo, tendo sido identificado o queroseno como produto petrolífero responsável pela contaminação. É possível observar que há uma maior concentração de contaminação na zona sul e este do terreno, locais onde foram identificados dois depósitos aéreos de armazenamento de combustível em 1950, os quais foram posteriormente substituídos por depósitos de gás natural e GPL.

Foram realizadas 94 sondagens geoambientais numa malha de 10mx10m, com densificação nos locais onde se identificou com maior probabilidade de existirem solos contaminados e recolhidas cerca de 662 amostras de solo em 13 níveis de amostragem, acompanhadas de leituras de COV com equipamento expedito de campo, tendo-se observado, em termos genéricos, teores baixos de COV.

Com base no uso histórico do local as amostras de solo foram analisadas para os TPH (C5-C40), metais, PAH, BTEX e COV. Observou-se que, da totalidade das amostras analisadas, apenas

cerca de 12,1% apresentaram teores acima dos valores de referência, sendo que a contaminação pontual de metais e de PAH se encontra na camada de aterro, sendo a contaminação por TPH mais generalizada.

Para a avaliação do comportamento geoquímico dos contaminantes foi realizada uma análise estatística dos resultados laboratoriais, que concluiu que existe uma maior variabilidade dos teores de TPH na camada de calcário, reforçando a ideia de que esta litologia serve como principal mecanismo de transporte. Para a análise multivariada foi realizada uma ACP para os contaminantes de interesse, tendo-se concluído que o zinco, o cobre, o arsênio, o mercúrio e o benzo(a)pireno ocorrem frequentemente associados entre si e que o chumbo poderá ocorrer associado aos TPH.

Foi construído o modelo tridimensional local da contaminação, que permitiu o zonamento e quantificação do volume de solos contaminados na área. Para a gestão sustentada dos solos contaminados a escavar, foi realizada a sua caracterização, quanto sua à perigosidade enquanto resíduo e quanto à sua admissibilidade em aterro para destino final, tendo-se concluído que, das cerca de 100 amostras analisadas, apenas 10% apresentam características de resíduo perigoso, localizando-se as mesmas na zona centro-oeste e a sul da área de estudo.

Embora os resultados obtidos sobre a morfologia e volume dos solos contaminados se afigurem satisfatórios e concordantes com os resultados de estudos anteriormente realizados em 2018/2019, considera-se fundamental a sua validação, quer através da comparação dos resultados com novos dados, adquiridos para esse efeito, quer através da simulação de novos modelos com subconjuntos de dados e/ou do enriquecimento informação complementar, ou outros métodos matemáticos, que permitam a sua otimização e redução da incerteza associada à modelação.

Conclui-se que a metodologia aplicada e complementada com a modelação 3D de dados geoambientais e a caracterização da perigosidade e admissibilidade dos solos contaminados em aterro, se apresenta como ferramenta chave para a gestão sustentável de locais contaminados, em particular, em estudos de avaliação de locais para o licenciamento de projetos de operação urbanística, bem como para o licenciamento de projetos de remediação de solo.

Por último, a próxima fase a ser desenvolvida será o desenvolvimento e aplicação de um plano de remediação dos solos contaminados de forma a diminuir os teores de contaminantes presentes no solo para valores abaixo dos respetivos VR selecionados. Assim, durante a operação de remediação dos solos contaminados, deve também ser desenvolvido e aplicado um plano de amostragem dos solos remanescentes (incluindo base e paredes/taludes do vazio de escavação antes do seu enchimento, se aplicável) que visa avaliar a eficiência do método em questão, face aos objetivos fixados.

Referências bibliográficas

- [1] Ecosolos (2000). *Inventário Preliminar de Áreas Potencialmente Contaminadas em Portugal*. IPE – REGIA.
- [2] Panagos, P., Van Liedekerke, M., Yigini, Y., Montanarella, L. (2013). *Contaminated sites in Europe: review of the current situation based on data collected through a European network*. Journal of Environmental and Public Health.
- [3] U.S Environmental Protection Agency (1980). *Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act of 1980*.
- [4] American Society for Testing and Materials (2021). *E1527-21: Standard Practice for Environmental Site Assessments: Phase I Environmental Site Assessment Process*.
- [5] American Society for Testing and Materials (2020). *E1903-19: Standard Practice for Environmental Site Assessments: Phase II Environmental Site Assessment Process*.
- [6] Parlamento Europeu (2018). *Relatório sobre a execução do 7.º Programa de Ação em matéria de Ambiente*. Consultado em 29 de janeiro de 2023. Disponível em: https://www.europarl.europa.eu/doceo/document/A-8-2018-0059_PT.html.
- [7] PDML (2011). *Regulamento – Plano Diretor Municipal de Lisboa. Câmara Municipal de Lisboa. Diário da República, 2.ª série – N.º 168 – 30 de agosto de 2012, p. 8*.
- [8] Assembleia da República (2020). *Decreto de Lei n.º 102D/2020, de 10 de Dezembro*. Diário da República n.º 239/2020, 1º Suplemento, Série I.
- [9] Agência Portuguesa do Ambiente (2019a). *Guia Técnico – Valores de referência para o Solo*.
- [10] Ontario Ministry of the Environment (2011). *Soil, Ground Water and Sediment Standards for Use Under Part XV.1 of the Environmental Protection Act*.
- [11] Agência Portuguesa do Ambiente (2020). *Guia de Classificação de Resíduos*.
- [12] União Europeia (2014). *Regulamento (UE) N.º 1357/2014 da Comissão de 18 de dezembro de 2014*. Jornal Oficial da União Europeia.
- [13] Parlamento Europeu (2008). *Regulamento (CE) N.º 1272/2008 do Parlamento Europeu e do Conselho de 16 de Dezembro de 2008*. Jornal Oficial da União Europeia.
- [14] Agência Europeia das Substâncias Químicas (2023). *C&L Inventory*. Consultado em 21 de fevereiro de 2023. Disponível em: <https://echa.europa.eu/pt/>.
- [15] União Europeia (2017). *Regulamento (UE) N.º 2017/997 do Conselho de 8 de junho de 2017*. Jornal Oficial da União Europeia.
- [16] União Europeia (2014). *Decisão da Comissão 2014/955/EU de 18 de dezembro de 2014*. Diretiva 2008/98/CE do Parlamento Europeu e do Conselho. Jornal Oficial da União Europeia.

- [17] UK Environment Agency (2021). Waste Classification: Guidance on the classification and assessment of waste. *Technical Guidance WM3*.
- [18] Assembleia da República (2006). *Decreto de Lei n.º 178/2006, de 5 de Setembro*. Diário da República n.º 171/2006, Série I.
- [19] Agência Portuguesa do Ambiente (2021). *Medidas/recomendações a adotar em matéria de licenciamento, acompanhamento da execução, fiscalização e inspeção de operações urbanísticas – vertente avaliação e remediação do solo*.
- [20] Noctula, Consultores em Ambiente (2023). *ProSolos – Prevenção da Contaminação e Remediação dos Solos*. Disponível em: <http://noctula.pt/prosolos-prevencao-da-contaminacao-e-remediacao-dos-solos/>.
- [21] Santos, S. L. (2018). *Metodologia para a avaliação de locais potencialmente contaminados em ambiente urbano*. NOVA School of Science & Technology, Setúbal.
- [22] Costa, C., Brito, M. G., Vendas, D. F., Lopes M., Caramelo A. (2015). *Solos Contaminados – O Problema e as Soluções de Remediação*. *Apemeta*, pp. 32-35.
- [23] ISO (2017) *ISO 18400-102: Soil quality – Sampling – Part 102: Selection and application of sampling techniques*.
- [24] ISO (2017) *ISO 18400-105: Soil quality – Sampling – Part 105: Packaging, transport, storage and preservation of samples*.
- [25] ISO (2017) *ISO 18400-106: Soil quality – Sampling – Part 106: Quality control and quality assurance*.
- [26] ISO (2002). *ISO 10381-1: Soil quality – Sampling – Part 1: Guidance on the design of sampling programmes*.
- [27] CETESB (1999). *6300 Amostragem do Solo*. Projeto CETESB-GTZ.
- [28] American Society for Testing and Materials (2016). *E1689-95: Standard Guide for Developing Conceptual Site Models for Contaminated Sites*.
- [29] Almeida, J. (2018). *Introdução a geoestatística e variografia in Geoestatística e Tratamento de Dados*, pp. 89-123, 138-140.
- [30] Varella, C. A. A. (2008). *Análise multivariada aplicada as ciências agrárias*. Seropédica: Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.
- [31] Hongyu, K., Sandanielo, V. L. M., & de Oliveira Junior, G. J. (2016). *Análise de componentes principais: resumo teórico, aplicação e interpretação*. *E&S Engineering and science*, pp. 83-90.
- [32] Gomes, C. & Sant’Ovaia, H. (2011). *Modelos de anisotropia da susceptibilidade magnética versus modelação de processos geológicos*. Simpósio: Modelação de sistemas geológicos.
- [33] Caumon, G. *et al.* (2009). *Surface-Based 3D Modeling of Geological Structures*. *Math Geosci*, pp. 927-945.

- [34] Martin, R. & Boisvert, J. B. (2017). *Iterative refinement of implicit boundary models for improved geological feature reproduction*. Computers and Geosciences, pp. 1-15.
- [35] Hillier, M. J. et al. (2014). *Three-Dimensional Modelling of Geological Surfaces Using Generalized Interpolation with Radial Basis Functions*. Math Geosci, pp. 931-953.
- [36] Wilde, B. J. & Deutsch, C. V. (2012). *Kriging and Simulation in Presence of Stationary Domains: Developments in Boundary Modeling*. Quantitative geology and Geostatistics, pp. 289-290.
- [37] União Europeia (1996). *Natura 2000: Portugal na escala 1:150 000*.
- [38] Instituto da Conservação da Natureza e das Florestas (2009). *Rede Nacional de Áreas Protegidas (RNAP)*.
- [39] RAMSAR (2023). *RAMSAR Sites Information Service*. Consultado em 21 de fevereiro de 2023. Disponível em: <https://rsis.ramsar.org/>.
- [40] Manuppella et al. (2011). *Carta Geológica e Notícia Explicativa da Folha 34 B (Cascais) da Carta Geológica de Portugal na escala 1/50 000*. Laboratório Nacional de Energia e Geologia.
- [41] Pais et al. (2006) – *Carta Geológica e Notícia Explicativa da Folha 34 D (Lisboa) da Carta Geológica de Portugal na escala 1/50 000*. Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação.
- [42] Almeida et al. (2000). *Orla Ocidental (O). Sistema Aquíferos de Portugal Continental*, pp. 134-155.
- [43] Simas, L. S. B. (2014). *Índices de Vulnerabilidade à Contaminação de Massas de Água Subterrânea: aplicação à delimitação da Rede Ecológica Nacional no Concelho de Almada (Portugal)*. Universidade de Lisboa, Lisboa.
- [44] Terzaghi, K. & Peck, R. B. (1948). *Physical Properties of Soils. Soil Mechanics in Engineering Practice*, pp. 73.
- [45] Senkan, S. et al. (2003). *Photoionization detection (PID) as a high throughput screening tool in catalysis. Applied Catalysis A: General*, pp. 97-106.
- [46] U.S Environmental Protection Agency (2007). *Method 3815: Screening Solid Samples for Volatile Organics*.
- [47] CETESB (2017). *Ficha de Informação Toxicológica – Arsénio*.
- [48] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2007). *Toxicological Profile for Arsenic*. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- [49] Andrade, D. F. & Rocha, M. S. (2014). *A Toxicidade do Arsénio e sua Natureza*. Revista Acadêmica Oswaldo Cruz, pp. 102-111.
- [50] Pratush, A., Kumar, A., Hu, Z. (2018). *Adverse effect of heavy metals (As, Pb, Hg and Cr) on health and their bioremediation strategies: a review. International Microbiology*, pp. 97-106.
- [51] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2020). *Toxicological profile for Lead*. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

- [52] Schifer, T. *et al.*, (2005). *Aspetos Toxicológicos do Chumbo*. *Infarma*, v.17, pp. 67-72.
- [53] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2004). *Toxicological profile for Copper*. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- [54] National Center for Biotechnology Information (2023). *PubChem Compound Summary for CID 23978, Copper*. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Copper>.
- [55] Barcelos, T. D. J. (2008). *Cobre: Vital ou Prejudicial para a Saúde Humana?*. Universidade da Beira Interior, Castelo Branco.
- [56] Biester, H., *et al.* (2001). *Binding and mobility of mercury in soils contaminated by emissions from chlor-alkali plants*. *The Science of the Total Environment*, pp. 191-203.
- [57] Wang, J., *et al.* (2012). *Remediation of mercury contaminated sites – A review*. *Journal of Hazardous Materials*, pp. 1-18.
- [58] Pogrzeba, M., *et al.* (2016). *Ecological strategy for soil contaminated with mercury*. *Plant Soil*, pp. 371-387.
- [59] National Center for Biotechnology Information (2023). *PubChem Compound Summary for CID 23931, Mercury*. Consultado em 10 de janeiro de 2023. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Mercury>.
- [60] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2022). *Toxicological profile for Mercury*. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- [61] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2005). *Toxicological profile for Zinc*. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- [62] Nriagu, J. (2007). *Zinc Toxicity in Humans*. School of Public Health, University of Michigan.
- [63] Boysen, G. (2003). *Analysis of DNA and protein adducts of benzo[a]pyrene in human tissues using structure-specific methods*. *Mutation Research*, pp. 17-30.
- [64] National Center for Biotechnology Information (2023). *PubChem Compound Summary for CID 2336, Benzo[a]pyrene*. Consultados em 9 de janeiro de 2023. Consultado em: [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Benzo a pyrene](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Benzo_a_pyrene).
- [65] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (1995). *Toxicological profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)*. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- [66] Akpoveta, O.V. *et al.* (2011). *A pilot study on the biodegradation of hydrocarbon and its kinetics on querosene simulated soil*. *International Journal of Environmental Sciences*, pp. 54-67.
- [67] Maiyoh, G.K. *et al.* (2015). *Effects and mechanisms of kerosene use-related Toxicity*. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, pp. 57-60.
- [68] CVRM – Centro de Geosistemas do IST (1989). *Programa ANDAD - Manual do utilizador*.
- [69] Sequeent (2019). *User Manual for Leapfrog Geo version 5.0*, pp. 38-40.



2023

JOÃO COSTA

AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DOS SOLOS DE UM LOTE DE TERRENO EM MEIO URBANO PARA USO COMERCIAL