

MARCOS ANDRÉ DO CÔTO RIBEIRO

**CONTAMINAÇÃO DO SOLO POR METAIS
PESADOS**

Dissertação apresentada para obtenção do
Grau de Mestre em Engenharia do Ambiente –
Gestão e Ordenamento Ambiental no Curso de
Mestrado em Engenharia do Ambiente
conferido pela Universidade Lusófona de
Humanidades e Tecnologias

Orientadora: Prof.^a Doutora Fátima Alexandra
Remiz Pereira Africano

Co-orientadora: Prof.^a Mestre Anabela
Gonçalves Cruces

Universidade Lusófona de Humanidades e Tecnologias

Faculdade de Engenharia

Engenharia do Ambiente

Lisboa

Junho 2013

À minha mãe,
por todo o apoio
e amor incondicional.

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho resulta não só do empenho individual, mas resulta também da intervenção directa e indirecta de algumas pessoas que ajudaram a fazer desta etapa um marco importante na minha vida pessoal e profissional.

Em primeiro lugar agradeço à minha família, aos meus pais e à minha irmã, por todo o apoio prestado, por todo o incentivo constante no decorrer desta trajetória, e por estarem presentes nos momentos de insegurança, exaustão e satisfação. Por serem o meu eterno porto seguro e a minha maior dívida.

Agradeço à Professora Anabela Cruces, co-orientadora deste trabalho, pela partilha de informação e conhecimento, pelas sugestões de utilidade inestimável, pelo brilhante profissionalismo, pela disponibilidade e apoio que mesmo à distância se fez sempre presente.

Agradeço à Doutora Fátima Africano, orientadora deste trabalho, pela sua disponibilidade, por todo o apoio prestado e por todas as críticas construtivas que ajudaram a melhorar este trabalho.

Agradeço aos meus colegas de trabalho por todo o incentivo e apoio prestado.

Um agradecimento especial, à minha amiga Nídia Freitas, por estar presente em todos os momentos importantes da minha trajetória pessoal, profissional e académica.

Não podia, também, deixar de agradecer à Eng.^a Berta Peso, pois sem ela a realização deste trabalho não teria sido possível.

RESUMO

Sendo o solo, um recurso natural com uma multiplicidade de funções, torna-se urgente e necessário protegê-lo de todas as fontes de contaminação. O presente trabalho tem como principais objectivos analisar as concentrações e o comportamento dos metais pesados no solo; dar a conhecer alguns casos de contaminação e descontaminação do solo em Portugal, sendo os primeiros provenientes não só de actividades industriais e de resíduos mas também da indústria extractiva; analisar a legislação nacional e internacional (oriunda de Ontário, Holanda e Espanha) no âmbito da contaminação/remediação do solo por metais pesados; analisar as principais tecnologias e técnicas (*in-situ* e *ex-situ*) de reabilitação de solos contaminados; investigar um caso-estudo relativo à contaminação do solo por As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn de uma unidade fabril; analisar, a evolução destes elementos entre 1997 e 2007; e comparar os teores obtidos neste estudo com os teores considerados naturais e os teores da legislação, uma vez que é importante diferenciar as situações de concentrações elevadas como consequência da contaminação do solo de origem antrópica das concentrações “naturais” elevadas que resultam da assinatura geoquímica do material parental do solo (rocha-mãe). Os resultados mostraram concentrações máximas de 14mg/kg de As, 1mg/kg de Cd, 39mg/kg de Cr, 62mg/kg de Cu, 1,2mg/kg de Hg, 29mg/kg de Ni, 170mg/kg de Pb e 790mg/kg de Zn, maioritariamente no solo superficial, excepto no caso do Hg. O Zn, Pb, Cr e Ni são os elementos que se encontram presentes em maior número de locais com concentrações mais elevadas, nos parques de armazenamento de resíduos, no parque de armazenamento de bobinas, na zona de depósitos de óleos a granel e na zona da portaria de entrada dos funcionários. O Pb e o Zn são os únicos metais pesados presentes no solo que atingem concentrações acima do *Intervention value*, de Ontário, que representa um nível de qualidade do solo acima do qual existem riscos para a saúde humana e para o ambiente, e implica intervenção imediata, podendo optar-se por tratamento *in-situ*, *ex-situ* ou remoção para aterro. Optando-se por esta última hipótese, estes solos contaminados com Zn, devem ser encaminhados para aterro de inertes. O caso do Pb demonstra a problemática em utilizar metodologias internacionais para o estudo de contaminação de solos nacionais. Perante a legislação internacional, a concentração máxima de Pb é considerada como uma concentração “problemática” perante o valor de referência de Ontário mas é, ao mesmo tempo, considerado como um valor não preocupante perante a legislação de Holanda, Madrid e Catalunha.

Palavras-chave: Solo, Metais Pesados, Legislação Nacional e Internacional, Valores de Fundo, Valores de Referência.

ABSTRACT

The soil, as a natural resource, has a multiplicity of functions, so it is urgent and necessary to protect it from all sources of contamination. This work has as main objectives to analyze the concentration and behavior of heavy metals in the soil, make known some cases of contamination and decontamination of soil in Portugal, the first arising not only from industrial activities and waste but also from the mining industry; to analyze national and international regulations (from Ontario, Netherlands and Spain) in the framework of contamination/remediation of soil by heavy metals; to analyze the best technologies (*in-situ* and *ex-situ*) for the remediation of contaminated soils; to investigate a case-study about soil contamination by As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn in an industrial brownfield site, to analyze the evolution of these elements between 1997 and 2007; and to compare the concentrations obtained in this study with the background values and legal values, since it's important to distinguish between situations of antropic contamination of the soil and the situations of 'natural' high concentrations that result geochemical signature from soil parental material (bedrock). The results showed maximum concentration of 14mg/kg (As), 1mg/kg (Cd), 39mg/kg (Cr), 62mg/kg (Cu), 1.2 mg/kg (Hg), 29mg/kg (Ni), 170mg/kg (Pb) and 790mg/kg (Zn), mainly in topsoil, except in the case of Hg. The Zn, Pb, Cr and Ni are the elements that are present in more locations with higher concentrations in the parks waste storage, the park storage reels, in the park of bul oils deposits and in the entrance of employee. Pb and Zn are the only heavy metals that reach concentrations above the Intervention values (from Ontario regulation) that represents a quality level above the ground which there are risks to human health and the environment, and requires immediate intervention, may choose to treat *in-situ*, *ex-situ* or to remove to a landfill. In the last option, these contaminated soils with Zn, should be sent to landfill for inert materials. The case of Pb demonstrates the problem of using international benchmarks for the study of soil contamination in Portugal. Under international laws, the maximum concentration of Pb in soils is regarded as a "problem" according with the Ontario regulations but at the same time is regarded as a not disturbing concentration under the laws of Netherlands and Spain.

Key words: Soil, Heavy Metals, National and International Regulations, Background Values, Reference Values.

ABREVIATURAS

a.C. – antes de Cristo

APA – Agência Portuguesa do Ambiente

Ag – Prata

Ar – Argon

As – Arsénio

ASP – Amostras de Solo Profundo

ASPxA – Amostras de Solo Profundo do nível superior

ASPxB – Amostras de Solo Profundo do nível intermédio

ASPxC – Amostras de Solo Profundo do nível inferior

ASSx – Amostras de Solo Superficial no ponto x

Ba – Bário

C – Carbono

Ca – Cálcio

Cd – Cádmió

cm – Centímetro

Co – Cobalto

CO₂ – Dióxido de carbono

Cr – Crómio

Cu – Cobre

EDM – Empresa de Desenvolvimento Mineiro

E_h – Diferença multivoltaica do potencial entre um eléctrodo *Pt* e um eléctrodo-padrão *H*

EPA – Environmental Protection Agency

ETAR – Estação de Tratamento de Águas Residuais

EUA – Estados Unidos da América

FAO – Food and Agriculture Organization of the United States

Fe – Ferro

Fig. – Figura

HCBs – Hidrocarbonetos cíclicos polifenilos

Hg – Mercúrio

ICP-AES – Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy

i.e. – Isto é

IGM – Instituto Geológico e Mineiro

ISSS – Sociedade Internacional de Ciências do Solo

K – Potássio

LNEC – Laboratório Nacional de Engenharia Civil

m – metros

Mn – Manganês

Mo – Molibdénio

N – Azoto

Na – Sódio

NGR – Niveles Genericos de Referencia

Ni – Níquel

NZVI – Nano-partículas de ferro zero valente

O – Oxigénio

P – Fósforo

PAHs – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Pb – Chumbo

PCBs – Compostos Bifenilos Policlorados

pE – Valor logarítmico da actividade dos electrões

PESGRI – Plano Estratégico de Gestão de Resíduos Industriais

S – Enxofre

Sb – Antimónio

SGV – Soil Guideline Value

SMR – Soil Standard Reference Material

Sn – Estanho

Sr – Estrôncio

SROA – Serviço de Reconhecimento e Ordenamento Agrário

UNESCO – United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization

V – Vanádio

VR90 – Valores de fundo para solos da Comunidade de Madrid

vs. – *Versus*

Zn – Zinco

ÍNDICE

INTRODUÇÃO	10
CAPÍTULO 1 – O SOLO.....	14
CAPÍTULO 2 – ALGUNS CONCEITOS EM AVALIAÇÃO AMBIENTAL	26
CAPÍTULO 3 – METAIS PESADOS	33
3.1. <i>Fontes de Metais Pesados no solo</i>	35
3.1.1. Arsénio.....	39
3.1.2. Cádmio.....	41
3.1.3. Chumbo.....	43
3.1.4. Cobre	45
3.1.5. Crómio.....	46
3.1.6. Mercúrio	48
3.1.7. Níquel.....	50
3.1.8. Zinco	53
CAPÍTULO 4 – CONTAMINAÇÃO DO SOLO EM PORTUGAL	55
4.1. <i>Actividades Industriais e de Resíduos</i>	55
4.2. <i>Indústria Extractiva</i>	59
4.3. <i>Descontaminação do Solo em Portugal</i>	68
4.3.1. Projecto ERASE (Estarreja)	69
4.3.2. Estudo realizado na EXPO 98 (Lisboa).....	70
4.3.3. Projecto de recuperação da lagoa da Palmeira (Seixal)	71
4.3.4. Projecto METALIMEX (Setúbal).....	72
4.3.5. Estudo realizado no Parque Empresarial do Barreiro (Barreiro)	72
4.3.6. Estudo realizado nos terrenos da Siderurgia Nacional (Seixal)	73
CAPÍTULO 5 – ENQUADRAMENTO LEGAL NACIONAL	75
CAPÍTULO 6 – ENQUADRAMENTO LEGAL INTERNACIONAL	83
6.1. <i>Legislação de Ontário</i>	83
6.2. <i>Legislação Holandesa</i>	89
6.3. <i>Legislação Espanhola</i>	97
6.3.1. Legislação da Comunidade de Madrid.....	100
6.3.2. Legislação da Catalunha.....	102
CAPÍTULO 7 – TECNOLOGIAS DE REABILITAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS	105
7.1. <i>Principais Tecnologias In-Situ</i>	106
7.1.1. Técnicas Biológicas.....	106
7.1.2. Técnicas Térmicas	109
7.1.3. Técnicas Físicas e Químicas	110

7.2. Principais Tecnologias Ex-Situ.....	114
7.2.1. Técnicas Biológicas.....	114
7.2.2. Técnicas Térmicas.....	115
7.2.3. Técnicas Físicas e Químicas.....	116
CAPÍTULO 8 – CASO-ESTUDO.....	118
8.1. Planeamento da Amostragem.....	119
8.1.1. Locais de Amostragem e Codificação das Amostras.....	119
8.1.2. Definição do Tipo de Amostras.....	120
8.1.3. Recolha das Amostras Superficiais.....	123
8.1.4. Recolha das Amostras Profundas.....	125
8.1.5. Acondicionamento e Expedição das Amostras.....	125
8.2. Trabalhos de campo.....	125
8.3. Laboratório de Realização dos Ensaios.....	126
8.3.1. Parâmetros Analisados.....	126
8.3.2. Métodos e Técnicas de Análise Utilizadas.....	127
8.4. Resultados e Discussão.....	128
8.4.1. Arsénio.....	129
8.4.2. Cádmio.....	133
8.4.3. Chumbo.....	137
8.4.4. Cobre.....	143
8.4.5. Crómio.....	149
8.4.6. Mercúrio.....	156
8.4.7. Níquel.....	160
8.4.8. Zinco.....	166
8.4.9. Evolução da Contaminação.....	173
8.5. Comparação entre os valores obtidos neste trabalho e a legislação internacional.....	178
CONCLUSÕES.....	196
BIBLIOGRAFIA.....	203
ANEXOS.....	215
ÍNDICE DE ANEXOS.....	216

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 1 – Alguma terminologia utilizada, em diferentes legislações internacionais, na avaliação de risco em solos contaminados por substâncias perigosas.	31
Quadro 2 – Produção mineira de alguns elementos químicos a nível mundial (retirado de: Alloway, 2010).	35
Quadro 3 – Concentrações de elementos químicos (mg/kg) em diferentes materiais geológicos (retirado de: Alloway, 2010).	36
Quadro 4 – Concentração máxima de elementos químicos em solos superficiais da Europa e EUA e concentrações médias de elementos químicos nos solos a nível mundial (mg/kg) (retirado de Alloway, 2010).	38
Quadro 5 – Fontes naturais e antropogénias de elementos químicos e suas formas mais comuns nos resíduos (retirado de Adriano 2001).	38
Quadro 6 – Posição dos elementos químicos, estudados neste trabalho,	39
Quadro 7 – Quantificação dos locais potencialmente contaminados na península de Setúbal por município em 2002, de acordo com DL 89/2002.	58
Quadro 8 – Classificação de materiais dragados de acordo com o grau de contaminação (mg/kg) (retirado da Portaria 1450/2007 de 12 de Novembro).	78
Quadro 9 – Critérios de admissão (nas análises sobre o resíduo) e Critérios de aceitação (nas análises sobre o eluato), para colocação dos resíduos nos vários tipos de aterro (retirado de Decreto-Lei n.º 152/2002 de 23 de Maio).	80
Quadro 10 – Valores limites para admissão dos resíduos nos vários tipos de aterro (retirado de Decreto-Lei n.º 183/2009 de 10 de Agosto).	81
Quadro 11 – VALORES DE FUNDO do solo (tendo em conta o tipo de utilização do mesmo) da água subterrânea e sedimento, de acordo com Ontario Ministry of the Environment, 2011.	86
Quadro 12 – VALORES DE REFERÊNCIA para CONDIÇÕES NORMAIS DE PROFUNDIDADE DO SOLO, tendo em conta o tipo de utilização do mesmo e em condições de ÁGUA POTÁVEL, de acordo com Ontario Ministry of the Environment, 2011.	87
Quadro 13 – VALORES DE REFERÊNCIA para CONDIÇÕES NORMAIS DE PROFUNDIDADE DO SOLO, tendo em conta o tipo de utilização do mesmo e em condições de ÁGUA NÃO POTÁVEL, de acordo com Ontario Ministry of the Environment, 2011.	87

Quadro 14 – VALORES DE REFERÊNCIA para SOLOS ESTRATIFICADOS, tendo em conta o tipo de utilização do mesmo e em condições de ÁGUA POTÁVEL, de acordo com Ontario Ministry of the Environment, 2011.....	87
Quadro 15 – VALORES DE REFERÊNCIA para SOLOS ESTRATIFICADOS, tendo em conta o tipo de utilização do mesmo e em condições de ÁGUA NÃO POTÁVEL, de acordo com Ontario Ministry of the Environment, 2011.....	88
Quadro 16 – VALORES DE REFERÊNCIA para SOLOS SUPERFICIAIS, tendo em conta o tipo de utilização do mesmo e em condições de ÁGUA POTÁVEL, de acordo com Ontario Ministry of the Environment, 2011.	88
Quadro 17 – VALORES DE REFERÊNCIA para SOLOS SUPERFICIAIS, tendo em conta o tipo de utilização do mesmo e em condições de ÁGUA NÃO POTÁVEL, de acordo com Ontario Ministry of the Environment, 2011.....	88
Quadro 18 – VALORES DE REFERÊNCIA para SOLOS que se encontram a 30 METROS DE ÁGUAS SUPERFICIAIS, tendo em conta o tipo de utilização do solo e em condições de ÁGUA POTÁVEL, de acordo com Ontario Ministry of the Environment, 2011.....	89
Quadro 19 – VALORES DE REFERÊNCIA para SOLOS que se encontram a 30 METROS DE ÁGUAS SUPERFICIAIS em condições de ÁGUA NÃO POTÁVEL, de acordo com Ontario Ministry of the Environment, 2011.	89
Quadro 20 – VALORES DE FUNDO, VALORES DE INTERVENÇÃO e VALORES MÁXIMOS PERMITIDOS NO SOLO tendo em conta a função do mesmo, de acordo com a Soil Remediation Circular 2009 e Soil Quality Regulation 2006...	96
Quadro 21 – Constantes de metais necessárias para a conversão dos valores presentes no Quadro 20 (retirado de Soil Remediation Circular 2009).....	97
Quadro 22 – VALORES DE REFERÊNCIA e VALORES DE FUNDO para elementos químicos na Comunidade de Madrid, de acordo com a Orden 2770/2006.....	102
Quadro 23 – Actualização dos VALORES DE REFERÊNCIA e VALORES DE FUNDO para elementos químicos na Comunidade de Madrid, de acordo com a Orden 761/2007	102
Quadro 24 – VALORES DE REFERÊNCIA e VALORES DE FUNDO para elementos químicos do solo na Catalunha, de acordo com a Agència de Residus de Catalunya.	104
Quadro 25 – Classificação dos métodos de remediação com nanopartículas, de acordo com Mueller & Nowack, 2010.....	113
Quadro 26 – Exemplos do uso de nanopartículas na remediação, de acordo com Mueller & Nowack, 2010.....	113

Quadro 27 – Técnicas mais vantajosas na remediação de solos contaminados com metais pesados, de acordo com FRTR, 2013.	117
Quadro 28 – Comparação entre o valor típico e a concentração máxima dos elementos químicos (mg/kg) observados na zona de implementação da unidade fabril em estudo e valores de fundo dos mesmos elementos em solos internacionais obtidos na legislação Holandesa, Ontário e nas Comunidades de Madrid e Catalunha.	184
Quadro 29 – Associação entre os elementos químicos nas amostras de solo da unidade fabril.	190
Quadro 30 – Comparação entre os valores de referência (de Ontário, Madrid e Catalunha), os valores de intervenção e valores máximos permitidos (de Holanda) com as concentrações de elementos químicos nos locais mais contaminados da unidade fabril em estudo.	192
Quadro 31 – Comparação de valores dos elementos químicos nas amostras de solo mais contaminadas com os critérios de aceitação em aterro, de acordo com o Decreto-Lei n.º 152/2002 de 23 de Maio.	194

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Causas, Consequências e Medidas de Protecção para os problemas que põem em causa a qualidade do solo (retirado de: European Environment Agency 2000).	11
Figura 2 – Localização, a nível europeu, das indústrias e das fontes industriais de contaminação (retirado de: European Environment Agency 2000).	12
Figura 3 – Classes de partículas de acordo com o sistema adoptado em Portugal para a textura do solo (IUSS) e comparação com dois sistemas muito generalizados (USDA e FAO) (valores em μm) (retirado de: Santos et.al., 2012).	16
Figura 4 – Classificação textural do solo (retirado de: Gomes & Silva, 1962).	17
Figura 5 – Classificação textural de Flemming (2000) para sedimentos (retirado de: Cruces, em publicação).	18
Figura 6 – Grupos de contaminantes (retirado de EP Solos e Sedimentos, 2012).	27
Figura 7 – Inventariação do número de locais potencialmente contaminados de acordo com o tipo de ocupação/actividade em 1998 (retirado de LNEC 1998).	57
Figura 8 – Localização das áreas mineiras do grupo dos sulfuretos polimetálicos maciços (retirado de EDM 2013).	61
Figura 9 – Localização das áreas mineiras do grupo dos metais básicos (retirado de EDM 2013).	61
Figura 10 – Localização das áreas mineiras do grupo do ouro (retirado de EDM 2013).	62
Figura 11 – Localização das áreas mineiras do grupo dos minérios radioactivos (retirado de EDM 2013).	63
Figura 12 – Localização das áreas mineiras do grupo do estanho e volfrâmio (retirado de EDM 2013).	64
Figura 13 – Localização das áreas mineiras do grupo do ferro e/ou manganês (retirado de EDM 2013).	64
Figura 14 – Localização das áreas mineiras do grupo “outros” (retirado de EDM 2013).	65
Figura 15 – Visão geral da actual legislação holandesa relativa à qualidade do solo juntamente com as directivas europeias nesta matéria (retirado de: Environment and Spatial Planning Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment, 2010).	93
Figura 16 – Ilustração dos limites de referência da qualidade do solo na legislação holandesa (adaptado de Environment and Spatial Planning Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment, 2010).	96

Figura 17 – Localização das amostras superficiais (profundidade > 0,60m) referenciadas como ASSx (em que ASS significa <u>A</u> mostra de <u>S</u> olo <u>S</u> uperficial e x é o número que identifica a amostra individual.	121
Figura 18 – Localização das amostras profundas do nível superior (profundidade > 1,45m) referenciadas como ASPxA (em que ASP significa <u>A</u> mostra de <u>S</u> olo <u>P</u> rofundo, x é o número que identifica a amostra individual e <u>A</u> corresponde ao nível superior).	121
Figura 19 – Localização das amostras profundas do nível intermédio (profundidade > 2,18m), referenciadas como ASPxB (em que ASP significa <u>A</u> mostra de <u>S</u> olo <u>P</u> rofundo, x é o número que identifica a amostra individual e <u>B</u> corresponde ao nível intermédio).	122
Figura 20 – Localização das amostras profundas do nível inferior (profundidade > 7,57m), referenciadas como ASPxC (em que ASP significa <u>A</u> mostra de <u>S</u> olo <u>P</u> rofundo, x é o número que identifica a amostra individual e <u>C</u> corresponde ao nível superior).	122
Figura 21 – Localização e referenciação de toda a amostragem (superficial e em profundidade).	123
Figura 22 – Localização da amostragem comparativamente às instalações industriais. A – Representação ilustrativa das zonas/actividades da unidade fabril em estudo; B – Localização de toda a amostragem relativamente às zonas/actividades da unidade fabril em estudo.....	124
Figura 23 – Comparação da concentração de arsénio (em mg/kg) nas várias amostragens realizadas a diferentes profundidades.	130
Figura 24 – Comparação da concentração de cádmio (em mg/kg) nas várias amostragens realizadas a diferentes profundidades.	134
Figura 25 – Comparação da concentração de chumbo (em mg/kg) nas várias amostragens realizadas a diferentes profundidades.	139
Figura 26 – Comparação da distribuição da concentração de Pb em profundidade com a concentração à superfície (no local mais próximo). Referência ex: ASS14 (ASP3) – ASS14 – amostra superficial mais próxima de ASP3 (A,B,C).	142
Figura 27 – Comparação da concentração de cobre (em mg/kg) nas várias amostragens realizadas a diferentes profundidades.	145
Figura 28 – Comparação da distribuição da concentração de Cu em profundidade com a concentração à superfície (no local mais próximo). Referência ex: ASS14 (ASP3) – ASS14 – amostra superficial mais próxima de ASP3 (A,B,C).	148

Figura 29 – Comparação da concentração de crómio (em mg/kg) nas várias amostragens realizadas a diferentes profundidades.	152
Figura 30 – Comparação da distribuição da concentração de Cr em profundidade com a concentração à superfície (no local mais próximo). Referência ex: ASS14 (ASP3) – ASS14 – amostra superficial mais próxima de ASP3 (A,B,C).	155
Figura 31 – Comparação da concentração de mercúrio (em mg/kg) nas várias amostragens realizadas a diferentes profundidades.	157
Figura 32 – Comparação da concentração de níquel (em mg/kg) nas várias amostragens realizadas a diferentes profundidades.	162
Figura 33 – Comparação da distribuição da concentração de Ni em profundidade com a concentração à superfície (no local mais próximo). Referência ex: ASS14 (ASP3) – ASS14 – amostra superficial mais próxima de ASP3 (A,B,C).	165
Figura 34 – Comparação da concentração de zinco (em mg/kg) nas várias amostragens realizadas a diferentes profundidades.	169
Figura 35 – Comparação da distribuição da concentração de Zn em profundidade com a concentração à superfície (no local mais próximo). Referência ex: ASS14 (ASP3) – ASS14 – amostra superficial mais próxima de ASP3 (A,B,C).	172
Figura 36 – Concentrações de cobre nas amostras de solo da unidade fabril nos anos de 1997 e 2007.....	174
Figura 37 – Concentrações de crómio nas amostras de solo da unidade fabril nos anos de 1997 e 2007.....	175
Figura 38 – Concentrações de chumbo nas amostras de solo da unidade fabril nos anos de 1997 e 2007.....	176
Figura 39 – Concentrações de zinco nas amostras de solo da unidade fabril nos anos de 1997 e 2007.....	177
Figura 40 – Concentrações de hidrocarbonetos totais nas amostras de solo da unidade fabril nos anos de 1997 e 2007.....	178
Figura 41 – Comparação entre os valores de As obtidos no presente estudo com materiais de referência internacionais e com os valores mínimo e máximo da legislação internacional.	185
Figura 42 – Comparação entre os valores de Cd obtidos no presente estudo com materiais de referência internacionais e com os valores mínimo e máximo da legislação internacional.	186
Figura 43 – Comparação entre os valores de Cu obtidos no presente estudo com materiais de referência internacionais e com os valores mínimo e máximo da legislação internacional.	186

Figura 44 – Comparação entre os valores de Cr obtidos no presente estudo com materiais de referência internacionais e com os valores mínimo e máximo da legislação internacional.	187
Figura 45 – Comparação entre os valores de Pb obtidos no presente estudo com materiais de referência internacionais e com os valores mínimo e máximo da legislação internacional.	187
Figura 46 – Comparação entre os valores de Hg obtidos no presente estudo com materiais de referência internacionais e com os valores mínimo e máximo da legislação internacional.	188
Figura 47 – Comparação entre os valores de Ni obtidos no presente estudo com materiais de referência internacionais e com os valores mínimo e máximo da legislação internacional.	188
Figura 48 – Comparação entre os valores de Zn obtidos no presente estudo com materiais de referência internacionais e com os valores mínimo e máximo da legislação internacional.	189
Figura 49 – Zonas da unidade fabril que apresentam as concentrações mais elevadas de elementos químicos (assinaladas com a linha preta tracejada), de acordo com o quadro 29.	190

Introdução

O solo constitui um substrato essencial para a biosfera terrestre e contribui, num sistema complexo e interativo, para regularizar o ciclo hidrológico e condicionar a quantidade e qualidade da água, nomeadamente através da sua capacidade de transformação, filtro e tampão.

A preservação do solo é uma questão importante, não só a nível nacional ou regional, mas também a nível mundial. O solo não é apenas a base para cerca de 90% de todo o alimento humano, ração animal, fibras e combustível mas fornece, também, mais do que as funções produtivas. O solo constitui uma parte essencial da paisagem, conserva os restos do nosso passado e é em si mesmo uma parte relevante da nossa herança cultural (Jones, 2010).

A multifuncionalidade do solo acaba por ser um paradoxo: a sua importância para um vasto leque de atividades humanas, torna-o mais vulnerável aos danos e à exaustão provocadas por tal. O facto de o solo ter as capacidades de tampão, filtração e absorção dos contaminantes, significa que os danos, não são, muitas vezes, detectáveis até que estes já estejam num estado bastante avançado (European Environment Agency [EEA], 2000).

Atualmente, após práticas incorretas na utilização do solo, estão a aparecer sinais de alerta de contaminação do mesmo, não só em situações localizadas (contaminação do solo nas cidades), mas também regionais (perda de produtividade agrícola do solo) (EEA, 2000).

É necessário o reconhecimento do papel do solo como uma questão transversal, uma vez que existe uma grande variedade de sectores económicos que utilizam este recurso e contribuem para a degradação do mesmo a diferentes níveis. A consequente redução da funcionalidade do solo tem um efeito sobre o meio ambiente como um todo, conforme está ilustrado na Figura 1.

Na actividade agrícola, o solo recebe quantidades significativas de substâncias poluentes, nomeadamente produtos azotados e fosfatados na forma de adubos, estrumes ou lamas das estações de tratamento, por aplicação desajustada de fertilizantes e pesticidas. Esta prática pode levar a perdas de fertilidade do solo e a casos de problemas graves de poluição do solo, das águas superficiais e subterrâneas. O risco de contaminação causada pelo uso inadequado de fertilizantes e pesticidas está sobretudo associado a áreas que se dedicam a práticas de agricultura intensiva (EEA, 2000).

São de realçar, ainda, as substâncias resultantes das fugas do sistema de drenagem das águas residuais, que podem conter metais pesados e moléculas orgânicas dificilmente biodegradáveis.

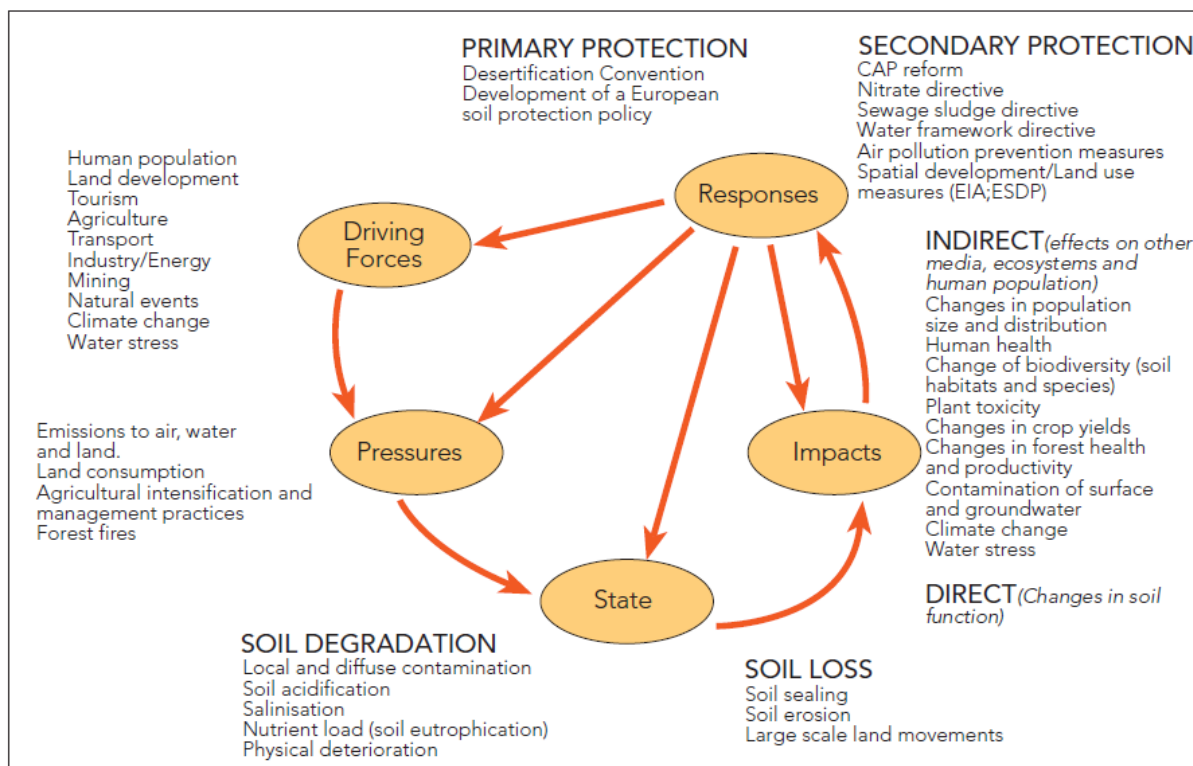


Figura 1 – Causas, Consequências e Medidas de Protecção para os problemas que põem em causa a qualidade do solo (retirado de: European Environment Agency 2000).

De acordo com o Relatório da Agência Europeia do Ambiente (2000) são numerosas e dispersas as indústrias e as fontes industriais de contaminação, sendo possível observar que em Portugal Continental as zonas industriais se localizam essencialmente no litoral norte e centro e na zona da estremadura.

O solo dos centros urbanos encontra-se, permanentemente, sujeito a cargas elevadas de contaminantes como os metais pesados, óleos, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, halogenados voláteis, cloretos, sulfatos e nitratos, provenientes dos gases de combustão, desgaste dos sistemas de travagem e da estrutura metálica dos veículos automóveis.

Junto às principais vias rodoviárias e ferroviárias, podem-se encontrar solos contaminados com metais pesados como chumbo, zinco, cobre, crómio e níquel, e outras substâncias como azoto, enxofre, fósforo e cloro, que podem afetar ambos os lados da via, os quais poderão ser mais ou menos significativos consoante uma série de fatores que incluem a intensidade do tráfego, tipo de viaturas, tipo de combustível, estado e sistema de drenagem das vias, entre outros fatores (Jones, 2010).

Muitos países, incluindo os Estados Unidos da América, Japão, Canadá, Austrália, Brasil e muitos outros países desenvolvidos estabeleceram políticas de proteção do solo. A

legislação destinada a proteger os solos na Europa inclui a estratégia temática do solo e a proposta da diretiva-quadro de solos da Comissão Europeia (Bone *et al.*,2010).

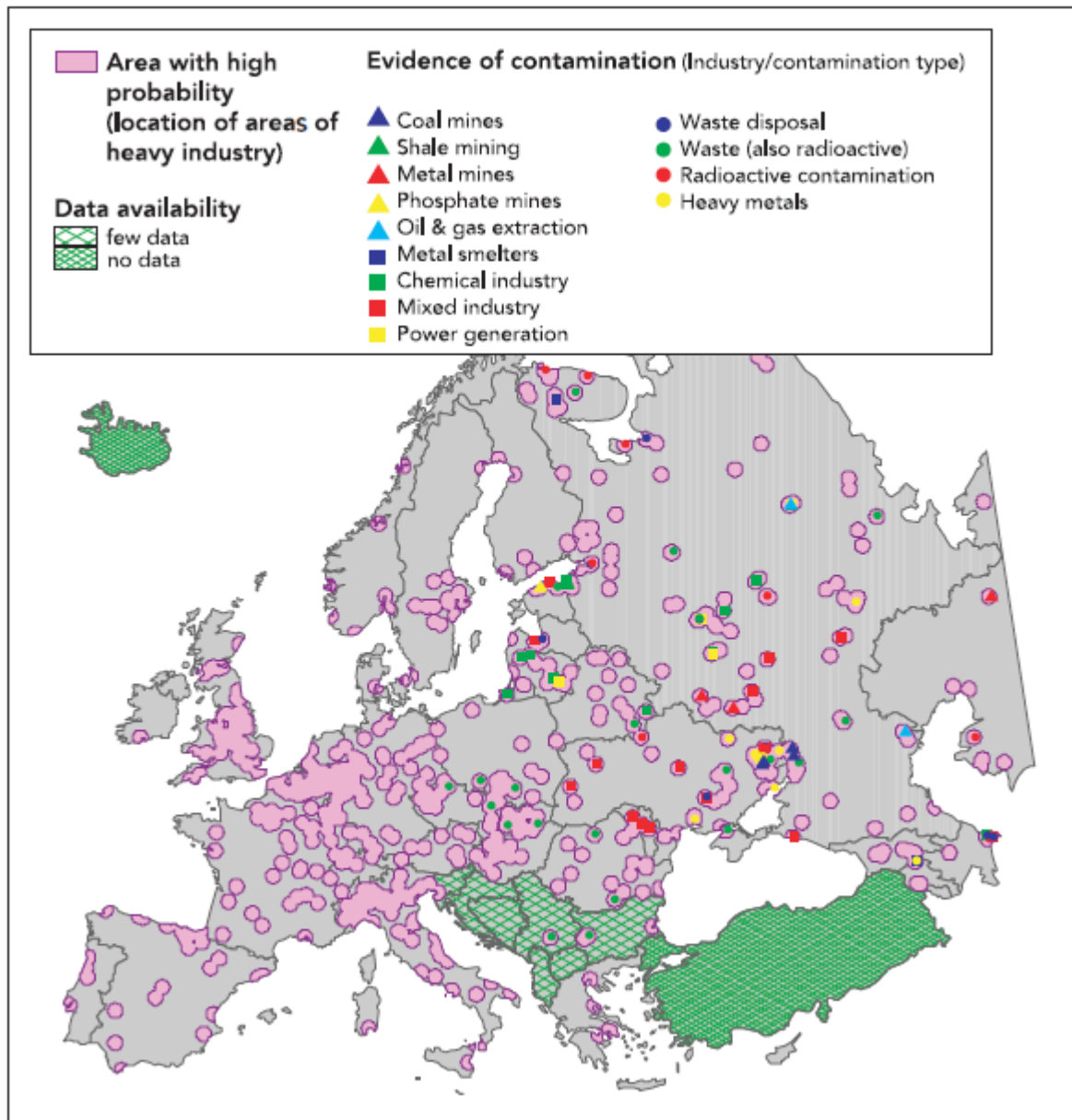


Figura 2 – Localização, a nível europeu, das indústrias e das fontes industriais de contaminação (retirado de: European Environment Agency 2000).

A manutenção racional do solo como recurso natural é assim, cada vez mais, uma necessidade contemporânea e a imprescindibilidade de produção de alimentos não é o único argumento a favor da sua conservação. Muitos outros usos são também vitais, incluindo o da produção florestal, o de recreio e o da preservação de espécies biológicas.

Assim, é fundamental o aprofundamento de conhecimentos sobre o funcionamento do solo, devendo estes ser divulgados e podendo servir de apoio à tomada de decisões sobre a atribuição deste recurso limitado aos múltiplos usos que o reclamam.

O presente trabalho tem como foco principal a contaminação de solos por metais pesados e encontra-se dividido em 8 capítulos. Os capítulos 1 e 2 são relativos às noções gerais sobre o solo e sobre o ambiente. O capítulo 3 é relativo às características e comportamento dos metais pesados, estudados neste trabalho, no solo. O capítulo 4 é relativo ao estado da contaminação de solos em Portugal e enumera algumas situações de descontaminação/remediação de solos no passado. Os capítulos 5 e 6 são relativos ao enquadramento legal nacional e ao enquadramento legal internacional, respectivamente, sendo estudados diplomas legais provenientes não só de Portugal mas também de Ontário, Holanda e Espanha. O capítulo 7 é relativo às diferentes tecnologias de reabilitação de solos contaminados que são utilizadas atualmente. Por último, no capítulo 8 é apresentado um caso-estudo relativo à análise da concentração de metais pesados nos solos superficiais e solos profundos na zona de laboração de uma unidade fabril, é feita a análise da evolução da contaminação do solo da unidade fabril, entre 1997 e 2006, e, por último comparam-se valores de fundo, ou seja, as concentrações naturais dos elementos químicos presentes no meio ambiente que providenciam uma referência pristina local (pré-antrópica), que constituirá uma base de comparação com os materiais contaminados.

Capítulo 1 – O Solo

A crosta terrestre, parte da litosfera, é extremamente complexa. Esta, sendo constituída pela rocha e pelo solo, este último é a parte que entra diretamente em contacto com o ser humano, sendo essencial na produção alimentar.

O solo é um sistema biogeoquímico complexo com funções ecológicas, económicas, sociais e culturais, que desempenha um papel relevante para a actividade humana e para a sobrevivência dos ecossistemas e da vida em geral. O solo pode, assim, ser definido como a camada superior da crosta terrestre, situada entre o substrato rochoso e a superfície, constituída por minerais, matéria orgânica, água, ar e organismos vivos (EP Solos e Sedimentos, 2012).

Outro conceito, também importante, é o conceito de sedimento, que pode ser definido com o material particulado resultante da erosão do substrato rochoso que, sujeito a transporte por meio fluído (água, vento, neve ou gelo), se deposita em zonas de mais baixa energia (EP Solos e Sedimentos, 2012).

Das funções do solo destacam-se a produção de biomassa; armazenamento, filtragem e transformação de nutrientes, substâncias e água; reserva de biodiversidade; reservatório de carbono; fonte de matérias-primas; conservação do património geológico e arqueológico; ambiente físico e cultural para o homem e as atividades humanas, entre outras.

O solo, enquanto capital natural, oferece ainda vários serviços, entre os quais se destacam o facto de proporcionar fontes de energia, alimentos e materiais, de permitir a regulação do clima e da água, de ser sumidouro para os resíduos e para a poluição e de absorver gases com efeito de estufa. As características do solo influenciam os ciclos da água, dos nutrientes e do carbono, uma vez que o solo armazena, filtra e transforma muitas substâncias.

A fase sólida do solo é constituída pela fração mineralógica e pela fração orgânica (seres vivos e mortos), na fase líquida encontra-se a água, misturada com substâncias dissolvidas que pode ser entendida como a solução do solo, e a fase gasosa que é composta essencialmente de N, O e CO₂. Os componentes do solo são, assim, os minerais, a matéria orgânica, os seres vivos, a água e o ar (Fergusson, 1990).

A fase sólida do solo é formada por materiais que variam quanto ao seu tamanho, forma e composição química, constituindo cerca de 50% do total do solo.

Fazem parte da componente geológica do solo os fragmentos de rocha (litoclastos), os minerais (mineraloclastos) primários como quartzo, feldspatos, micas, calcite, entre

outros, e os minerais secundários ou de neoformação como os minerais de argila, hematite, pirite, carbonatos, óxidos e hidróxidos de ferro, entre outros. Os materiais inorgânicos são, assim, importantes constituintes do solo, sendo os silicatos e alumino-silicatos os principais minerais constituintes da crosta terrestre (Alloway, 1995a).

Existem sete grandes grupos de minerais argilosos: caulinite, ilite (micas), montemorilonite (esmectite), clorite, vermiculite, pirofilite/talco e paligorskite/sepiolite. O tipo de argilas depende do comportamento dos outros elementos, em especial da disponibilidade do silício para a formação das camadas tetraédricas e dos outros cátions básicos para as substituições isomórficas e para os iões interfoliares. Os minerais de argila, apesar de serem uma pequena componente do solo, possuem características físico-químicas determinantes para as propriedades do solo, devido, à capacidade de fixar metais pesados, o seu poder tamponizante, e a sua forte capacidade de retenção da água. As argilas têm um papel fundamental na agregação de solos minerais, são susceptíveis de dispersão e floculação e determinam a capacidade de armazenamento de iões nutritivos devido à adsorção e troca de cátions. (Food and Agriculture Organization [FAO], 2006).

A composição da rocha-mãe, a partir da qual o solo é formado, determina o conteúdo mineralógico e químico e confere-lhe uma assinatura geoquímica própria. Por outro lado, a dimensão dos minerais na rocha-mãe e os processos de meteorização são fatores importantes na proporção das diferentes fracções granulométricas de um solo.

Uma das propriedades fundamentais do solo é a distribuição granulométrica das suas partículas individuais, ou seja, a textura. A textura pode apresentar variações enormes de horizonte para horizonte e é extremamente importante para propriedades como a capacidade de retenção de água e de elementos químicos no solo, bem como para a permeabilidade à água e ao ar, embora estas últimas dependam também do arranjo das partículas compostas, ou agregados, e dos espaços vazios entre elas, ou seja da estrutura do solo (Santos *et.al.*, 2012).

A textura corresponde à distribuição granulométrica, ou do tamanho, das partículas minerais do solo. Assume-se geralmente que o tamanho das partículas é bem representado pelo seu diâmetro equivalente (diâmetro da partícula esférica equivalente a cada partícula de solo).

Existem diferentes propostas para a classificação textural se falarmos de um solo desenvolvido *in-situ* ou se tratarmos de um solo *transportado* (sedimentos).

Na sua versão mais comum a determinação da textura de um solo implica a quantificação das seguintes classes de partículas primárias ou individualizadas:

- 1) Terra fina (diâmetro <2 mm) e elementos grosseiros (diâmetro > 2 mm);

- 2) Divisão da terra fina em três classes – areia (2mm - 20 μ m), limo (20-2 μ m) e argila (<2 μ m).

A textura do solo é expressa pela proporção de areia, limo e argila, complementada pela abundância de elementos grosseiros. Existem vários sistemas de divisão das classes de partículas que constituem a terra fina. Na Figura 3 indicam-se os três sistemas mais usados no âmbito das Ciências do Solo. Em todos estão representadas as três principais classes – areia, limo e argila – sendo o limite inferior da areia (ou limite superior do limo) a principal diferença entre eles. As diferenças entre estes sistemas acentuam-se ao nível das subclasses (Santos *et.al.*, 2012).

Em Portugal é adotada a escala de Atterberg, recomendada pela International Union of Soil Sciences (IUSS), que divide a areia em 2 subclasses e cria um total de 4 classes: areia grossa (2- 0,2 mm), areia fina (0,2- 0,02 mm), limo (0,02- 0,002 mm) e argila (<0,002 mm). Na Figura 3 estas classes podem ser comparadas com as classes adotadas pelo United States Department of Agriculture (USDA) e pela Food and Agriculture Organization das Nações Unidas (FAO) (Santos *et.al.*, 2012).

Classes principais	Cls. secund. (IUSS)	IUSS ¹	USDA ²	FAO ³	Cls. secund. (USDA e FAO)
		2000	2000	2000	Areia muito grossa
	Areia grossa		1000	1250	Areia grossa
Areia (<i>sand</i>)			500	630	Areia média
	Areia fina	200	250	200	Areia fina
		20	50	63	Limo grosso
Limo (<i>silt</i>)				20	Limo fino
Argila (<i>clay</i>)		2	2	2	Argila

¹ Sistema baseado na escala de Atterberg e adoptado pela International Society Soil Sciences (ISSS), actualmente International Union of Soil Sciences (IUSS).

² United States Department of Agriculture (USDA).

³ Food and Agriculture Organization das Nações Unidas (FAO).

Figura 3 – Classes de partículas de acordo com o sistema adoptado em Portugal para a textura do solo (IUSS) e comparação com dois sistemas muito generalizados (USDA e FAO) (valores em μ m) (retirado de: Santos *et.al.*, 2012).

As combinações (teoricamente ilimitadas) das 3 classes principais de partículas são divididas em 12 classes texturais diferentes, cada uma agrupando valores de textura próximos e, por conseguinte, também comportamentos semelhantes de outras propriedades do solo dependentes da textura. Com base nos valores de areia, limo e argila de uma dada amostra de solo, pode determinar-se a sua classe de textura através do diagrama triangular da Figura 4, que representa o diagrama triangular do USDA adaptado para as classes de partículas do IUSS por Gomes & Silva (1962).

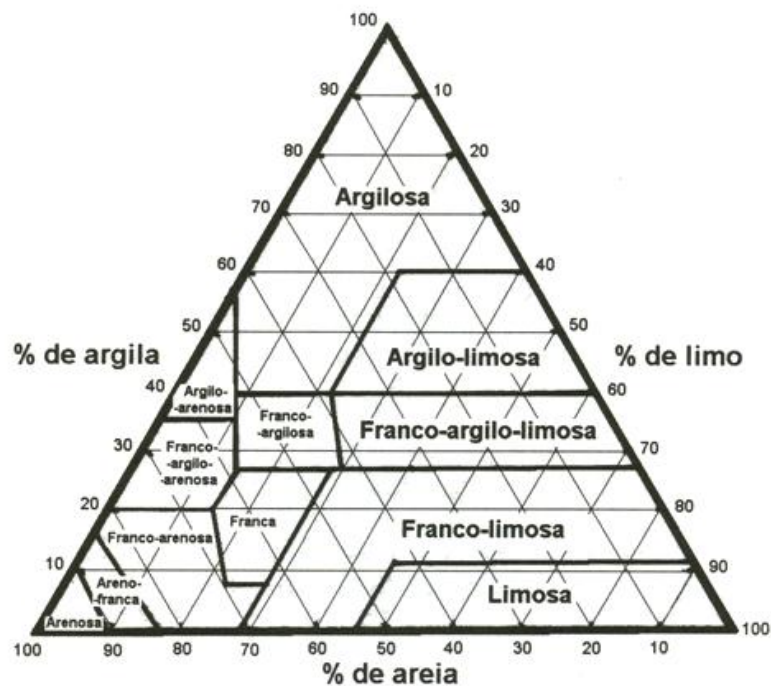


Figura 4 – Classificação textural do solo (retirado de: Gomes & Silva, 1962).

Uma das mais recentes propostas classificativas da textura de sedimentos é a de B.W. Flemming, apresentada em 2000. Trata-se da modificação e expansão de esquemas classificativos, em que o conteúdo em areia é considerado como o indicador hidrodinâmico principal. Também como noutros diagramas, a classificação, tendo como objetivo a extração de ilações de índole hidrodinâmica, considera complementarmente as razões silte/argila. Obtém-se, assim, uma primeira classificação que expressa o conteúdo em areia, designando-se estas classes principais por:

- “Areia” (>95% de areia);
- “Areia ligeiramente vasosa” (conteúdo em areia entre 75% e 95%);
- “Areia vasosa” (conteúdo em areia entre 50% e 75%);
- “Vasa arenosa” (conteúdo em areia entre 25% e 50%);
- “Vasa ligeiramente arenosa” (conteúdo em areia entre 5% e 25%);

- “Vasa” (conteúdo em areia inferior a 5%).

Entrando complementarmente com as razões silte/argila, obtêm-se 25 classes texturais identificadas por uma letra (correspondente à percentagem de areia) e por um número romano (correspondente à razão silte/argila), notação esta que é, também, designada por um nome específico. A Figura 5 ilustra, assim, a classificação textural de Flemming para sedimentos.

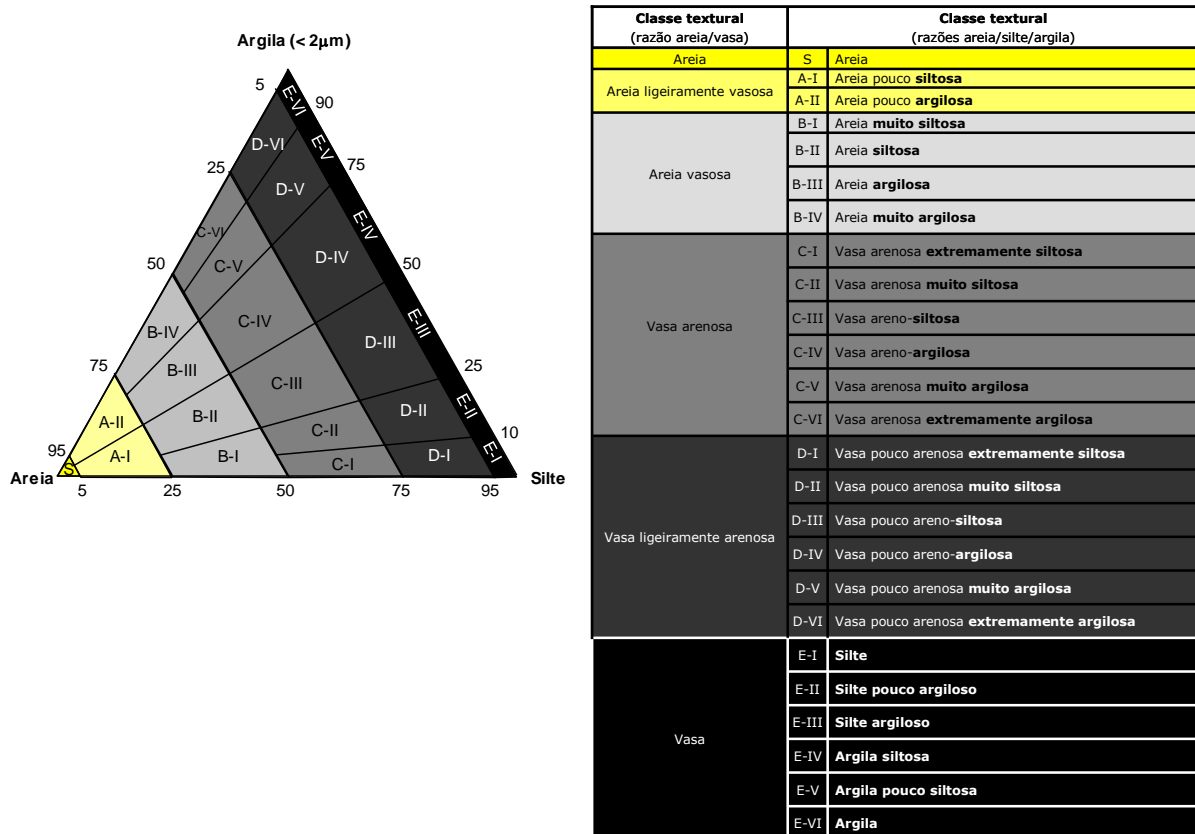


Figura 5 – Classificação textural de Flemming (2000) para sedimentos (retirado de: Flemming, B.W. 2000).

Apesar do solo ser constituído apenas por cerca de 2% a 5% de matéria orgânica, este material exerce uma importante influência sobre as propriedades físicas e químicas do solo. A matéria orgânica é responsável por metade da capacidade de troca catiónica do solo, pela estabilidade dos agregados do solo, fornece nutrientes (K, P, N, entre outros) essenciais ao crescimento de plantas e microrganismos, reduz os efeitos negativos de pesticidas, metais pesados e de outros poluentes, retém o carbono da atmosfera e de outras fontes e aumenta a capacidade do solo de armazenar água e ar (FAO, 2006).

A percentagem de matéria orgânica nos solos depende das condições ambientais, da vegetação, da rocha-mãe, do relevo e da textura do solo. O clima é o principal regulador

da decomposição dos resíduos orgânicos principalmente através da precipitação e temperatura. O tipo de vegetação é determinante no tipo e quantidade de matéria orgânica incorporada nos solos e influencia a profundidade até onde é incorporada a matéria orgânica. A rocha-mãe influencia indiretamente o tipo de vegetação e várias características do solo como a porosidade e permeabilidade. O relevo influencia o tipo de drenagem, pois existem topografias mais/menos favoráveis à acumulação de água, logo condiciona o tipo de vegetação e a vida dos microrganismos do solo. A textura influencia as condições de humidade e arejamento e de um modo geral, o teor de matéria orgânica é mais elevado em solos de textura mais fina. Em regra um solo arenoso tem menor teor de matéria orgânica que um solo argiloso, como resultado de um menor teor de humidade e uma maior oxidação resultante de um melhor arejamento dos níveis superficiais (FAO, 2006).

A matéria orgânica encontra-se geralmente no topo do solo e é constituída por organismos vivos, tecidos mortos (vegetais e animais) em vários estados de decomposição mas ainda de origem reconhecível e uma mistura complexa de material orgânico já decomposto e modificado designado húmus que constitui cerca de 60 a 80% do total da matéria orgânica do solo (Alloway, 1995a).

O húmus, sendo um produto intermediário da decomposição da matéria orgânica presente nos solos, influencia a capacidade do solo para reter água, a capacidade de troca iónica e a capacidade para se unir a iões metálicos. Podem distinguir-se vários tipos de matéria orgânica/húmus dependendo do arejamento do solo, das condições aeróbias ou anaeróbias e da sua distribuição ao longo do perfil (Fergusson, 1990).

O solo apresenta, também, uma grande variedade de microrganismos desde bactérias, fungos, algas, protozoários, minhocas, artrópodes, moluscos e vertebrados.

A água e os gases preenchem os espaços intersticiais presentes entre as partículas do solo. O movimento da água e dos gases é controlado pela quantidade de espaço existente no solo e pela sua porosidade (sendo esta influenciada pelo tamanho das partículas e conseqüentemente a proporção de argila, silte e areia). Quanto menor for o tamanho das partículas maior será a porosidade do solo. A água presente no solo é uma solução de materiais dissolvidos que dependem, entre outros fatores, do pH do solo. Os gases presentes no solo influenciam os processos de oxidação-redução envolvidos na decomposição da matéria orgânica e a estabilização dos estados de oxidação dos iões metálicos. A ausência de oxigénio no solo permite a ocorrência de condições de redução do mesmo (Fergusson, 1990).

O pH do solo aplica-se à concentração de iões (H^+) presentes na solução do solo. Estes iões de hidrogénio são fortemente atraídos às cargas negativas e têm o poder de substituir outros catiões (Alloway, 1995a). Este parâmetro é determinante nos processos de

adsorção e no controle da mobilidade dos metais nos solos. O tipo de solo, a especificação e concentração do metal e o pH do solo são os parâmetros que controlam a adsorção e distribuição dos metais pesados no solo e nas águas. No geral, grandes retenções de metais e solubilidades mais baixas ocorrem em valores de pH elevado no solo (Bradl, 2004).

O pH do solo é influenciado pela presença de argilas uma vez que, por exemplo, a predominância de cátions de Ca, Mg, Na e K tendem a aumentar o pH do solo, quando estes são libertados pelas argilas. A troca de iões e o pH são fatores importantes que influenciam o fluxo de metais pesados no solo. Estes fatores estão interligados e influenciam a disponibilidade de nutrientes para as plantas e microrganismos e interferem na poluição do solo (Alloway, 1995a).

A capacidade de troca iónica dos solos é a habilidade que um solo tem para captar ou trocar iões. A matéria orgânica e as argilas são componentes importantes do solo que intervêm na troca iónica. As argilas possuem forte capacidade de troca iónica devido à sua grande área de superfície. Quando os átomos de sílica das argilas são substituídos por alumínio, na presença de pH elevado, os grupos hidroxilo perdem protões, ou estes são substituídos por iões metálicos. Quanto maior for o estado de oxidação do cátion maior é a capacidade da argila para captar esse cátion (Fergusson, 1990).

Segundo Alloway (1995a), as condições de oxidação-redução (redox) no solo afetam essencialmente os elementos C, N, O, S, Fe e Mn, apesar dos elementos Ag, As, Cr, Cu, Hg e Pb também serem afetados.

O equilíbrio das condições redox é controlado pela actividade dos eletrões livres que podem ser expressos como o valor pE (valor logarítmico da actividade dos eletrões) ou E_h (diferença multivoltaica do potencial entre um eléctrodo *Pt* e um eléctrodo-padrão *H*). Valores elevados de pE ou E_h estão relacionados com a existência de espécies oxidantes e valores baixos ou negativos de pE ou E_h estão associados a espécies reductoras.

As reações redox no solo são geralmente baixas mas são catalisadas por microrganismos que estão aptos a funcionar nas condições normais de pH e pE encontradas em solos. A respiração celular dos microrganismos e as raízes das plantas requerem grandes quantidades de O. Se houver saturação em O num solo, os microrganismos com respiração anaeróbia e os elementos Mn, Cr, Hg, Fe, Cu e Mo são gradualmente reduzidos.

Quando o Fe (III) é reduzido a Fe (II) há um ligeiro aumento de pH nos solos ácidos e uma ligeira diminuição nos solos alcalinos. A maior parte dos solos saturados em água apresentam valores de pH entre 6,7 e 7,2. Os óxidos de Mn e Fe podem ser dissolvidos pela diminuição do pH ou pela diminuição do E_h , apesar dos óxidos de Mn serem mais facilmente dissolvidos comparativamente aos óxidos de Fe.

Alguns metais pesados podem ser afetados pelos efeitos indiretos de condições redutoras. Quando as condições redutoras causam a dissolução do Mn, Al e dos óxidos de Fe, os metais co-precipitados são libertados na solução do solo.

A adsorção dos metais no solo envolve a troca de coloides inorgânicos como as argilas, óxidos e hidróxidos de metais, mas também de coloides de matéria orgânica. Os hidróxidos e óxidos presentes no solo são componentes naturais presentes em todos os tipos de solo e desempenham um papel importante na química do solo. Estes componentes do solo são caracterizados pelo pequeno tamanho das partículas e pela baixa solubilidade nos solos a valores de pH considerados “normais” (Komarek *et.al.*, 2013).

Os óxidos e hidróxidos de Fe e Mn têm um papel importante na adsorção dos metais no solo. A goetite representa a forma mais estável de óxido de Fe presente nos solos, essencialmente em climas frios e húmidos. A birnessite é a forma mais comum de óxido de Mn e precipita no solo como resultado da oxidação do ião Mn^{2+} , promovida por bactérias e fungos (Komarek *et.al.*, 2013). Os óxidos de Fe têm forte afinidade para o Cr(VI), Cr(III) e Cu, e os óxidos de Mn têm grande capacidade de retenção do Cr(III), Cu e Co (Bradl, 2004). Os óxidos de Mn são mais eficientes na adsorção de metais (especialmente do Pb) comparativamente aos óxidos de Fe (Komarek *et.al.*, 2013).

O solo é formado a partir da alteração das rochas, por meteorização física e química. A meteorização depende da resistência dos minerais das rochas (minerais primários) aos agentes de alteração (FAO, 2006).

Vários fatores determinam a formação do solo. A composição da rocha-mãe, topografia, clima, temperatura, chuva e vento, bem como os processos de evaporação no solo, enquanto que os microrganismos influenciam a sua fertilidade. E ainda o fator tempo, que por exemplo, em condições quentes e húmidas favorece uma maior velocidade de desenvolvimento do solo. Todos estes fatores estão interligados e não podem ser analisados individualmente (Fergusson, 1990).

As rochas podem não ser muito meteorizadas durante a sua exposição aos fatores de formação do solo, pois as condições podem retardar o desenvolvimento do perfil de solo. Essas condições são baixa precipitação; escassa humidade relativa; elevado conteúdo de cal e carbonato na rocha-mãe; rocha-mãe composta essencialmente por areias quartzosas, com pequena quantidade de siltes e argilas alteráveis; grande percentagem de argila; rocha-mãe muito resistente (ex.: quartzito); vertentes muito inclinadas; nível de água muito elevado; baixas temperaturas; deposição constante de material; erosão elevada por ação do vento ou da água; movimentação do solo por animais ou mesmo por seres humanos; e presença de substâncias tóxicas para as plantas, como excesso de sais, metais pesados, ou excesso de herbicidas.

A estrutura do solo é a característica física expressa pelo tamanho, forma e arranjo das partículas individuais (minerais e orgânicas) e dos vazios e compostas (pedes ou agregados estruturais). Um solo pode ter uma estrutura granular, laminar, ansiforme, prismática e ainda sem estrutura. Podem coexistir duas ou mais estruturas no mesmo perfil de solo (FAO, 2006).

O resultado da formação do solo pode ser observado através do perfil do mesmo. Os solos exibem uma zonação horizontal (estratificação) em “níveis” de espessura variável, com limites irregulares, apresentando-se paralelos à superfície, designados por horizontes do solo e constituindo um perfil de solo, resultado de processos de alteração e mitigação. Esses horizontes são determinados consoante as características dos mesmos, nomeadamente pela cor, textura, estrutura, consistência, entre outros.

Os horizontes do solo formam-se por diversos processos de pedogénese e a caracterização dos mesmos é necessária para o podermos classificar. Existem diversas nomenclaturas para a classificação dos horizontes mas aquela recomendada pela Sociedade Internacional de Ciências do Solo (ISSS) é a da FAO/UNESCO que utiliza letras maiúsculas (sendo utilizadas na classificação de horizontes principais, camadas principais, horizontes de transição, horizontes mistos) letras minúsculas e números árabes (FAO, 2006).

Fazem parte dos horizontes principais dos solos orgânicos, os horizontes H e O e dos solos minerais, os horizontes O, A, E e B (FAO, 2006), em que:

- O horizonte H é o horizonte orgânico formado ou em formação a partir da acumulação de material orgânico depositado à superfície, em meio saturado de água por longos períodos. Este horizonte apresenta teores de matéria orgânica superiores a 20-30% e pode considerar-se o horizonte das turfas;
- O horizonte O é o horizonte orgânico formado ou em formação a partir de acumulação de material orgânico depositado à superfície, em meio não saturado de água por mais de alguns dias por ano. É um horizonte que apresenta teores de matéria orgânica superiores a 35% e a superfície do solo encontra-se muitas vezes coberta por uma manta de material orgânico, parcialmente decomposto ou ainda fresco: folhas e outros elementos orgânicos incluindo fauna, excrementos e fungos;
- O horizonte A é o horizonte mineral formado ou em formação à superfície ou a ela subjacente, onde existe uma acumulação de matéria orgânica humidificada intimamente associada à fração mineral, conferindo-lhe cor mais escura e onde não existem as propriedades dos horizontes E ou B;

- O horizonte E é o horizonte mineral de formação superficial ou sub-superficial com elevada concentração de areia e limo resultante do transporte de minerais de argila (isoladamente ou combinados entre si), para horizontes inferiores pela água gravitacional;
- O horizonte B é o horizonte mineral sub-superficial onde já não existe a estrutura da rocha que o originou ou, se existe, é pouco evidente, e onde se verifica pelo menos uma das seguintes características: acumulação eluvial ou absoluta de minerais de argila, óxidos ou hidróxidos de ferro e alumínio ou de matéria orgânica, isoladamente ou combinados entre si; concentração residual (relativamente aos materiais originários) de óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio que se formaram *in-situ*; ou material desagregado *in-situ* a partir da rocha-mãe consolidada, ocorrendo formação de minerais de argila e/ou libertação de óxidos, ou, ainda, formação de estrutura granulosa, anisoforme ou prismática.

As camadas principais dividem-se nas camadas C e nas camadas R. A camada C é a camada mineral de material não consolidado a partir do qual se terá formado o *solum* e que não apresenta nenhuma propriedade diagnóstico dos horizontes principais. A densidade e a coerência do material constituinte desta camada já só permitem uma fraca penetração das raízes e das plantas. A camada R é a camada de rocha contínua e suficientemente dura para não permitir ser escavada à mão com pá, mesmo quando húmida. Pode conter fendas mas por serem pequenas e em número reduzido não permitem o desenvolvimento de raízes.

Ainda de acordo com a FAO (2006), os horizontes de transição são aqueles onde as propriedades de dois horizontes principais se fundem, devendo ser indicados pela combinação de duas letras maiúsculas, em que a primeira letra é indicativa do horizonte cujas propriedades são predominantes.

Os horizontes mistos são aqueles onde ocorre mistura de duas partes de horizontes principais, mas mantendo cada uma delas as suas características próprias bem identificadas. São horizontes designados por duas letras maiúsculas separadas por uma barra oblíqua, sendo a primeira letra indicativa das características do horizonte dominante.

Na nomenclatura dos horizontes, são ainda usadas letras minúsculas e números árabes. As primeiras são usadas como sufixo, sozinhas ou em combinação de duas, e são indicadoras das propriedades (aspectos particulares) dos horizontes principais. Os segundos, usam-se como sufixos quando é necessário subdividir os horizontes, quer por existirem diferenças morfológicas, quer por conveniência da amostragem; e como prefixos para indicarem descontinuidade litológica. Sendo a descontinuidade identificada através de, por

exemplo, variação abrupta na granulometria do material, quando o material original era heterogéneo e através da ocorrência de linhas de pedras boleadas.

Para além da classificação dos horizontes, é ainda necessária, a classificação dos solos devido a múltiplos fatores como por exemplo, comunicar a natureza de um perfil de solo ou de um solo de uma determinada área comparativamente com outras áreas, simplificar o processamento de dados do solo, descobrir ou estudar relações genéticas de diferentes solos, usar como legenda num mapa de solos e para determinados fins específicos.

No entanto, as classificações são artifícios criados pelo Homem para sistematizar e ordenar os seus conhecimentos em qualquer ramo da ciência. Existem vários sistemas de classificação dos solos de carácter nacional (para cada país), incluindo o português (SROA – Serviço de Reconhecimento e Ordenamento Agrário). Em Portugal, os documentos de cartografia do solo pautam-se por uma forte variabilidade dos sistemas taxonómicos utilizados.

De acordo com o SROA, as categorias taxonómicas para a classificação dos solos encontram-se divididas em: Ordens, Subordens, Grupos, Subgrupos, Famílias, Séries e Fases. As Ordens são grandes agrupamentos de solos feitos com base em horizontes ou características cuja presença ou ausência são a indicação essencial do desenvolvimento ou diferenciação do perfil ou da natureza dos processos dominantes de formação do solo. As Subordens são subdivisões da categoria anterior em função de características mais importantes do solo sob o ponto de vista genético. Os Grupos são subdivisões da categoria anterior em função de características indicadoras de processos genéticos menos importantes, ou no caso de solos menos evoluído, em condições climáticas significativas para a evolução pedogenética. Os Subgrupos são subdivisões da categoria anterior que indicam o conceito central do grupo e a transição para outros grupos. As Famílias são subdivisões dos subgrupos baseadas principalmente na litologia da rocha mãe ou noutras características comuns a várias séries. As Séries são subdivisões das famílias definidas como agrupamentos de solos que apresentam horizontes ou camadas com características semelhantes que se distribuem igualmente ao longo do perfil e que se formaram do mesmo material originário. Por último, as Fases são subdivisões de qualquer das características anteriores estabelecidas com base em variações das características dos solos não importantes para a classificação mas com relevância para a utilização agrícola e florestal.

Existem, assim, nove Ordens para a classificação dos solos que são descritos de seguida:

1. Solos incipientes que são solos em formação, praticamente constituídos pela rocha desagregada (material originário) e aparecem nas rochas modernas

(areias ou aluviões) ou rochas mais antigas, quando a erosão arrastou o solo e expôs o material originário;

2. Solos litólicos, também designados combissolos, que são solos pouco evoluídos de rochas não calcárias;
3. Solos calcários que são solos pouco evoluídos, formados em terrenos calcários;
4. Barros, também designados vertissolos, são solos evoluídos e argilosos com abundância de argila montemorilonítica;
5. Solos argilosos pouco insaturados, também designados luvisolos, que são solos evoluídos, argilosos, em que o horizonte B tem um grau de saturação superior a 35%;
6. Solos podzolizados que são solos evoluídos, com horizonte eluvial nítido, podendo ser hidromórficos e podendo ter surraipa;
7. Solos halomórficos que são solos com quantidades excessivas de sais na solução do solo e/ou com elevado teor de sódio no complexo de absorção;
8. Solos hidromórficos que são solos sujeitos a encharcamento temporário ou permanente, com potencial redox muito baixo, sujeitos a fenómenos de redução, pelo menos em parte do perfil;
9. Solos orgânicos hidromórficos que são solos em que se acumulou muita matéria orgânica devido ao encharcamento, que impediu a sua oxidação.

Capítulo 2 – Alguns conceitos em Avaliação Ambiental

O termo contaminação pode ser definido como a presença de concentrações elevadas de substâncias na água, solo, sedimentos ou nos organismos, isto é, concentrações que estão acima do nível base para uma dada área e um dado organismo. Em contraste, o termo poluição deve ser definido como a introdução pelo Homem, direta ou indiretamente, de substâncias ou energia no ambiente, resultando em efeitos nocivos que prejudiquem os recursos biológicos e constituam um perigo para a saúde humana e para os ecossistemas.

Por outras palavras, a contaminação fornece um sinal de aviso mas não constitui poluição a menos que: 1) seja causada pelo Homem e, 2) tenha efeitos nocivos, em pelo menos uma espécie. De um ponto de vista estritamente biológico, ainda que contaminantes tóxicos causem a morte de plantas e animais no ambiente natural, as consequências são geralmente, pouco significativas, a menos que a morte resulte na modificação da população no seu conjunto.

A contaminação do solo caracteriza-se pela presença de substâncias, microrganismos ou organismos, que normalmente não estão presentes ou que existem em menores concentrações ou quantidades no solo ou nos sedimentos, e que podem ocasionar efeitos adversos na saúde humana e/ou no ambiente. Em termos gerais, a contaminação pode ser biológica, quando associada à presença de microrganismos patogénicos (parasitas, vírus, fungos e bactérias); e química, quando relacionada com a presença de substâncias químicas ou compostos indesejáveis. Incluem-se nesta tipologia os contaminantes com propriedades radioativas (EP Solos e Sedimentos, 2012).

O solo possui capacidade de autodepuração, sendo capaz de atenuar os efeitos negativos decorrentes da contaminação, graças aos seus poderes de adsorção e tampão, e da intensa actividade biótica tendo, desta forma, uma ação protetora de outros compartimentos ambientais. Contudo, quando a acumulação excessiva de contaminantes conduz à ultrapassagem dos limites da autodepuração, o dano pode ser irreversível.

No âmbito das Ações do Plano Nacional de Ação Ambiente e Saúde - PNAAS, a EP Solo e Sedimentos considerou como particularmente relevante estabelecer quatro grandes grupos de contaminantes pelos efeitos negativos na saúde humana que podem advir da sua presença: substâncias químicas inorgânicas, compostos orgânicos, elementos radioativos e microrganismos (EP Solos e Sedimentos, 2012). A figura 6 ilustra esses quatro grandes grupos de contaminantes.



Figura 6 – Grupos de contaminantes (retirado de EP Solos e Sedimentos, 2012).

A poluição da biosfera em metais tóxicos acelerou dramaticamente desde o início da revolução industrial. As principais fontes dessa poluição são a queima de combustíveis fósseis, as atividades extrativas, atividades de fundição de minérios metálicos, indústrias metalúrgicas, resíduos municipais, fertilizantes e pesticidas.

As características dos solos (ex.: tipo de solo, textura, granulometria, entre outras) podem influenciar a disponibilidade dos contaminantes (ex.: uma menor granulometria das partículas do solo ou dos sedimentos afecta a adsorção dos contaminantes químicos) e, conseqüentemente, a biodisponibilidade dos mesmos e a exposição da população/organismos à contaminação.

O solo contaminado apenas representa risco para a saúde humana se existir(em) via(s) de exposição entre o solo contaminado e a população/o indivíduo, de acordo com o

modelo “*Fonte de contaminação → Via de exposição → Recetor*” (EP Solos e Sedimentos, 2012).

As vias de exposição do Homem aos contaminantes do solo podem ser: inalação (ex.: compostos voláteis, fungos, etc.), ingestão de solo (sobretudo comum em crianças), consumo de água ou alimentos oriundos de solo contaminados e contacto dérmico com a fonte de poluição (solo contaminado). A via sanguínea também é uma via de transmissão possível, mas rara, no que se refere ao domínio do solo.

A exposição a contaminantes do solo pode ocorrer de forma direta (ex.: ingestão de solo contaminando por crianças) ou indireta (ex.: ingestão de água ou alimentos que estiveram em contacto ou que absorveram os contaminantes do solo diretamente ou via cadeia alimentar).

Os efeitos na saúde dependem do tipo de contaminante, da exposição (intensidade, frequência e duração), assim como das características biológicas do indivíduo exposto. Contudo, existe uma enorme complexidade na abordagem das questões de saúde relacionadas com solos contaminados, tendo em conta que muitos efeitos na saúde relacionados com o solo contaminado podem ser indetectáveis ao utilizar-se os habituais métodos epidemiológicos e analíticos. O impacto na saúde relacionado com o solo dificilmente pode ser separado de outros tipos de contaminação que ocorrem noutros domínios ambientais (ex.: água e alimentos); e os efeitos na saúde associados ao solo são difíceis de estabelecer, porque existem diversos fatores que concorrem em simultâneo, sendo difícil ou impossível a sua distinção.

Atualmente, as substâncias que suscitam maiores preocupações para o ambiente e para a saúde humana são aquelas que reúnem propriedades tóxicas, persistentes e de bioacumulação, denominadas por substâncias perigosas. No solo, estas substâncias podem ter origem natural (ex.: devido ao enriquecimento natural do solo resultado da sua constituição geológica) ou origem antropogénica, esta última como resultado da actividade humana e em consequência do desenvolvimento inadequado de atividades económicas, da utilização imprópria de matérias-primas, e, da produção de resíduos e/ou do escoamento de águas residuais.

Pode-se definir substâncias perigosas como as substâncias ou grupos de substâncias tóxicas, persistentes e susceptíveis de bioacumulação, e ainda outras substâncias que suscitem preocupações da mesma ordem; as substâncias ou misturas na aceção do Regulamento n.º 286/2011 da Comissão de 10 de Março (LEI 58/2005). O mesmo diploma, define ainda, substâncias prioritárias e substâncias perigosas prioritárias. As primeiras são aquelas que representam risco significativo para o ambiente aquático ou por seu intermédio, sendo a sua identificação efetuada através de procedimentos de

avaliação de risco legalmente previstos ou através de avaliações de risco simplificadas. As segundas, são as substâncias identificadas como apresentando um risco acrescido em relação às substâncias prioritárias, sendo a sua seleção efetuada com base em normativo próprio relativo a substâncias perigosas ou nos acordos internacionais relevantes.

A suspeita de um sítio estar contaminado por substâncias perigosas tem enormes impactes sociais, dado que influencia o valor económico do solo e afecta a percepção da população sobre o ambiente local e, conseqüentemente, o uso do solo. Somente quando existe a confirmação da presença de substâncias perigosas causadas por atividades humanas, que possam constituir risco para a saúde humana e para o ambiente, é que um local é considerado um sítio contaminado. Esta confirmação é essencial para desencadear meios que determinem os impactes negativos na saúde humana e no ambiente, assim como a adoção de medidas. O estabelecimento de prioridades de intervenção para os sítios contaminados deve ter em especial apreço a excedência dos valores aceitáveis (EP Solos e Sedimentos, 2012).

Pode-se, assim, definir sítios contaminados como os locais onde existe a presença confirmada de substâncias perigosas, causadas por atividades humanas, a um tal nível que se considera constituir um risco significativo para a saúde humana e/ou o ambiente, incluindo as águas subterrâneas. Esse risco deve ser avaliado tendo em consideração o uso atual ou a utilização futura aprovada do solo, todas as vias de contaminação possíveis e o grau de exposição humana.

Tentando ultrapassar a dificuldade na identificação de riscos para a saúde humana relacionados com solos contaminados, algumas Organizações estabeleceram valores guia e/ou valores de referência para o solo, designadamente ao nível das substâncias químicas, como o *Soil Guideline Value* (SGV), visando apoiar a decisão quando o solo representa uma possibilidade significativa de dano significativo. Contudo, considera-se que, mesmo quando se registam valores superiores ao SGV, este facto não implica necessariamente que o risco para a saúde humana seja significativo, dado que o SGV é deduzido para a exposição a longo prazo a contaminantes no solo, não existindo valores de referência para exposições agudas (EP Solos e Sedimentos, 2012).

Em termos gerais, as metodologias de avaliação de risco para a saúde humana relativas a sítios contaminados são baseadas em princípios de toxicologia humana e no conhecimento das propriedades físico-químicas e do comportamento ambiental dos contaminantes. Alguns países seguem a metodologia desenvolvida pela Agência de Proteção Ambiental Americana: "Environmental Protection Agency (EPA)". Esta Agência, assumindo como futuro uso do solo o residencial, tem desenvolvido uma metodologia de avaliação que permite a definição de prioridades nacionais, pela determinação de áreas,

contaminantes e condições existentes, que conduzem à determinação de áreas de intervenção de reabilitação, áreas que necessitam de mais investigação, e áreas que não justificam intervenção.

De seguida, explica-se resumidamente, no que consiste a avaliação de risco segundo a EPA (1996). Considera-se que a avaliação de risco tem como principal objetivo a identificação e quantificação dos riscos para a saúde humana, decorrentes de um sítio contaminado, uma vez que a saúde e a segurança da população devem ser prioritárias de entre os bens a proteger expostos à contaminação. Contudo, outros bens são também considerados nesta avaliação, tais como os ecossistemas (aquático, flora e fauna), a produção agrícola, as edificações e as infraestruturas urbanas. O estabelecimento dos objetivos a serem atingidos no âmbito da reabilitação, e das medidas corretivas a serem adotadas, são fundamentais. Esta avaliação reúne quatro importantes etapas:

- 1) A Recolha e a avaliação dos dados – poderão incluir uma fase de análise preliminar, de investigação confirmatória, e de investigação detalhada, no sentido de reunir as informações relevantes sobre a área em estudo, como por exemplo as características do solo, toxicologia dos contaminantes envolvidos, os cenários de uso e ocupação do solo e as variáveis de exposição;
- 2) A avaliação de toxicidade – relativa à definição da toxicidade específica para cada substância/composto químico de interesse, considerando-se os efeitos adversos à saúde associados à exposição, e recorrendo usualmente a análises de toxicidade. É necessário avaliar a relação entre a magnitude da exposição, o tipo de efeito adverso e a possibilidade de uma substância ou composto originar cancro no indivíduo exposto;
- 3) Avaliação da exposição – é efetuada pela determinação da intensidade, frequência, duração e vias de exposição, atual ou futura, a determinado contaminante. A EPA considera que num ambiente residencial, as potenciais vias de exposição a contaminantes do solo são: ingestão direta, inalação de emissões voláteis e fugitivas, ingestão de água subterrânea contaminada devido à migração de substâncias químicas do solo para um aquífero de água potável subjacente, absorção dérmica, ingestão de produtos alimentares que tenham sido contaminados através do sistema de absorção das plantas, e migração de compostos voláteis em caves;
- 4) Caracterização, quantificação e gestão dos riscos – integra todos os dados obtidos nas etapas anteriores, tendo como objetivo quantificar o risco. Nesta etapa, as concentrações do contaminante medidas nos pontos de exposição e as concentrações teóricas estimadas por meio de modelos de transporte de

massa, são comparadas com os dados toxicológicos específicos do composto de interesse. Esta comparação serve para determinar se os níveis de contaminação atuais ou futuros da área podem produzir algum efeito adverso à saúde humana, segundo os índices toxicológicos.

Para uma melhor compreensão do trabalho que agora se apresenta, torna-se necessário apresentar alguma terminologia utilizada em diferentes legislações internacionais, relacionada com a avaliação de risco em solos contaminados por substâncias perigosas. O Quadro 1 apresenta essa terminologia.

Quadro 1 – Alguma terminologia utilizada, em diferentes legislações internacionais, na avaliação de risco em solos contaminados por substâncias perigosas.

Terminologia	Ontário	Holanda	Espanha
Solo	É o material inconsolidado na superfície imediata da terra e que serve como um meio natural para o crescimento de plantas. (A)	É a parte sólida da terra que inclui as componentes gasosa e líquida e ainda os organismos vivos. (B)	Camada superior da crosta terrestre, situada entre a rocha e a superfície, constituída por partículas minerais, matéria orgânica, água, ar e organismos vivos e que constitui a interface entre a terra, ar e água, dando-lhe capacidade de realizar funções natural e de uso. (C)
“Background Values” (Valores de Fundo)	São as concentrações de substâncias químicas no solo, água subterrânea, ar ou sedimento que são representativas das condições típicas em zonas urbanas ou rurais. (A)	Concentrações de substâncias químicas que indicam uma boa qualidade do solo para a qual não há poluição por fontes locais de contaminação. (B)	-
VR90 (Valores de Fundo)	-	-	Madrid Valores que foram calculados, tendo em conta que 90% de todas as amostras realizadas e que apresentam determinada concentração natural do elemento no solo. (D)
Nivells de Referència (Valores de Fundo)	-	-	Catalunha Cota superior do intervalo de confiança do percentil 95. Valores que foram calculados, tendo em conta que 95% de todas as amostras realizadas e que apresentam determinada concentração natural do elemento no solo. (E)
“Nivel Genérico de Referencia (NGR)” (Valores de Referência)	-	-	Concentração de uma substância contaminante no solo que não implica um risco superior ao máximo aceitável para a saúde humana e para os ecossistemas. (D)(F)

Legenda: **A** – Ministry of Environment and Energy, 1997; **B** – The Netherlands Ministry of Housing, Physical Planning and the Environment, 1986; **C** – Real Decreto 9/2005 de 14 de Janeiro de 2005, Espanha; **D** – Orden 2770/2006 de 11 de Agosto de 2006, Madrid; **E** – Ordre MAH/153/2007 de 4 de Maio de 2007, Catalunha; **F** – Agència de Residus de Catalunya, 2013; **G** – Ministry of the Environment, 2011; **H** – Environment and Spatial Planning Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment, 2010.

Quadro 1 (Continuação) – Alguma terminologia utilizada, em diferentes legislações internacionais, na avaliação de risco em solos contaminados por substâncias perigosas.

Terminologia	Ontário	Holanda	Espanha
<p><i>Site Condition Standards</i> (Valores de Referência)</p>	<p>Indicam as concentrações máximas de contaminantes permitidas nos solos de Ontário. Existem quatro tipos de valores de referência (<i>site condition standards</i>) (G): <i>Full depth generic site condition standards</i> – Valores de referência para condições normais de profundidade do solo; <i>Stratified site condition standards</i> – Valores de referência para solos estratificados; <i>Generic site condition standards for shallow soils</i> – Valores de referência para solos superficiais; <i>Generic site condition standards for use within 30m of a water body</i> – Valores de referência para solos que se encontrem a 30m de águas superficiais.</p>	-	-
<p><i>Target Values</i> (Valores de Referência)</p>	-	<p>Indicam um nível de qualidade do solo que permite considerá-lo “limpo” e indicam o nível que tem de ser alcançado para se recuperar totalmente as propriedades funcionais do solo. (B)</p>	-
<p><i>Maximum value function class</i> (Valor máximo permitido)</p>		<p>Concentrações máximas de contaminantes permitidas nos solos da Holanda. (H)</p>	
<p><i>Intervention Values</i> (Valores de Intervenção)</p>	-	<p>Indica um nível de qualidade do solo acima do qual existem riscos para a saúde humana e para o ambiente. Se for ultrapassado este valor (média) em um volume de solo de 25 m³ ou em 100 m³ de água subterrânea, indica a necessidade de implementação na área avaliada de ações voltadas para a sua remediação. (B)</p>	-

Legenda: **A** – Ministry of Environment and Energy,1997; **B** – The Netherlands Ministry of Housing, Physical Planning and the Environment, 1986; **C** – Real Decreto 9/2005 de 14 de Janeiro de 2005, Espanha; **D** – Orden 2770/2006 de 11 de Agosto de 2006, Madrid; **E** – Ordre MAH/153/2007 de 4 de Maio de 2007, Catalunha; **F** – *Agència de Residus de Catalunya*, 2013; **G** – Ministry of the Environment, 2011; **H** – Environment and Spatial Planning Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment, 2010.

Capítulo 3 – Metais Pesados

Pouco após o princípio do Neolítico, o homem descobre os metais. Provavelmente pela sua presença à superfície e pela diferença de cor, brilho e peso em relação às rochas que os contêm, o Cu e o Au foram os primeiros metais a serem explorados (7000 a.C. e 4600 a.C.). Servindo inicialmente para fabricação de utensílios, os metais passaram a ser utilizados para o cunho de moedas, fabrico de armas, em joias e como símbolos de ostentação (Routhier, 2000). A exploração dos metais, o domínio das técnicas de extração e metalurgia vão estar associados ao florescimento das grandes civilizações da antiguidade e continuam a estar na base do desenvolvimento tecnológico e económico das sociedades atuais.

Os metais são um grupo de elementos químicos, sólidos no seu estado puro (com exceção do mercúrio, que é líquido), caracterizados pelo seu brilho, dureza, boa conductividade eléctrica e térmica, maleabilidade, ductibilidade, e por elevados pontos de fusão e ebulição. Dentro do grupo destes elementos existem alguns que apresentam uma densidade ainda mais elevada do que a dos demais, e, por isso são denominados metais pesados. Além da elevada densidade ($>4,0 \text{ g/cm}^3$), os metais pesados também se caracterizam por apresentarem valores elevados de número atómico, massa específica e massa atómica (Routhier, 2000).

Os metais pesados são os agentes tóxicos mais conhecidos pelo Homem. Em 2000 a.C., grandes quantidades de chumbo eram obtidas de minérios como subprodutos da fusão da prata. Isto terá sido, provavelmente, o início da utilização deste metal pelo Homem. Os metais pesados causam efeitos nocivos em organismos por terem propriedades cumulativas, mutagénicas e cancerígenas (Klaassen Curtis, 2001).

Se, por um lado, foram os primeiros elementos com propriedades tóxicas a serem identificados, os mesmos não incluíam todos os metais. De todos os metais conhecidos nem todos possuem propriedades tóxicas, pois do total de 80 metais conhecidos apenas, aproximadamente, 30 deles são tóxicos para o Homem (Klaassen Curtis, 2001).

As principais propriedades dos metais pesados, são os elevados níveis de reactividade e bioacumulação. Isto significa que estes elementos, além de serem capazes de desencadear diversas reacções químicas não metabolizáveis (os organismos vivos não podem degradá-los), também têm a capacidade de serem cumulativos ao longo da cadeia alimentar (Calabuig, 2004). Embora não sejam metabolizáveis em grandes concentrações, alguns metais pesados participam (em pequenas concentrações) em determinadas actividades metabólicas. Os seres vivos necessitam de pequenas quantidades de alguns

desses metais, que incluem o Co, o Cu, o Mn, o Mo, o V, o Sr e o Zn, para a realização de funções vitais no organismo.

Contudo, metais pesados como o Hg e Pb não possuem nenhuma função dentro dos organismos e a sua acumulação pode provocar graves doenças, sobretudo nos mamíferos. Quando lançados como resíduos industriais, na água, no solo ou no ar, esses elementos podem ser absorvidos pelos vegetais e animais das proximidades, provocando graves intoxicações ao longo da cadeia alimentar (Pereira & Ebecken, 2009). A poluição atmosférica por metais pesados é considerada uma fonte importante de entrada destes elementos nos ciclos biológicos, e conseqüentemente na cadeia alimentar.

Os metais entram no organismo humano principalmente através da inalação – ar/poeiras, e da ingestão – alimentos/água. Ao nível dos pulmões ou do trato gastrointestinal, uma fração do metal é absorvido e o restante é exalado ou excretado. A quantidade absorvida depende parcialmente de fatores relacionados com o hospedeiro, encontrando-se também intimamente relacionada com a natureza do metal em questão e com as formas químicas em que o mesmo se encontra (Leal *et.al.* 2009).

Apesar de não existir uma definição uniformemente aceite para especiação metálica, em 2000 a IUPAC recomendou as seguintes definições (Leal *et.al.* 2009): 1) Espécie química (para um elemento): “Forma específica de um elemento definido como composição isotópica, estado eletrónico ou de oxidação, e/ou estrutura complexante ou molecular”, 2) Análise da especiação (em química): “Actividades analíticas de identificação e/ou medição das quantidades de uma ou mais espécies químicas individuais numa amostra, e 3) Especiação (em química): “Distribuição de um elemento entre as espécies químicas definidas num sistema”.

Os fatores que influenciam a especiação dos metais incluem processos mediados por transportador para espécies metálicas, estado de valência, tamanho da partícula, natureza dos ligandos complexantes do metal, metal orgânico vs. Inorgânico, e biotransformação da espécie metálica (Leal *et.al.* 2009).

A análise da concentração do metal total numa amostra não dá informação suficiente para prever a respectiva toxicidade. Por exemplo, os metais e semimetais existentes em formas insolúveis só poderão entrar na cadeia alimentar e causar dano se forem convertidos em compostos solúveis e biodisponíveis. Assim sendo, a forma química (*i.e.* espécie) pode influenciar a toxicocinética e toxicodinâmica do mesmo e deve ser considerada para melhorar a avaliação do risco na saúde humana (Leal *et.al.* 2009).

O Quadro 2 ilustra a produção mineira de As, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni e Zn, a nível mundial. A produção total anual desses elementos químicos através da actividade mineira é analisada desde o ano de 1973 até ao ano de 2010. A produção de Cu é a mais elevada de

todos os metais pesados, havendo mesmo um aumento de mais de o dobro da sua produção ao longo dos 37 anos analisados. A produção de Pb teve um decréscimo entre 1973 e 1994 com aumentos graduais até ao ano de 2010. Relativamente à produção de Hg, esta apresentou um decréscimo gradual desde o ano de 1973 até 2004, devido, principalmente às restrições no uso de Hg e a introdução de um controlo restrito a nível ambiental devido à sua elevada toxicidade.

Quadro 2 – Produção mineira de alguns elementos químicos a nível mundial (retirado de: Alloway, 2010).

Elemento	Produção mundial (toneladas)			
	1973	1994	2004	2010
As	-	106	112	135
Cd	17200	18,1	17,2	22
Cr ¹	-	9570	17000	22000
Cu	7116,9	9430	14500	16200
Pb	3487	2800	3150	4100
Hg	9,3	1,76	1,75	1,96
Ni	710	906	1400	1550
Zn	5709	6810	9100	12000

Legenda: 1 – Minério de Cromite (FeCrO₄) com 46,5% de crómio.

3.1. Fontes de Metais Pesados no solo

A análise de metais pesados nos solos permite a deteção de poluentes que podem estar ausentes ou em baixas concentrações na coluna de água e a sua distribuição fornece um registo espacial e temporal de uma possível contaminação numa determinada região ou ecossistema (Ferreira *et al.* 2010).

Todos os solos contêm maiores ou menores concentrações de metais pesados, sendo que existe uma grande variedade de valores, podendo existir concentrações abaixo do limite de deteção de determinados métodos analíticos (Alloway, 2010).

As concentrações dos elementos no solo podem ser divididas em concentrações totais e concentrações disponíveis. As concentrações disponíveis de determinado elemento dizem respeito à fração da concentração total que é potencialmente disponível para os organismos. As concentrações totais incluem todas as formas dos elementos no solo, como compostos iónicos ligados a cristais de minerais primários e secundários; compostos adsorvidos a minerais secundários como argilas, óxidos e carbonatos, compostos ligados à matéria orgânica e iões disponíveis e compostos orgânicos e inorgânicos. (Alloway, 2010).

Apesar das concentrações totais de determinado elemento no solo serem um fraco indicador da potencialidade de captação desse elemento pelas plantas e das concentrações bio-acessíveis, as concentrações totais de metais pesados permitirão averiguar se o solo se

encontra contaminado por determinado elemento e/ou se existe um enriquecimento geoquímico natural e se existe um risco de toxicidade para as plantas, fauna e microrganismos (Alloway, 2010).

Os metais pesados, naturalmente presentes na rocha-mãe, são libertados no solo através de processos de decomposição. Dependendo da mobilidade dos metais pesados, estes passam a poder mover-se no solo devido ao tamanho das partículas do mesmo, ao valor de pH e devido às reações químicas e de oxidação-redução que ocorrem.

Apesar de não ser possível atribuir uma associação direta entre a concentração de determinado material na rocha e a concentração do mesmo material no solo, na maior parte dos casos, elevadas concentrações de metais pesados na rocha-mãe implicam elevadas concentrações dos mesmos metais no solo (Fergusson, 1990).

Os elementos O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, P, C, Cl, H e S são os constituintes maioritários e constituem mais de 99% do conteúdo total da crosta terrestre. Os restantes elementos da tabela periódica, também presentes na crosta terrestre, são designados por elementos-traço e as suas concentrações individuais, normalmente não excedem 1000mg/kg, sendo que na maior parte das vezes possuem concentrações médias inferiores a 100mg/kg (Alloway, 2010).

O Quadro 3 fornece as concentrações de elementos químicos existentes em diferentes materiais geológicos. No geral, as argilas e xistos tendem a ter elevadas concentrações de elementos pesados devido à sua tendência para captação de iões metálicos. Os arenitos possuem baixas concentrações dos mesmos elementos, devido ao facto destes conterem grãos de quartzo que não contêm elementos-traço e possuem pouca afinidade para captação de metais (Alloway, 2010).

Quadro 3 – Concentrações de elementos químicos (mg/kg) em diferentes materiais geológicos (retirado de: Alloway, 2010).

Elemento	Crosta	Rochas Ígneas			Rochas Sedimentares			
		Granito	Basalto	Rochas Ultrabásicas	Arenito	Xisto	Calcário	Carvão
As	2	3	0,7	0,7	0,5	13	1,5	10
Cd	0,1	0,1	0,2	0,05	<0,04	0,25	0,1	1
Cr	35	10	250	2300	35	100	5	20
Cu	14	12	90	40	2	45	6	20
Ni	19	5	130	2000	2	70	5	20
Pb	17	20	4	0,05	10	22	5	20
Zn	52	50	100	60	20	100	40	50

As emissões de metais pesados para a atmosfera devem-se também a causas naturais, provenientes não só da erosão rochosa mas também da actividade vulcânica que está associada à libertação de Cd e de Cu para a atmosfera, os quais são depois depositados nos solos e água através dos ventos e precipitação.

As concentrações de metais pesados que existem nos solos provêm não só da rocha-mãe, mas também de várias fontes antropogénicas, que na maior parte das vezes contêm metais pesados.

As principais fontes antropogénicas de metais pesados incluem atividades mineiras, atividades de fundição de metal, atividades de agricultura (em que há introdução de pesticidas e fertilizantes com componentes metálicos), queima de combustíveis fósseis, atividades industriais metalúrgicas, atividades de eliminação de resíduos, atividades de tiro ao alvo e treinamento militar (Alloway, 1995a).

As fontes de contaminação localizadas através de uma única fonte, como a atividade de fundição de metal, podem ter efeitos negativos nos solos, na vegetação e na saúde da população, especialmente em países onde exista um deficiente controlo das emissões poluentes e a inexistência de normas de qualidade para o solo.

Os incêndios florestais originam elevadas quantidades de poeiras ricas em metais, e que se depositam de igual forma nos solos, água e plantas.

Apesar das concentrações de metais pesados em solos utilizados na agricultura serem provenientes quase exclusivamente da rocha-mãe, existem algumas atividades que contribuem para o enriquecimento desde solos em termos de metais pesados, como a utilização excessiva e abusiva de fertilizantes e adubos e a adição de lamas contaminadas.

A aplicação de fertilizantes de fosfato é uma fonte significativa de entrada de Cd nos solos (European Food Safety Authority [EFSA], 2010), representando 41,3%, seguindo-se a combustão de combustíveis fósseis (22%), a produção de Fe e aço (16,7%), fontes naturais (8,0%), metais não ferrosos (6,3%), produção de cimento (2,5%), produtos de Cd (pigmentos de tintas, plásticos) (2,5%) e incineração de resíduos (1,0%) (Autoridade de Segurança Alimentar e Económica [ASAE], 2009). O Pb, por sua vez, é emitido pelas indústrias metalúrgicas, pela produção de calor, energia elétrica, combustão de combustíveis fósseis e actividade mineira (EFSA, 2010).

No geral, os solos de zonas industriais podem estar contaminados por vários metais pesados, que dependem da actividade e do tipo de produção industrial. Os solos em zonas urbanas estão geralmente contaminados com Pb, Zn, Cd e Cu, que provêm do tráfego automóvel e atividades de pintura por exemplo.

O Quadro 4 fornece a concentração máxima de alguns elementos químicos em solos de diferentes países e a concentração média dos mesmos elementos nos solos a nível mundial (Alloway, 2010). A partir do quadro 4 é possível verificar que dos elementos químicos analisados, os solos na Europa possuem maiores concentrações de Ni, Zn e Pb, enquanto que nos Estados Unidos da América (EUA) encontram-se maiores concentrações

de Zn, Ni e Cr nos solos. É também possível verificar que os solos dos EUA possuem concentrações mais elevadas para todos os metais pesados analisados.

Quadro 4 – Concentração máxima de elementos químicos em solos superficiais da Europa e EUA e concentrações médias de elementos químicos nos solos a nível mundial (mg/kg) (retirado de Alloway, 2010).

Local	Europa	EUA	Mundo
Número de amostras	852	1903	-
Elemento			
As	<27,3	-	4,7
Cd	<14	<41	1,1
Cr	<234	<4107	42
Cu	<239	<1836	14
Hg	<1,35	<3	0,1
Ni	<2560	<4497	18
Pb	<886	<1650	25
Zn	<2270	<6173	62

Os elementos químicos, alvo de estudo neste trabalho, são o Hg, Ni, Pb, Zn, Cu, Cr, Cd e As e irão ser discutidos individualmente, nos subcapítulos seguintes, no que toca às suas características, aos efeitos na saúde humana, utilizações e ocorrência no meio ambiente. É de referir que o As apesar de quimicamente não ser um metal pesado, tem sido englobado no termo de “metal pesado” devido ao facto de estar associado a este tipo de poluição.

O Quadro 5 fornece informações importantes relativas aos oito elementos químicos estudados neste trabalho no que toca às suas fontes naturais, fontes antropogénicas e as formas mais comuns nos resíduos.

Quadro 5 – Fontes naturais e antropogénicas de elementos químicos e suas formas mais comuns nos resíduos (retirado de Adriano 2001).

Elemento	Fontes naturais/minerais	Fontes Antropogénicas	Formas mais comuns nos resíduos
As	Arsenetos e arsenatos, minérios de sulfureto, arsenito (HAsO_2), gases vulcânicos, fontes geotérmicas.	Indústria mineira, escumbeiras, atividades de fundição, conservantes de madeira, combustão de combustíveis fósseis, pesticidas, aterros.	Óxidos de As, formas organometálicas, ácidos: $\text{H}_2\text{AsO}_3\text{CH}_3$ e $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}$.
Cd	Minérios de sulfureto e de carbonetos de zinco e carbonetos de cobre.	Actividades mineiras e de fundição, acabamentos metálicos, indústria do plástico, equipamentos eletrónicos, fabrico de baterias, esgotos, aterros, fertilizantes fosfatados.	Iões Cd^{2+} , óxidos de Cd, complexos Cd-CN, lodos $\text{Cd}(\text{OH})_2$.
Cr	Cromite (FeCr_2O_4), óxidos de crómio (Cr_2O_3).	Acabamentos metálicos, indústria do plástico, tratamento de madeiras, refinaria, aterros, indústria metalúrgica, sucatas.	Cr metálico, óxidos de Cr, complexos de Cr^{3+} com compostos orgânicos e inorgânicos.
Cu	Calcopirite (CuFeS_2), Sulfureto de cobre (CuS_2), metal de cobre livre (Cu^0), drenagem mineira.	Actividades mineiras e de fundição, acabamentos metálicos, equipamentos eletrónicos, tratamento de madeiras, aterros, suiniculturas, pesticidas, sucatas, indústria metalúrgica.	Cu metálico, óxidos de Cu, Complexos de Cu, Iões Cu^{2+} , ligas de Cu.

Quadro 5 (Continuação) – Fontes naturais e antropogênicas de elementos químicos e suas formas mais comuns nos resíduos (retirado de Adriano 2001).

Elemento	Fontes naturais/minerais	Fontes Antropogênicas	Formas mais comuns nos resíduos
Hg	Cinabar (HgS), mercúrio livre (Hg ⁰), libertação de gases da crosta terrestre e oceanos.	Actividades mineiras e de fundição, indústria do plástico e do papel, aterros, fungicidas.	Complexos orgânicos de Hg, Hg ²⁺ , Hg ⁰ , Hg ₂ ²⁺ , óxidos de Hg.
Ni	Minerais de ferromanganês, pentlandite, sulfuretos de ferro.	Indústria do ferro e do aço, actividades mineiras e de fundição, acabamentos metálicos, fabrico de baterias, equipamentos elétricos.	Ni metálico, iões Ni ²⁺ , ligas de Ni.
Pb	Galena (PbS).	Actividades mineiras e de fundição, indústria do ferro e do aço, refinaria, sucatas, aterros, pesticidas, fabrico de baterias, tintas, indústria automóvel, canalizações, esgotos.	Pb metálico, óxidos e carbonatos de Pb.
Zn	Drenagem mineira, willemite (ZnSiO ₄), calamina (ZnCO ₃), ZnS	Actividades mineiras e de fundição, acabamentos metálicos, indústria têxtil, aterros, pesticidas, esgotos, sucatas, equipamentos elétricos, indústria metalúrgica.	Zn metálico, iões Zn ²⁺ , ligas de Zn, óxidos e carbonatos de Zn.

O Quadro 6 fornece a posição dos elementos químicos, estudados neste trabalho, na Lista Prioritária das Substâncias Perigosas, adotada pela Organização Mundial de Saúde (OMS). Esta lista é elaborada mediante a determinação dos potenciais riscos para a saúde humana de acordo com o potencial de exposição humana e a toxicidade de determinada substância. É importante referir que esta lista não diz respeito à lista das substâncias mais tóxicas mas é sim relativa à prioridade de substâncias, baseada na combinação da sua frequência, toxicidade e potencial de exposição humana (Agency for Toxic Substances and Disease Registry [ATSDR], 2011).

Conforme ilustra o quadro 6, o As, Pb e Hg são os elementos que se encontram nos primeiros lugares, demonstrando assim a prioridade em controlar os mesmos.

Quadro 6 – Posição dos elementos químicos, estudados neste trabalho, na Lista Prioritária das Substâncias Perigosas (retirado de ATSDR 2011).

Posição em 2011	Elemento	Posição em 2007
1º	As	1º
2º	Pb	2º
3º	Hg	3º
7º	Cd	7º
17º	Cr (VI)	18º
57º	Ni	53º
75º	Zn	74º
78º	Cr	77º
125º	Cu	128º

3.1.1. Arsénio

Apesar de muitas vezes denominado como metal pesado, o As é um elemento químico semimetálico, de cor cinzenta, quebradiço e com brilho metálico no seu estado

elementar (Agency for Toxic Substances and Disease Registry [ATSDR], 2007). Este elemento corre naturalmente no ambiente, apesar de raramente ser na sua forma elementar.

O As forma complexos orgânicos e inorgânicos com diferentes estados de valência, -3, +3, 0 e +5, sendo os compostos inorgânicos mais tóxicos comparativamente aos compostos orgânicos (ATSDR, 2007). O composto mais estudado é o trióxido de As (As_2O_3), sendo conhecido como um veneno, devido ao seu poder altamente tóxico. O As_2O_3 é um sólido cristalino à temperatura ambiente e é produzido industrialmente através da fundição de metais não ferrosos como o Cu e o Pb (ATSDR, 2007).

Devido à sua elevada toxicidade, o uso de As em determinadas atividades é proibido. Arsénio de elevado grau de pureza é utilizado em sistemas de telecomunicações, células solares e em investigação espacial (ATSDR, 2007).

Alguns compostos de As inorgânico foram utilizados como pesticidas para mitigar pragas em fruticultura, como descolorantes no fabrico de vidro, em determinados processos metalúrgicos, produção de ligas, produção de medicamentos e produção de baterias de Pb (Internacional Programme on Chemical Safety [IPCS], 2001).

Os compostos de As inorgânico têm efeitos cancerígenos no ser humano. Exposições a longo-prazo, por via respiratória, produzem tumores pulmonares enquanto que a ingestão de compostos de As podem produzir tumores na pele, pulmão e bexiga. A absorção por via inalatória depende principalmente do tamanho das partículas e da sua solubilidade (ENVIRONMENT AGENCY, 2009a).

O As ocorre naturalmente no solo como resultado do desgaste da rocha-mãe. Embora grande parte das rochas ígneas possuam As na sua composição, as maiores concentrações deste metal são encontradas em rochas sedimentares argilosas (por exemplo, xistos e argilitos) e em zonas ricas em minerais de sulfureto (ENVIRONMENT AGENCY, 2009a).

O comportamento dos compostos de As no solo depende principalmente dos processos de adsorção e desorção que ocorrem. As condições redox e o pH influenciam a mobilidade e a biodisponibilidade do As no solo. A presença de fosfatos em solução do solo pode, por exemplo, diminuir a concentração de As no solo (Nikolaidis & Tyrovola, 2009).

Os solos contaminados com As são considerados como as principais fontes de contaminação na cadeia alimentar e nas reservas de água (Hartley, W. & Lepp, N., 2008).

A deposição atmosférica difusa de As através da queima do carvão e das atividades de fundição de metais são exemplos de atividades antrópicas que influenciam a contaminação do meio ambiente por As (O'Neil, 1995), sendo o uso abusivo de pesticidas e fertilizantes e a exploração mineira os fatores que mais contribuem para a contaminação dos solos por As.

Em solos superficiais, os compostos de As mais importantes são a arsenita (AsO_3^-) e o arsenato (AsO_4^{3-}), com este último a prevalecer em condições aeróbias e em condições de oxidação do solo (O'Neil, 1995). A presença de argila, de óxidos de Fe e Al, matéria orgânica, valor de pH, actividade microbiana e potencial de oxidação-redução são fatores que influenciam a estabilidade dos compostos de As no solo. A arsenita tem maior capacidade de mobilidade no solo comparativamente ao arsenato, em condições de pH baixo e condições de redução do meio (Hartley & Lepp, 2008).

Apesar do As ser encontrado na maior parte das plantas, pouco se sabe sobre a sua função bioquímica nas mesmas. Elevadas concentrações de As podem conduzir à inibição de determinadas enzimas essenciais e prejudicar o fluxo de fosfato no sistema da planta (Nikolaidis & Tyrovolas, 2009).

3.1.2. Cádmio

Na sua forma elementar, o Cd é um metal que apresenta uma cor entre o branco e o prateado. É também macio, brilhante e pode ser facilmente cortado com uma faca à temperatura ambiente (Agency for Toxic Substances and Disease Registry [ATSDR], 2012). Este metal oxida lentamente na presença de humidade originando óxido de Cd que pode apresentar uma coloração amarelo-esverdeado ou castanho avermelhado na forma de sólido ou pó cristalino (MERCK, 2006).

O Cd tem uma fraca abundância na crosta terrestre com concentrações médias de 0,1mg/kg; embora possa ser encontrado naturalmente em alguns minerais, em combinação com outros elementos (European Chemical Bureau [ECB], 2007). Pode ser encontrado em pequenas quantidades no ambiente (no ar, água e solo, por exemplo, no carvão). Valores mais elevados de Cd podem ser encontrados no solo e na água, perto de áreas industriais ou depósitos de resíduos tóxicos. Frequentemente, o Cd é obtido como um produto secundário da produção de Zn, Pb ou Cu.

Cerca de 83% de todo o Cd é usado na produção de pilhas e baterias, 8% em pigmentos de tinta e 7% em revestimentos e em placas de metal. Tem também outras aplicações como em equipamentos elétricos, painéis solares, em plásticos, na produção de vidro e cerâmicas, em revestimentos de aço, em lubrificantes e em atividades de galvanização (ATSDR, 2012).

O rim é o órgão que armazena mais Cd e é o órgão mais afetado pelos efeitos da toxicidade crónica do Cd no corpo humano. A transferência de Cd através da placenta e para o cérebro é muito limitada. Com base em estudos em animais e em humanos, o Cd e

os compostos de Cd são classificados como carcinogénicos para os humanos (ENVIRONMENT AGENCY, 2009b).

Também têm sido descritos frequentemente efeitos na densidade óssea e no sistema cardiovascular. O Cd afecta o metabolismo da vitamina D no organismo o influencia o conteúdo mineral dos ossos levando a doenças como a osteoporose (ENVIRONMENT AGENCY, 2009b).

A exposição humana ao Cd ocorre principalmente através do consumo de tabaco. Como os compostos de Cd são relativamente voláteis, são libertados através do fumo do tabaco, podendo ser inalados, sendo assim, uma potencial fonte de exposição.

Para não fumadores, o consumo de determinados tipos de alimentos (especialmente peixe, fígado, rins e determinados vegetais) é a principal fonte de Cd. Através da alimentação ingerimos diariamente cerca de 10 a 20µg/dia de Cd, o que para não fumadores representa mais de 95% da absorção total de Cd (ENVIRONMENT AGENCY, 2009b).

O Cd ocorre naturalmente nos solos, como resultado do desgaste da rocha-mãe. As rochas sedimentares apresentam as maiores gamas de Cd sendo as maiores concentrações encontradas em depósitos de solos com fosfato e xisto (Alloway, 1995b). A contribuição das fontes antropogénicas de Cd é significativa para o enriquecimento deste metal no solo (Alloway, 1995b).

A queima de combustíveis fósseis, a incineração de resíduos e a indústria de produção de aço e ferro são as atividades que mais contribuem para a poluição atmosférica por Cd (Alloway, 1995b; ATSDR, 2012). O Cd é, também, um constituinte dos fertilizantes fosfatados, sendo estes uma fonte de contaminação nos solos, em especial em solos utilizados para agricultura (Alloway, 1995b).

O Cd encontra-se presente no solo, em solução, sobre a forma de catião divalente, Cd^{2+} (espécie mais tóxica do Cd), sendo conhecido por formar iões complexos com o cloro, grupo hidroxilo, o bicarbonato e o sulfato. A adsorção do Cd no solo depende fortemente do valor de pH, sendo que a mobilidade deste metal diminui com o aumento da alcalinidade (Alloway, 1995b). A quantidade de matéria orgânica do solo também influencia a mobilidade do Cd no solo. Outro fator bastante importante na mobilidade do Cd no solo é a presença de óxidos de ferro e manganês (Alloway, 1995b).

A alface, o espinafre, o repolho e o aipo são os vegetais que têm maior capacidade de absorver e acumular Cd a partir do solo, enquanto que as batatas e os feijões absorvem pequenas quantidades deste metal (Alloway, 1995b). O pH do solo influencia a capacidade das plantas absorverem o Cd do solo, uma vez que à medida que aumenta o pH do solo,

diminui a mobilidade do Cd e por sua diminui a biodisponibilidade deste metal (ATSDR, 2012).

O Cd encontra-se presente em maiores concentrações nas rochas sedimentares, seguido das rochas metamórficas e em menores concentrações nas rochas ígneas. As elevadas concentrações de Cd nos solos devem-se ao facto de a maior parte das rochas serem de origem sedimentar e muitas vezes devido ao enriquecimento antropogénico através do uso de fertilizantes no solo.

3.1.3. Chumbo

O Pb no estado elementar, é um metal brilhante, macio, denso e apresenta uma cor prateada. Na presença de ar, este metal oxida ficando com uma cor azul esverdeada. O Pb apresenta um ponto de fusão relativamente baixo de 327,5°C e um ponto de ebulição de 1740°C. A solubilidade do Pb é muito baixa, enquanto que a solubilidade de outros compostos de Pb pode variar entre elevada solubilidade a extremamente insolúvel (Canadian Council of Ministers of the Environment [CCME], 1999a).

No meio ambiente, o Pb é raramente encontrado na sua forma elementar, sendo o íão de chumbo, Pb^{2+} , o elemento predominante na natureza. Este forma facilmente ligas metálicas com outros metais como o estanho, o Sb, o Cu e o Zn.

Grande parte do Pb, assim como o Zn, é obtido a partir da actividade mineira. A utilização do Pb está relacionada com a produção de pigmentos, produção de vidro e cerâmica, produção de pilhas, baterias e ligas metálicas, assim como fertilizantes fosfatados. Grande parte dos metais são extraídos pela actividade mineira e os principais problemas de contaminação estão, também, relacionados com essa actividade ou com o processamento metalúrgico.

Para a generalidade da população, a exposição a Pb é feita maioritariamente através de alimentos, tabaco e solo. As canalizações das habitações antigas são em Pb desde a antiguidade e existem programas de substituição dessas canalizações em muitos países devido aos problemas de saturnismo. Saturnismo é o nome dado à intoxicação pelo Pb e afecta não só seres humanos mas também animais, como aves e peixes. Os efeitos tóxicos do Pb no homem incluem sensação de cansaço, irritabilidade, dores de cabeça, dores nas articulações (devido à acumulação de Pb nos ossos), e sintomas gastrointestinais. Exposições a longo prazo produzem fraqueza nos músculos, distúrbios de gastrointestinais e de humor (CCME, 1999a).

Fontes naturais de emissões atmosféricas de Pb incluem actividades vulcânicas, incêndios florestais e o próprio sal do mar. Apesar das fontes naturais serem importantes, a

actividade antrópica através da incineração de lixo, queima de combustíveis fósseis, resíduos de carvão e os resíduos de produção animal também contribuem para o enriquecimento das concentrações de Pb no ambiente. O Pb é muitas vezes adicionado ao solo como resultado da precipitação (quando a atmosfera se encontra contaminada por este metal), através da deposição descontrolada e ilegal de resíduos contendo Pb e também através da adição abusiva de pesticidas e fertilizantes rico neste metal.

O Pb tende a existir em elevadas concentrações em rochas ígneas ácidas e sedimentos argilosos e em baixas concentrações em calcários sedimentares e rochas ultramáficas (que possuem baixas concentrações de sílica). Os solos contêm naturalmente Pb proveniente do material parental (rocha-mãe), contudo é necessário ter atenção às actividades antropogénicas que promovem um enriquecimento deste metal nos solos. O nível de drenagem do solo é também importante, uma vez que pode influenciar a mobilidade do metal a partir da rocha-mãe. Como é de esperar, os solos com pouca drenagem têm capacidade para reter maiores concentrações de metais pesados (Alloway, 2010).

O Pb pode representar um potencial perigo para o ambiente caso este se infiltre no solo e contamine as águas superficiais e subterrâneas. Alguns fatores que influenciam a mobilidade do Pb nos solos incluem o pH, a textura do solo (em especial a quantidade de argila) e a quantidade de matéria orgânica. Uma vez que o Pb se encontra em solução no solo sob a forma de Pb^{2+} , a adsorção deste metal pode ser influenciada pela quantidade de matéria orgânica e pela troca de catiões nas argilas (CCME, 1999a).

Os compostos nitratos de Pb, cloretos de Pb e acetatos de Pb são bastante solúveis no solo e sofrem facilmente processos de lixiviação no solo. Os óxidos de Pb, apesar de menos solúveis que os sais, são mais solúveis que a maioria dos compostos de Pb que se formam no solo. O Pb metálico é relativamente insolúvel e sofre processos de oxidação no solo dando origem a óxidos de Pb que podem posteriormente ser dissolvidos no solo ou serem transformados em compostos mais estáveis (CCME, 1999a).

Em condições aeróbicas, a decomposição de compostos solúveis de Pb nos solos resultam na formação de compostos mais estáveis, e em condições anaeróbicas a redução de SO_4^{2-} a S^{2-} conduz à formação de PbS , designado como galena (CCME, 1999a).

Contrariamente ao que acontece nos solos não contaminados, a concentração de Pb presente em solos contaminados tende a ser superior nos horizontes e camadas superiores do solo. Esta situação prende-se com o facto de o Pb formar compostos complexos com a matéria orgânica. Na presença de ácido fúlvico e de outros ácidos orgânicos solúveis, o Pb tende a ser lixiviado para camadas inferiores no solo. Apesar de a adição de matéria orgânica nos solos diminuir a biodisponibilidade de Pb, a eventual

decomposição dos compostos complexos pode libertar Pb na solução do solo (CCME, 1999a).

3.1.4. Cobre

O Cu é o primeiro elemento do grupo dos metais de transição da tabela periódica e embora possa ser encontrado na forma elementar no meio ambiente, está geralmente presente em minerais que contêm sulfuretos, cloretos e carbonatos.

Em sistemas aeróbios, na presença de oxigénio, e com valores de pH elevados, o carbonato de Cu é a forma solúvel dominante do metal Cu, embora também se possa encontrar compostos hidroxilados e a presença do ião Cu, Cu^{2+} . O Cu ocorre em quatro estados de oxidação (Cu, Cu^+ , Cu^{2+} e Cu^{3+}) sendo o Cu^{2+} o mais comum (Canadian Council of Ministers of the Environment [CCME], 1999b).

O Cu em conjunto com o ouro e a prata é utilizado desde os tempos antigos na cunhagem de moedas. Atualmente o Cu é essencialmente utilizado nas indústrias elétrica e eletrónica. Alguns compostos de Cu são também utilizados na produção de fungicidas e inseticidas e como catalisadores em diversas indústrias. A actividade mineira contribui fortemente para a contaminação ambiental por Cu, sendo este metal adere facilmente à matéria orgânica presente nos solos. Uma vez que alguns compostos de Cu são solúveis, este podem facilmente ser encontrados na água, contaminando a mesma (Alloway, 2010).

A concentração de Cu nos solos varia de acordo com alguns fatores, nomeadamente o tipo de solo e as alterações que este sofre ao longo do tempo, a distância de fontes antropogénicas, a distância a minérios e a composição da rocha-mãe da qual provém o solo, entre outros. No geral, solos de centros urbanos e industrializados possuem maiores concentrações de Cu (CCME, 1999b).

O Cu é fortemente absorvido pelas partículas do solo e apresenta uma fraca mobilidade quando comparado com outros metais. Como resultado da fraca mobilidade, o Cu tende a acumular-se no solo, contudo podem ocorrer fenómenos de lixiviação deste metal quando a capacidade de retenção das partículas do solo é excedida (CCME, 1999b).

Existem vários fatores que influenciam a disponibilidade do Cu no solo nomeadamente o pH, a presença de óxidos de Fe, Mn e Al, capacidade de troca de catiões e potencial de oxidação-redução.

A capacidade do solo para absorver o Cu aumenta à medida que se verifica o aumento do pH, onde se verificam capacidades máximas de absorção a valores de pH neutros a alcalinos (entre 6,7 e 7,8). Na presença de condições alcalinas de pH do solo, o

Cu sofre precipitação. Assim, sendo este metal possui maior mobilidade em condições ácidas de pH quando comparado com condições alcalinas de pH.

A capacidade de troca de cátions é influenciada pelo tipo e pela quantidade de argilas presentes no solo, da quantidade de matéria orgânica e do pH. O Cu apresenta uma extrema afinidade para a matéria orgânica e liga-se a esta. Esta forte afinidade existente é devida ao elevado potencial de troca de cátions. O Cu encontrado em solução do solo encontra-se muitas vezes associado à matéria orgânica dissolvida e este só é libertado sob a forma iónica quando existam condições de oxidação ou condições favoráveis à degradação da matéria orgânica pelos microrganismos. Uma vez que o Cu tem tendência para se ligar à matéria orgânica, a mobilidade deste metal no solo fica condicionada (CCME, 1999b).

O Cu é especialmente adsorvido pelos óxidos de Fe, Al e Mn. O conteúdo de água existente nos solos influencia a capacidade do solo para reter o Cu nas reações de oxidação-redução.

Apesar de ser essencial para alguns processos vitais do ser humano, tanto na alimentação como em processos enzimáticos por exemplo, grandes quantidades de Cu produzem um efeito tóxico. Os efeitos tóxicos do Cu incluem anemia e distúrbios no sistema nervoso central e no sistema cardiovascular (CCME, 1999b).

3.1.5. Crómio

Apesar de se encontrar Cr nos solos, este metal não se encontra no seu estado elemental no ambiente. O Cr encontra-se combinado com outros elementos como o O, Fe, Pb, em forma de óxidos. Apesar do Cr poder existir em nove estados diferentes de oxidação, o Cr^{3+} e Cr^{6+} são as duas formas mais comuns.

O Cr trivalente, Cr(III), é a forma de Cr mais estável no ambiente. Enquanto que o Cr trivalente existe naturalmente no ambiente, o Cr hexavalente, Cr(VI), provém essencialmente de fontes de poluição antrópicas como a deposição atmosférica de partículas oriundas da indústria metalúrgica (Canadian Council of Ministers of the Environment [CCME], 1999c).

O Cr é utilizado na indústria metalúrgica e na produção de ligas de ferrocromo, de aço inoxidável e de ferro fundido. O Cr é também utilizado na produção de pigmentos, tijolos e de revestimentos para fornos, no curtimento de couro, no tratamento de madeiras e em acabamentos metálicos.

O Cr trivalente encontra-se presente nos solos sob a forma de óxido de Cr insolúvel e apesar de ser um composto relativamente estável, pode ocorrer a oxidação deste em Cr

hexavalente se se reunirem as condições ambientais necessárias. Os fatores que influenciam a taxa de oxidação do Cr no solo incluem o pH, a disponibilidade de óxidos de manganês, a presença de compostos orgânicos com baixo peso molecular e a actividade de água no solo. A oxidação do Cr trivalente é favorecida em condições ácidas do meio ambiente (CCME, 1999c).

Os fatores que influenciam a redução do Cr(VI) a Cr(III) no solo são: o pH, a presença de matéria orgânica e iões ferrosos, e os níveis de oxigénio no solo. O pH do solo afecta as cargas positivas e negativas dos coloides presentes e influencia a disponibilidade dos electrões na solução do solo. As soluções ácidas de solo propiciam a libertação de iões de ferro a partir dos minerais, o que favorece a redução do Cr(VI). A redução do Cr através da matéria orgânica aumenta com a diminuição do pH (CCME, 1999c).

A redução do Cr(VI) a Cr(III) é significativamente dificultada quando não existem iões ferrosos, minerais de sílica e matéria orgânica suficiente nos solos. A redução do Cr(VI) pelos iões de ferro pode ser um fator importante nos solos profundos, onde as concentrações de matéria orgânica são geralmente baixas.

A redução do Cr é favorecida em condições anaeróbias dos solos, quando estes se encontram inundados com água. O facto dos solos se encontrarem inundados, favorece a redução do Cr devido ao aumento de dióxido de carbono que tem tendência para diminuir o pH do solo. Uma vez que o oxigénio é um recetor de electrões, este elemento inibe a redução do Cr(VI). A actividade microbiana no solo pode indiretamente influenciar a redução do Cr(VI) através da diminuição da concentração de oxigénio e do aumento da concentração de dióxido de carbono no solo (CCME, 1999c).

O Cr(III) é fortemente adsorvido pelas partículas de argila, pela matéria orgânica e por outras partículas de carga eletronegativa. Uma vez que a superfície das argilas se torna mais eletronegativa com o aumento do pH no solo, a adsorção do Cr(III) pelos minerais de argila aumenta com o aumento do pH do solo.

Apesar do Cr(VI) não ser facilmente adsorvido, este elemento é adsorvido pelos minerais de argila que possuem óxidos de ferro e alumínio, sendo que adsorção deste ião de Cr aumenta com a diminuição do pH (CCME, 1999c).

É importante ter em conta que os processos de adsorção e redução do Cr podem ocorrer em simultâneo na matriz do solo.

Compostos de Cr(III) como óxidos e fosfatos de Cr são praticamente insolúveis a valores de pH superiores a 4 e não têm tendência para serem lixiviados da matriz do solo para as águas subterrâneas. O Cr(III) constitui uma pequena percentagem do total de Cr que pode ser encontrado nas águas subterrâneas, tanto contaminadas como “limpas” (CCME, 1999c).

Os compostos sólidos de Cr(VI) são solúveis no solo e são extremamente móveis e podem ser lixiviados para as águas subterrâneas. O Cr(VI) pode ser estabilizado no solo através da redução do Cr(III) e aquele que não é adsorvido ou reduzido a Cr(III) mantém-se altamente móvel no perfil do solo.

O Cr é um componente natural dos tecidos vegetais e as concentrações deste metal podem variar consideravelmente de acordo com a espécie da planta, o tipo de tecido vegetal e o tipo de solo. Apesar de ser conhecido que o Cr(III) é essencial na nutrição humana, existem também algumas evidências de que existem concentrações detectáveis de Cr nas plantas. A captação de Cr pelas plantas é bastante baixa (CCME, 1999c).

A alimentação, através dos alimentos que se consomem diariamente, é a mais importante via de exposição humana a Cr, sendo que o consumo de cereais e sementes contribui grandemente para o consumo diário deste metal. O Cr em excesso no organismo debilita a tolerância à glucose, aumenta os níveis de insulina, de colesterol e de triglicéridos no sangue (CCME, 1999c).

O Cr(III) é considerado um elemento não cancerígeno ao homem, enquanto que o Cr(VI) é classificado como cancerígeno.

3.1.6. Mercúrio

Na sua forma elementar, o Hg é um metal prateado e denso, o qual apresenta características de líquido volátil à temperatura ambiente (Agency for Toxic Substances and Disease Registry [ATSDR], 1999). O Hg forma facilmente amálgamas com uma grande variedade de outros metais, como o Na e Zn, não sendo compatível com os metais de transição leves como o Fe (Greenwood & Earnshaw, 1997).

O Hg forma, também, compostos inorgânicos nos dois estados de valência Hg^+ e Hg^{2+} (Greenwood & Earnshaw, 1997). O cloreto de Hg tem a fórmula química $HgCl_2$ e é normalmente utilizado em ensaios experimentais de toxicologia e comportamento ambiental do mercúrio inorgânico (ATSDR, 1999).

O Hg é frequentemente encontrado no ambiente na sua forma elementar, como compostos de mercúrio inorgânico, Hg^{2+} , ou como compostos de monometilmercúrio com a fórmula CH_3HgX (X pode representar alguns dos aniões mais comuns como o cloreto, o nitrato, o sulfato e o sulfito). A fonte mais importante de Hg é o sulfureto de Hg, HgS , também conhecido como cinabar (Environment Canada, 2002).

Os compostos de monometilmercúrio são normalmente encontrados nos solos devido à decomposição microbiana natural do Hg inorgânico (ATSDR, 1999) (Environment Canada, 2002).

O Hg tem sido utilizado pelo Homem desde os tempos antigos, remontando aos Egípcios, Chineses e Indianos (Steinnes, 1995). Embora a produção global de mercúrio tenha diminuído fortemente durante o século 20, a União Europeia apresentou uma produção de cerca de 550 a 680 toneladas no ano de 1999. Durante os últimos anos do século 20, a principal utilização do mercúrio era a recuperação do ouro e prata a partir de minérios e no fabrico de pigmentos vermelhos e de explosivos (Steinnes, 1995).

Foi também utilizado na agricultura, no fabrico de pilhas e baterias alcalinas, em determinados tratamentos de medicina dentária, nos produtos químicos como as tintas, em produtos farmacêuticos, em termómetros (atualmente proibidos) e em equipamentos elétricos. Muitas destas utilizações têm sido proibidas em alguns países (ATSDR, 1999) (Steinnes, 1995).

Os principais órgãos-alvo para os efeitos tóxicos do Hg são o sistema nervoso central, o cérebro e os rins. Sendo o Hg elemental um composto volátil, a principal via de exposição a este composto é a via respiratória, sendo que em exposições repetidas por inalação, o principal órgão-alvo é o sistema nervoso central.

Quase toda a produção comercial de Hg vem dos minérios de sulfuretos de mercúrio que resultam da mineralização hidrotermal associada à actividade vulcânica (Steinnes, E., 1995). A distribuição do Hg na crosta terrestre é muito baixa, com valores médios de 0,02 a 0,06 mg.kg⁻¹, embora seja possível encontrar concentrações mais elevadas de Hg em sedimentos argilosos e no carvão (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007).

A principal fonte de Hg, comum a todos os solos, são os minerais constituintes da rocha-mãe. No caso dos solos superficiais, a deposição atmosférica, proveniente de actividades antropogénicas, tem-se tornado uma fonte importante de Hg.

A actividade antropogénica é, assim, uma importante fonte de emissão de Hg e contribui significativamente para a contaminação dos solos (Steinnes, E., 1995). As principais fontes de contaminação por Hg provêm de actividades mineiras, actividades de fundição de metais, actividades de queima de combustíveis fósseis e incineração de resíduos, actividades de produção industrial de hidróxido de sódio e também da utilização de fertilizantes na agricultura (Steinnes, 1995).

O Hg inorgânico pode ocorrer em três diferentes estados de valência no solo, estando dependente de determinados fatores como o potencial redox, o pH, a quantidade de matéria orgânica no solo e a concentração de iões cloro (Steinnes, 1995).

O Hg elemental é estável na presença de sulfuretos e em condições de redução, mas o aumento do potencial redox irá provocar a precipitação originando o sulfureto de Hg. Tem, também, origem na transformação microbiana do Hg²⁺ e devido à sua volatilidade é um componente importante no ciclo do Hg entre o solo e o ar. Embora o Hg forme

compostos inorgânicos no estado de valência Hg^+ , o estado de valência Hg^{2+} é o mais estável no solo e no ambiente (Steinnes, 1995).

Devido à sua forte tendência para formar compostos com outros aniões (por exemplo, Cl^- , OH^- e S^{2-}), o Hg na forma de catião, Hg^{2+} , é raramente encontrado no solo em condições naturais e a principal fração de mercúrio encontra-se combinado com os minerais do solo ou adsorvidos em superfícies minerais ou na matéria orgânica do solo (ATSDR, 1999) (Steinnes, 1995).

Yin *et. al.*, (1996) observaram em estudos experimentais que a adsorção do Hg no solo diminui significativamente para valores de pH acima de 5 como resultado do aumento da quantidade de matéria orgânica dissolvida e a tendência do Hg para formar compostos com o carbono orgânico. Devido a este facto, nos solos superficiais cerca de 1 a 3% do Hg total, encontra-se como Hg^{2+} .

O Dimetil-mercúrio é um composto altamente tóxico e volátil e é facilmente libertado do solo para a atmosfera. Outros compostos de Hg como o monometilmercúrio (CH_3HgX) são também voláteis e devido à sua forte capacidade de mobilidade, comparativamente aos compostos de Hg nas formas inorgânicas, são compostos bastante importantes para a avaliação da poluição ambiental (ATSDR, 1999). O metilmercúrio pode ser acumulado em peixes em concentrações bastante elevadas que ao serem consumidos pelo Homem podem causar um sério problema de saúde pública. Existe assim, um perigo ecológico quando o Hg inorgânico é convertido em metilmercúrio. Os sulfuretos podem diretamente reduzir a metilação do Hg, contudo, a presença de goetite aumenta a reatividade do Hg, aumentando também o fenómeno de metilação do mesmo (Slowey & Brown, 2007).

Estes compostos sofrem também sorção no solo, como por exemplo o cloreto de metil-mercúrio que é fortemente adsorvido no solo quando este apresenta valores de pH de 7 (Jing *et.al.*, 2007).

3.1.7. Níquel

Na sua forma elementar, o Ni é um metal de transição que apresenta as características de dureza e brilho e possui uma cor branco prateado (Agency for Toxic Substances and Disease Registry [ATSDR], 2005) (McGrath, S.P., 1995). Tem também a característica de ser fortemente reativo com o ar ambiente, podendo mesmo espontaneamente inflamar (ATSDR, 2005). O Ni é resistente à corrosão por água e ar nas condições ambientais, e facilmente forma ligas metálicas com outros metais como o Fe, Cu, Zn e Cr (ATSDR, 2005).

O Ni ocorre naturalmente no meio ambiente apesar de ser raramente na sua forma elementar (McGrath, S.P., 1995). O Ni apresenta uma forte afinidade com o Fe e o S formando compostos de sulfureto de Fe como a pentlandite $[(Ni,Fe)_9S_8]$ em rochas ígneas, a millerita (NiS) e a ulmanita (NiSbS) em áreas mineralizadas (McGrath, S.P., 1995). Também existem minerais ricos em Fe e Ni, óxidos e silicatos que se podem encontrar muitas vezes nos solos devido ao desgaste prolongado da rocha-mãe.

O Ni tem a capacidade de formar compostos em vários estados de oxidação, embora o estado de oxidação mais importante seja o +2 (ATSDR, 2005). Este estado de oxidação do Ni forma sais divalentes com cada anião e tem apresenta um estado aquoso com base no catião hexahidratado de cor verde $[Ni(H_2O)_6^{2+}]$. Forma também complexos organometálicos como o carbonilo de níquel, $[Ni(CO)_4]$, que é um líquido incolor, volátil e altamente reativo. No geral, os compostos organometálicos não são muito estáveis.

Este metal é extraído a partir de minérios de sulfureto e através da refinação por concentrações eletroquímicas e pela lixiviação química, com ácido clorídrico ou por redução do óxido por uma mistura de hidrogénio e monóxido de carbono (ATSDR, 2005). As principais utilizações do Ni são a produção de ligas, incluindo o aço inoxidável de Ni, o fabrico de baterias e elétrodos de soldadura e a produção de produtos químicos como sulfato de níquel, cloreto de níquel e alguns catalisadores (Danish Environmental Protection Agency [DEPA], 2005).

No ano de 2000, os países europeus utilizaram cerca de 396 mil toneladas de Ni, mais do dobro da sua produção e cerca de um terço do consumo mundial (DEPA, 2005). Mais de 90% desse consumo teve como propósito a produção de aço inoxidável e outras ligas metálicas, cerca de 4% para processos de galvanização e cerca de 5% para a produção de baterias e produção de produtos químicos e componentes magnéticos (DEPA, 2005).

As ligas metálicas têm sido utilizadas em vários sectores, desde o industrial, construção, consumo e transportes. Algumas dessas utilizações são a produção de veículos automóveis, bens de consumo como equipamentos para a cozinha, instalações sanitárias e equipamentos elétricos, na produção de têxteis, parafusos, cabos e também no processamento de alimentos (DEPA, 2005).

O Ni e os seus sais solúveis em água são potenciais sensibilizadores da pele, podendo causar reações alérgicas, e determinados produtos que entram em contacto direto e prolongado com a pele, como por exemplo joias, relógios, botões, entre outros, têm sido restringidos em toda a União Europeia. Estimou-se que cerca de 1 a 4% dos homens e cerca de 8 a 20% das mulheres sejam alérgicos ao Ni (ENVIRONMENT AGENCY, 2009c).

Sais solúveis de Ni e os sulfuretos e óxidos de Ni são cancerígenos para o Homem, podendo afetar o pulmão e os tecidos nasais. Devido ao seu potencial de toxicidade, o níquel pode ter como efeitos, após inalação, bronquite crónica, asma, redução da capacidade vital e enfisema pulmonar (ENVIRONMENT AGENCY, 2009c). A inalação média diária de Ni pelos adultos é de cerca de 0,06µg por dia e a ingestão média diária, através da alimentação e da água, é de aproximadamente 130µg (ENVIRONMENT AGENCY, 2009c).

O Ni ocorre naturalmente nos solos como desgaste da rocha-mãe. As maiores concentrações deste metal são encontradas em rochas ígneas com concentrações mais baixas em rochas sedimentares, incluindo xistos, argilas, calcários e arenitos (McGrath, S.P., 1995). A geologia do solo nas camadas subjacentes e os processos de formação do solo influenciam fortemente a concentração de Ni nos solos. Estes apresentam maiores concentrações de Ni em argilas e siltes comparativamente a areias e turfas (McGrath, 1995).

A actividade antropogénica a partir da queima de petróleo e de carvão influencia a dispersão do Ni na atmosfera (McGrath, 1995). As actividades industriais de fundição de metais, a actividade mineira e a utilização abusiva de fertilizantes fosfatados são, muitas vezes, responsáveis por casos de contaminação de solos por níquel (ATSDR, 2005).

Apesar de os sulfuretos e os silicatos fazerem parte da mineralogia natural do solo, estes apresentam uma fraca mobilidade ambiental (Internacional Programme on Chemical Safety [IPCS], 1991).

No que toca à química do solo, o catião bivalente do Ni (Ni^{2+}) é o mais importante, sendo a ferrite de Ni a fase sólida deste metal que pode precipitar nos solos (McGrath, S.P., 1995). Para valores de pH acima de 8, o hidróxido de Ni, $Ni(OH)^+$, é a principal espécie aquosa presente no solo, enquanto que em solos de pH ácido o sulfato de Ni e o hidrogeno-fosfato de Ni são os mais importantes, dependendo das concentrações de sulfato e fosfato presentes no solo (McGrath, S.P., 1995). Em solos superficiais, principalmente em solos com elevada matéria orgânica, o Ni combina-se com esta formando quelatos solúveis. A adsorção do Ni nos solos diminui com o aumento da matéria orgânica (ATSDR, 2005).

A solubilidade do Ni no solo é influenciada pelo pH, pela presença de matéria orgânica e argilas e iões de manganês e ferro no solo, sendo que a mobilidade do níquel no solo aumenta com a diminuição do pH (ATSDR, 2005). Grande parte dos compostos de Ni são solúveis para valores de pH inferiores a 6,5. Comparativamente a outros metais pesados como o Cd e o Zn, o Ni apresenta maior mobilidade nos solos (ATSDR, 2005) (McGrath, 1995).

A fitodisponibilidade do Ni está relacionada com a actividade dos iões de Ni em solução no solo, sendo que a absorção deste pelas plantas também depende das propriedades do solo, como o valor de pH, a quantidade de matéria orgânica e quantidade

de óxidos de Fe e Mn (Rooney *et al.*, 2007). As plantas têm maior afinidade para captar o Ni na sua forma ionizada simples, Ni^{2+} , comparativamente à sua forma inorgânica e orgânica.

As plantas têm diferentes capacidades de tolerância ao Ni, sendo que as espécies com maior capacidade de absorção deste metal são a *Cruciferae* (o qual inclui o nabo, o repolho e a couve-flor) e a *Leguminosae* (como por exemplo a ervilha e o feijão) (ENVIRONMENT AGENCY, 2009c).

3.1.8. Zinco

O Zn é um metal de transição que no seu estado puro apresenta um ponto de fusão relativamente baixo (419°C) e um ponto de ebulição de 907°C. O Zn é um dos elementos mais encontrados na crosta terrestre. É um elemento que não se encontra na sua forma elementar no meio ambiente, sendo assim extraído do mineral esfalerite [(ZnFe)S]. A esfalerite é o mineral de Zn mais importante e surge muitas vezes associado à galena (PbS). A metalurgia do Zn é o principal emissor de Zn para a atmosfera, assim como de Cd. O Cd substitui o Zn na esfalerite e outros minerais (Canadian Council of Ministers of the Environment [CCME], 1999d).

O Zn apresenta um estado de valência ± 2 e tem tendência para formar complexos com aniões, aminoácidos e ácidos orgânicos. É um elemento essencial na nutrição humana e é também um componente importante das enzimas (Peakall & Burger, 2003).

O principal uso industrial do Zn resume-se à aplicação deste metal como proteção anticorrosiva do Fe e aço, aplicação em baterias e produção de ligas metálicas, latão e bronze. O óxido de Zn é um dos compostos mais utilizados na indústria, na produção de tintas, plásticos, produtos cosméticos, fármacos, têxteis e equipamentos elétricos e eletrónicos (Peakall & Burger, 2003).

As concentrações de Zn no ar, na água e no solo têm vindo a aumentar devido a atividades antrópicas como a actividade mineira, a combustão de combustíveis fósseis, a produção de aço, entre outras. Uma vez presente no meio ambiente, o Zn permanece no solo, formando compostos insolúveis. Contudo, é um dos metais mais móveis no solo devido à sua elevada solubilidade na presença de soluções de solo com pH neutro ou ácido. A valores de pH elevados (solos alcalinos) o Zn pode formar carbonatos e hidróxidos. Sob condições redutoras e em sistemas com elevadas concentrações de Zn, este pode precipitar como óxido de Zn, carbonato de Zn e sulfureto de Zn, mas também precipitar incorporado em óxidos de Fe ou Mn (CCME, 1999).

O Zn é bastante reativo no solo e encontra-se presente tanto em soluções solúveis como em soluções insolúveis. O Zn encontra-se muitas vezes associado a minerais de

argila ou a óxidos metálicos e pode estar presente em minerais primários da rocha-mãe. Apesar de na generalidade dos casos, o Zn se encontrar ao longo de todos os perfis de solo, há uma tendência para a concentração deste metal diminuir com a profundidade de solo (CCME, 1999).

A concentração de Zn em solução no solo depende de fatores como a concentração de Zn existente no solo, a solubilidade do Zn no solo e dos mecanismos de adsorção. Os vários compostos de Zn possuem várias solubilidades, sendo o sulfato de Zn muito solúvel em solução do solo enquanto que o óxido de Zn é relativamente insolúvel (Bradl, 2004).

O Zn pode ser adsorvido por minerais de argila e formar compostos não só com a matéria orgânica presente no solo mas também com hidróxidos, óxidos e carbonatos. O pH é apontado em vários estudos como um dos principais fatores que influencia a mobilidade do Zn no solo, sendo que à medida que o pH diminui a solubilidade do Zn aumenta. O Zn é extremamente móvel e torna-se biologicamente disponível para os organismos em ambientes de pH baixo, especialmente em valores de pH inferiores a 5. Para valores de pH inferiores a 7,7 o zinco ocorre na solução do solo no segundo estado de oxidação (Zn^{2+}) e para valores de pH superiores a 7,7 a forma dominante do Zn do solo é o hidróxido de Zn. O processo de lixiviação do Zn nos solos ocorre mais facilmente quando estes apresentam valores de pH ácidos (CCME, 1999).

Existem vários fatores que influenciam o equilíbrio das várias formas de Zn que ocorrem nos solos, como é o caso dos processos de lixiviação, da introdução excessiva e principalmente antropogénica deste metal nos solos, das variações dos valores de pH do solo, da mineralização da matéria orgânica, da absorção deste metal pelas plantas e das variações no potencial de oxidação-redução que ocorrem no solo (Komárek *et.al.*, 2013).

O Zn é um elemento essencial, necessário para uma boa saúde e bom funcionamento dos processos biológicos que ocorrem tanto em plantas como em animais e é um constituinte de cerca de 200 metaloenzimas e outros compostos metabólicos. Em concentrações elevadas o Zn adquire um carácter tóxico e a sua absorção pode conduzir a sintomas clínicos da toxicidade deste metal que incluem perda de apetite, desidratação, fraqueza, perda ou ganho de peso, diarreia e icterícia (CCME, 1999).

Capítulo 4 – Contaminação do Solo em Portugal

No último século surgiram inúmeros problemas de contaminação do solo que podem ser associados a fatores como o enriquecimento químico natural, relacionado com processos geológicos naturais e a fatores de origem antropogénica, como práticas agrícolas incorretas, a rejeição de efluentes industriais não devidamente tratados, deposição descontrolada de resíduos e, ainda, atividades extrativas.

A resolução das situações dos passivos ambientais, constitui um pressuposto para a valorização económica das respectivas regiões, onde em muitos casos, as atividades que estão na sua origem foram as principais fontes de emprego. A qualificação das áreas visadas promove a valorização do território e das cidades não só ambientalmente como do ponto de vista económico, ao garantir ganhos ambientais face à diminuição dos riscos e ao contribuir positivamente para a manutenção da biodiversidade e proporcionando melhores condições para o uso futuro do solo.

Em Portugal, têm sido identificadas preocupantes situações de degradação e contaminação do solo em consequência da actividade extrativa, industrial ou urbana do passado, que constituem um passivo ambiental e para as quais é urgente uma resolução, tendo em conta que estão na origem de potenciais riscos para a saúde pública e ecossistemas (EP Solos e Sedimentos, 2012).

4.1. Actividades Industriais e de Resíduos

Relativamente às atividades industriais, a natureza de uma possível contaminação depende, claramente, da matéria-prima, do processo industrial e do produto final resultante. Em Portugal continental, as áreas industriais mais importantes encontram-se localizadas na zona litoral e mais especificamente nos grandes estuários: Porto, Aveiro, Lisboa, Setúbal e Sines. Na zona interior, as indústrias estão situadas perto dos rios mais importantes. Existem muitos locais, alguns relativos a indústrias já encerradas, sem condições para armazenar resíduos industriais, os quais têm vindo a contaminar os solos e os recursos aquíferos (DL 89/2002).

Em Portugal existem situações de contaminação de solos, dispersas ao longo do seu território, embora geograficamente limitadas, em consequência de atividades industriais e urbanas, que entraram em declínio encontrando-se atualmente desativadas ou abandonadas (DL 89/2002).

Com a publicação do Decreto-Lei n.º 89/2002 de 9 de Abril de 2002 foi aprovada a publicação do Plano Estratégico de Gestão de Resíduos Industriais 2001 também designado PESGRI 2001, substituindo assim o Plano Estratégico de Gestão de Resíduos Industriais 99, antigamente designado PESGRI 99.

O PESGRI 99, aprovado pelo Decreto-Lei n.º 519/99 de 1999 de 2 de Dezembro, determinou a elaboração de um plano estratégico sectorial de gestão de resíduos industriais.

O PESGRI 2001 surge de forma a rever o PESGRI 99 devido a alterações de diplomas legais e devido a conhecimentos mais recentes no que diz respeito à inventariação dos resíduos produzidos e armazenados, bem como dos melhores tipos de tratamento, para cada tipo de resíduo industrial, na óptica do ambiente e da saúde pública, assim como do impacte sobre a saúde pública dos processos de queima de resíduos industriais perigosos.

Desta forma, o PESGRI 2001, para além de ter dado cumprimento a essas obrigações, integrou outros aspetos importantes, nomeadamente uma abordagem mais detalhada dos locais potencialmente contaminados, na perspectiva da elaboração de um inventário nacional de locais contaminados (DL 89/2002).

É no capítulo 11 do PESGRI 2001, intitulado Solos contaminados: tratamento e reabilitação, que é feito o enquadramento da problemática da contaminação de solos em Portugal (DL 89/2002).

A realização de um inventário dos locais com solos contaminados é uma tarefa de extrema importância pois permite, a longo prazo, ações de remediação e descontaminação desses solos. A realização desses inventários, devido à multiplicidade de fatores envolvidos, é um processo demorado e são necessários longos períodos de tempo para obter uma avaliação criteriosa e o mais próximo possível da realidade.

No decurso do ano de 2001 foi, também, realizado pela entidade IPE REGIA – Resíduos e Gestão do Ambiente, SA, um inventário preliminar de áreas contaminadas baseado em listagens de sectores de actividade económica selecionados, que envolviam produtos ou processos susceptíveis de gerar resíduos industriais perigosos, bem como em dados obtidos através da consulta de diversas entidades: organismos de Administração Pública, associações industriais e associações não-governamentais de ambiente (DL 89/2002).

A análise dos dados permitiu estabelecer sugestões de atividades económicas e correspondentes sítios prioritários de aprofundamento e subsequente atuação de descontaminação e remediação. Foi atribuída uma primeira prioridade de atuação a 1756 locais correspondentes a postos de abastecimento de combustíveis e 1491 locais industriais envolvendo sectores como a refinação de petróleo, fabricação de produtos químicos de

base, siderurgia e revestimentos de metais. Foram, também, identificados 6315 locais industriais envolvendo a fabricação de componentes eletrónicos, fabricação de explosivos e fabricação de acumuladores, 450 locais que constituíam áreas de preocupação e potenciais locais de intervenção prioritária, relacionados com depósitos de resíduos, parques de sucata, estaleiros de obras e atividades industriais diversas.

Pode-se, assim, afirmar que em Portugal Continental a problemática de solos contaminados esteve relacionada com um desenvolvimento industrial insustentável, com a deposição inadequada de resíduos e com o manuseamento ou armazenamento impróprio de substâncias perigosas.

De acordo com o Laboratório Nacional de Engenharia Civil, LNEC, em 1998 existiam numerosos locais potencialmente contaminados no território nacional. Segundo uma inventariação efetuada no estudo preliminar *Os Solos Contaminados – A Situação em Portugal* em 1998, contabilizaram-se numerosos locais com a existência de solos potencialmente contaminados. Os locais de deposição de resíduos industriais e as lixeiras foram os locais que apresentaram um maior número de locais potencialmente contaminados. De uma forma mais detalhada pode analisar-se o resultado desse trabalho na Figura 7, que apresenta o número de locais existentes no território nacional, em 1998, com solos potencialmente contaminados.

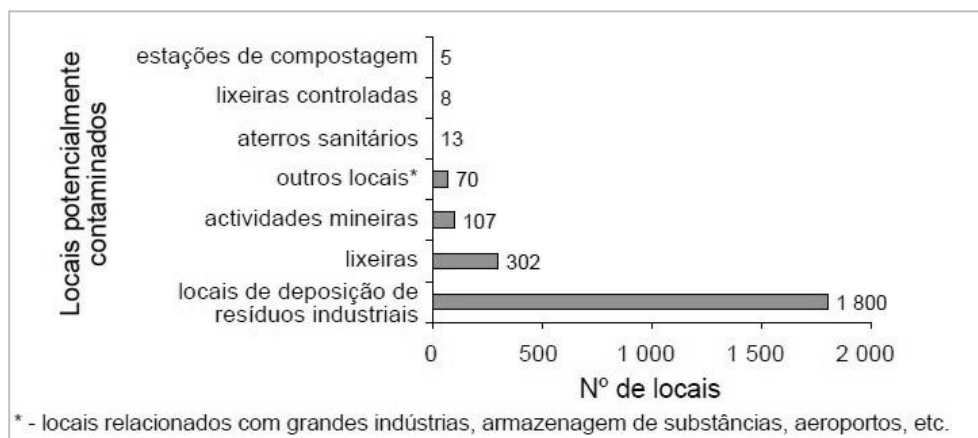


Figura 7 – Inventariação do número de locais potencialmente contaminados de acordo com o tipo de ocupação/atividade em 1998 (retirado de LNEC 1998).

No âmbito do estudo integrado no Centro Temático de Solos da Agência Europeia do Ambiente, foi elaborado um inventário com a identificação de locais contaminados, tendo sido selecionada, no caso nacional, a península de Setúbal. Esse estudo realizado a nível europeu em colaboração com os Estados-Membros teve como objetivo o desenvolvimento de um conjunto de indicadores comparáveis a uma rede de informação europeia sobre locais contaminados (DL 89/2002).

Para esse estudo, as Câmaras Municipais da península de Setúbal (nomeadamente Sesimbra, Seixal, Barreiro, Montijo, Setúbal e Palmela) forneceram elementos relativos a locais potencialmente contaminados desde locais de deposição de resíduos, operacionais ou abandonados, locais industriais, em funcionamento ou abandonados, e locais sujeitos a contaminação difusa (DL 89/2002).

O Quadro 7 apresenta o número de locais de deposição de resíduos e os locais industriais potencialmente contaminados, existentes na altura da realização do estudo, na península de Setúbal.

O Barreiro era o local que apresentava maior quantidade de locais de deposição de resíduos com solos potencialmente contaminados e o Seixal era o local que apresentava maior quantidade de locais industriais com solos potencialmente contaminados (DL 89/2002).

Quadro 7 – Quantificação dos locais potencialmente contaminados na península de Setúbal por município em 2002, de acordo com DL 89/2002.

Municípios	Locais de deposição de resíduos com solos potencialmente contaminados	Locais industriais com solos potencialmente contaminados	Total
Alcochete	-	-	2
Barreiro	15	6	21
Montijo	1	2	3
Palmela	3	3	6
Seixal	2	7	9
Sesimbra	1	-	1
Setúbal	12	5	17
Total	34	23	57

Dos 57 locais potencialmente contaminados identificados, verificou-se que existem no mínimo 7 com áreas superiores a 10 km². Salienta-se que o Barreiro é o município que regista o maior número de locais potencialmente contaminados, com 21 locais, seguindo-se-lhe o município de Setúbal, com um total de 17 locais identificados (DL 89/2002).

As situações de passivos ambientais resultantes da actividade industrial encontram-se, assim, na sua maioria geograficamente localizadas e estão atualmente desativadas ou abandonadas, constituindo a sua resolução, um pressuposto de enorme importância para a valorização económica das respectivas regiões, onde, em muitos casos, as actividades que estão na sua origem foram as principais fontes de emprego.

4.2. Indústria Extrativa

Considerando a actividade extrativa de recursos geológicos como potencialmente conflitual com outros valores do património nacional comum, alguns dos quais relacionados com os solos, foi estabelecido pelo Decreto-Lei n.º 90/90 de 16 de Março, o regime jurídico de revelação e aproveitamento de bens naturais existentes na crosta terrestre, genericamente designados por recursos geológicos visando, designadamente, no campo da otimização do uso dos recursos geológicos a manutenção do equilíbrio ecológico e a procura contínua das soluções mais adequadas (EP Solos e Sedimentos, 2012).

Entende-se por “depósitos minerais” as ocorrências minerais existentes em território nacional que pela sua raridade, alto valor específico ou importância na aplicação em processos industriais das substâncias nelas contidas se apresentam com especial interesse na economia do país. Estabelece-se que estes recursos, como por exemplo os existentes no solo, sempre que possível, deverão ficar convenientemente salvaguardados, designadamente quanto à manutenção da estabilidade económica e à saúde e segurança das pessoas (DL 90/90).

Neste contexto, deve-se referir que o exercício da actividade mineira em Portugal conduziu à geração de um passivo ambiental muito significativo, agravado, ainda, pelos riscos potenciais que a falta de um adequado processo de recuperação ambiental das áreas abrangidas podem trazer para as populações e para os ecossistemas envolventes. Assim, reconhecendo-se a gravidade da situação nacional e da urgência em encontrar meios adequados de reposição do equilíbrio ambiental das áreas sujeitas à actividade mineira, designadamente aquelas que se encontravam em estado de degradação e abandono, foi publicado o Decreto-Lei n.º 198-A/2001 de 6 de Julho, que estabelece o regime jurídico da concessão do exercício da actividade de recuperação ambiental das áreas mineiras degradadas (EP Solos e Sedimentos, 2012). Salienta-se que este diploma visa, entre outros aspetos, eliminar, em condições de estabilidade a longo prazo, os fatores de risco que constituam ameaça para a saúde e segurança públicas designadamente resultantes da contaminação de solos, assim como permitir uma utilização futura das áreas recuperadas, em função da sua aptidão específica, em cada caso concreto (DL 198-A/2001).

A problemática da existência de áreas mineiras abandonadas em Portugal continua a persistir. Apesar das 107 minas identificadas em 1998, de acordo com a EDM – Empresa de Desenvolvimento Mineiro, e com base no Estudo Base para a Reabilitação de Áreas Mineiras Degradadas produzido no final de 2001, encontraram-se 175 áreas mineiras inventariadas e caracterizadas em Portugal, sendo 66 os locais de intervenção prioritária, tendo como critérios a sistematização e hierarquização dos impactes ambientais, na

segurança, na saúde pública e nos ecossistemas, aplicando um modelo de hierarquização (Analytical Hierarchy Process), otimizado com o rácio económico custo/benefício, face à limitação financeira e disponibilidade de um montante anual da contrapartida nacional (EP Solos e Sedimentos, 2012).

O trabalho de reconhecimento e levantamento da situação ambiental de áreas mineiras degradadas, efetuado pela EDM/EXMIN, permitiu inventariar e distribuir essas minas por diferentes grupos, de acordo com a classificação proposta pelo IGM – Instituto Geológico e Mineiro. Assim sendo, existem 10 minas no grupo dos sulfuretos polimetálicos maciços, 28 minas no grupo dos metais básicos, 12 minas no grupo do ouro, 61 minas no grupo dos minérios radioativos, 40 minas no grupo do estanho e volfrâmio, 16 minas no grupo do ferro e/ou manganês e 8 minas no grupo “outros” (Empresa de Desenvolvimento Mineiro [EDM], 2013).

A Figuras seguintes ilustram a localização das áreas mineiras em Portugal continental (EDM, 2013), em que:

- A Figura 8 é relativa ao grupo dos sulfuretos polimetálicos maciços;
- A Figura 9 é relativa ao grupo dos metais básicos;
- A Figura 10 é relativa ao grupo do ouro;
- A Figura 11 é relativa ao grupo dos minérios radioativos;
- A Figura 12 é relativa ao grupo do estanho e volfrâmio;
- A Figura 13 é relativa ao grupo do ferro e/ou manganês;
- A Figura 14 é relativa ao grupo “outros”.



Figura 8 – Localização das áreas mineiras do grupo dos sulfuretos polimetálicos maciços (retirado de EDM 2013).

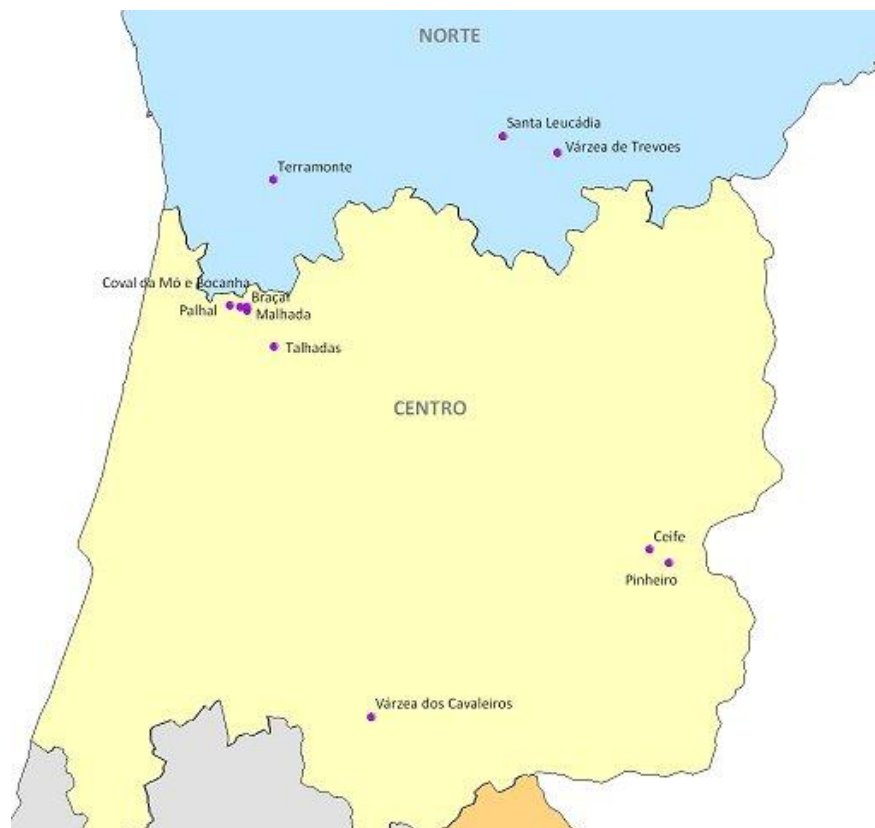


Figura 9 – Localização das áreas mineiras do grupo dos metais básicos (retirado de EDM 2013).



Figura 9 (Continuação) – Localização das áreas mineiras do grupo dos metais básicos (retirado de EDM 2013).



Figura 10 – Localização das áreas mineiras do grupo do ouro (retirado de EDM 2013).



Figura 10 (Continuação) – Localização das áreas mineiras do grupo do ouro (retirado de EDM 2013).

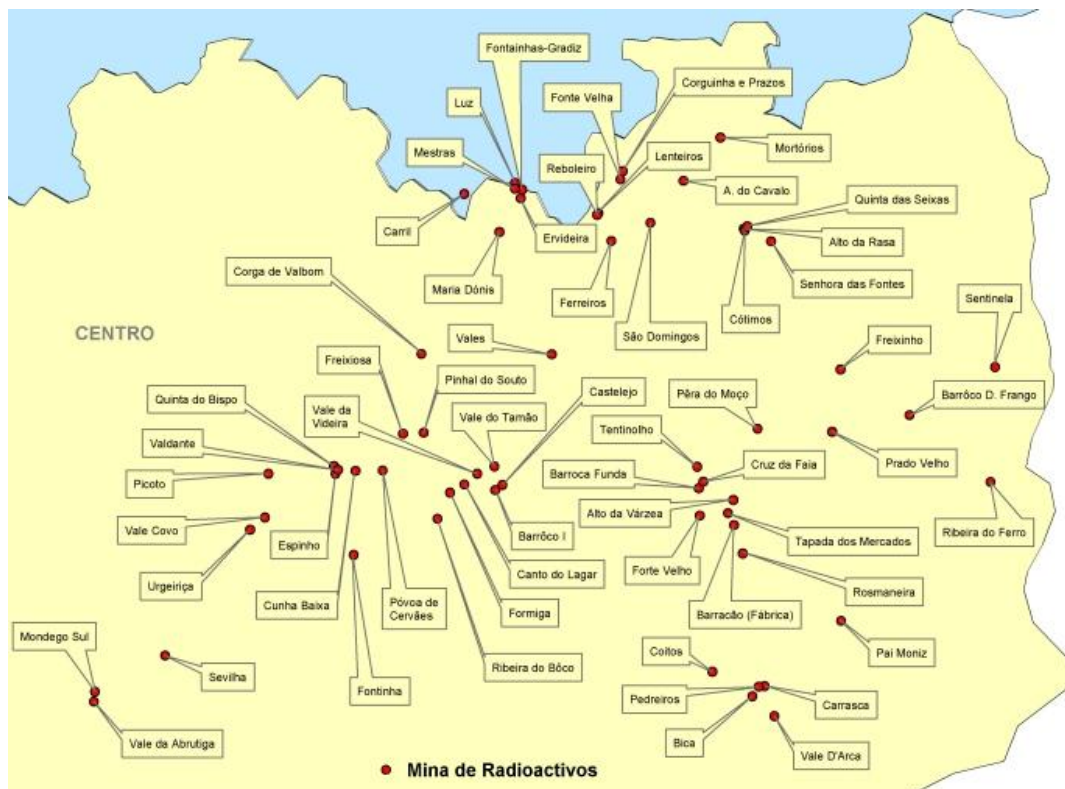


Figura 11 – Localização das áreas mineiras do grupo dos minérios radioactivos (retirado de EDM 2013).



Figura 12 – Localização das áreas mineiras do grupo do estanho e volfrâmio (retirado de FDM 2013).



Figura 13 – Localização das áreas mineiras do grupo do ferro e/ou manganês (retirado de FDM 2013).



Figura 13 (Continuação) – Localização das áreas mineiras do grupo do ferro e/ou manganês (retirado de EDM 2013).

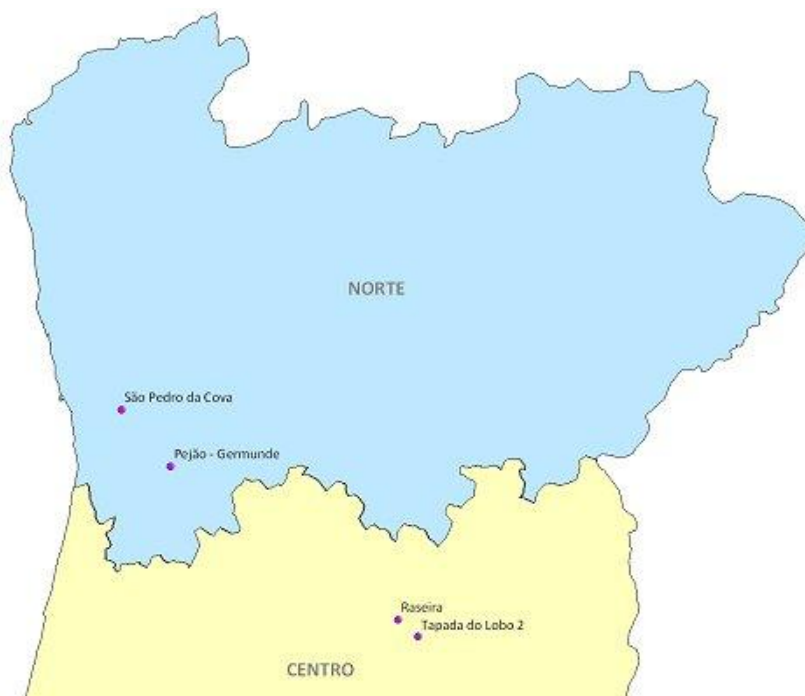


Figura 14 – Localização das áreas mineiras do grupo “outros” (retirado de EDM 2013).



Figura 14 (Continuação) – Localização das áreas mineiras do grupo “outros” (retirado de EDM 2013).

Contudo, mais estudos de inventariação de minas em Portugal foram realizados. A necessidade de conhecer o impacte ambiental de área mineiras abandonadas e a sua situação atual em termos de uso do solo e segurança esteve na origem do Projecto de Diagnóstico de Minas Abandonadas em 2001, da responsabilidade de várias áreas departamentais do IGM.

A metodologia base de abordagem ao tema foi previamente acordada entre os membros das equipas responsáveis pelo estudo das cerca de 80 minas consideradas, divididas em três áreas de intervenção: norte, centro e sul (Matos & Rosa, 2001).

Na área sul foram caracterizadas 33 minas que se distribuem geograficamente pelo Alentejo e pelo Algarve. A sua seleção baseou-se na dimensão de cada exploração mineira e na tipologia do minério aí extraído, por forma a caracterizar-se a totalidade das áreas metalogenéticas do soco varisco da região meridional do país. Cada mina foi caracterizada por vários parâmetros nomeadamente: província metalogenética, metalotecto, paragénese de minérios e gangas, idade, direção e inclinação, dimensão, trabalhos realizados, teores,

tonelagem extraída, tipo de escombrelas, impacte paisagístico, enquadramento geomorfológico e ocupação do solo (Matos & Rosa, 2001).

Quanto ao aspeto químico, as análises efetuadas mostraram teores elevados de Cu, Pb, Zn, As, Sb, P, Mo e Cd nas escombrelas e de Cu, Pb e Zn nos sedimentos, e maiores concentrações de Cu, Mn e Ba nos solos (Matos & Rosa, 2001).

No passado, a exploração de minérios metálicos no Alentejo e Algarve foi consideravelmente mais significativa e abrangente que na atualidade, em que se resume às minas de Neves Corvo e Rosalgar. A partir da segunda metade do séc. XIX, iniciam-se a quase totalidade das explorações de cobre alentejanas e algarvias como resposta a necessidade de metais solicitada pela revolução industrial então desenvolvida. Devido à reduzida dimensão dos jazigos a maior parte da actividade extrativa entra em declínio no início do séc. XX iniciando-se nessa altura o processo de abandono e consequente desertificação humana das áreas mineiras facilitado também pela baixa densidade populacional, falta de alternativas económicas (agricultura e indústria) e relativo isolamento (Matos & Rosa, 2001).

A zona da Faixa Piritosa Ibérica contém uma das maiores concentrações de depósitos de sulfetos maciços e estende-se desde Lousal até Aznalcóllar (Espanha). Os cursos de água, sedimentos e solos das zonas envolventes são influenciados pela erosão dos depósitos de decantação e pela entrada da drenagem ácida das minas abandonadas. A título de exemplo, no caso da Mina de Aljustrel, os sedimentos e solos possuem concentrações elevadas de As, Cu, Fe, Pb e Sb, que atingem os mais elevados níveis de toxicidade. As águas afetadas pela drenagem ácida apresentam valores de pH baixos, entre 1,5 e 3,5, possuem, também, concentrações elevadas de metais como As, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn (Luís *et. al.* 2008). A associação entre o Cd e o Zn com os carbonatos presentes no solo sugerem a imobilização dos metais através de mecanismos de adsorção e/ou precipitação após a neutralização ácida, onde o As e Pb se encontram em concentrações semelhantes no solo e principalmente associados com hidróxidos de Fe (Fernández-Calini *et.al.* 2009). Contudo, a gravidade da contaminação, geralmente, diminui após quatro quilómetros de percurso do rio devido à introdução de águas naturais que causa a diluição dos metais e a neutralização da acidez. Ocorre também a atenuação natural dos contaminantes devido à fraca solubilidade dos mesmos que podem ser removidos da solução aquosa por precipitação ou adsorção, em precipitados de ferro e alumínio (Silva *et.al.*, 2006).

No âmbito do Estudo do Controlo Ambiental nas áreas mineiras abandonadas de Lousal e Caveira foi avaliado o impacte ambiental das atividades mineiras na área de Lousal. A mina de Lousal é considerada atualmente uma zona abandonada que apresenta

graves problemas de contaminação devido essencialmente à cessação da actividade mineira e à falta de manutenção da infraestrutura, onde permanecem metais pesados à superfície do local, em condições de oxidação. As águas superficiais e os sedimentos do local revelaram a existência de concentrações elevadas de elementos tóxicos como Cu, Pb, Zn, As, Cd e Hg (Luís *et. al.* 2011). Foram encontradas menores concentrações de metais em xistos comparativamente aos xistos mineralizados e rochas caulínicas. Os fenómenos de decomposição, de dissolução dos minerais durante a precipitação, de dispersão secundária, de precipitação dos óxidos de Fe e dos sulfatos e a adsorção de metais nos minerais são fatores que contribuem para a reciclagem geoquímica dos metais nos solos (Silva *et.al.* 2009).

Em Portugal, a exposição ambiental (antrópica) da população a radiações ionizantes encontra-se sobretudo relacionada com as minas de urânio e a deposição de resíduos do tratamento do minério. Estes solos, sobretudo as escombrelas, constituem uma fonte de radiação que pode originar doses de radiação externa significativas para quem frequente os locais, constituindo também uma fonte de radão e de poeiras radioativas que se dispersam na atmosfera. A continuidade da requalificação ambiental, já iniciada, nas zonas envolventes às minas de urânio, das instalações do tratamento do minério e das escombrelas radioativas mostra-se imprescindível, sobretudo como forma de assegurar que não subsistem riscos inaceitáveis de exposição da população às radiações ionizantes associadas (EP Solos e Sedimentos, 2012).

Perante estes dados, é necessário desenvolver uma política nacional, articulada com os desenvolvimentos internacionais inerentes, e de acordo com as informações já existentes, de forma a consolidar um inventário nacional atualizado de locais potencialmente contaminados e locais contaminados.

É necessária uma maior intervenção das entidades competentes e responsáveis, no âmbito de proteção do solo, uma vez que é necessária a realização de inventários mais recentes que caracterizem a real situação do estado de contaminação dos solos em Portugal.

4.3. Descontaminação do Solo em Portugal

No que se refere aos passivos ambientais, e tendo como principal critério a elevada penalização social, ecológica e económica que está a ser suportada pela região devido à presença da contaminação, foram considerados os seguintes sítios contaminados de intervenção prioritária (EP Solos e Sedimentos, 2012):

- Estarreja - intervenção de remediação ambiental nas valas hidráulicas que atravessam a zona industrial do complexo;
- Sines - valorização das lamas industriais depositadas/confinadas em bacias próprias no aterro de Santo André;
- Alcanena - reabilitação da célula de lamas não estabilizadas da ETAR de Alcanena;
- Barreiro - implementação de um conjunto de ações prioritárias para a recuperação do passivo ambiental dos territórios da Quimiparque;
- Seixal - implementação de um conjunto de ações consideradas prioritárias para a recuperação do passivo ambiental dos territórios da ex-Siderurgia Nacional.

São apresentados no PESGRI 2001, através do ponto 11.3.3 do Capítulo 11, alguns casos de descontaminação de locais com solos contaminados, como é o caso do projecto ERASE, o estudo realizado na EXPO 98, o projecto de recuperação da lagoa da Palmeira e o projecto METALIMEX. Esses projetos são estudados e analisados nos subcapítulos seguintes. Não obstante, serão também apresentados outros casos de estudo de contaminação de solos que foram efetuados em território nacional português, como é o caso dos estudos efetuados no Parque Empresarial do Barreiro e nos terrenos da Siderurgia Nacional. Tendo em conta que o presente trabalho se encontra direccionado para as atividades industriais, informações mais aprofundadas sobre projetos de remediação de locais mineiros pode obtida através da página da web da EDM – Empresa de Desenvolvimento Mineiro.

4.3.1. Projecto ERASE (Estarreja)

O Projecto ERASE levado a cabo pela Empresa de Regeneração das Águas e Solos Contaminados de Estarreja (que deu origem ao nome do projecto) consistiu em um estudo de impacte ambiental da remoção e armazenamento de resíduos e sedimentos contaminados (resíduos de pirites com As e Pb e lamas contendo Hg), onde foi caracterizada a situação natural da área, bem como o passivo ambiental devido a décadas de actividade industrial. Este projecto foi proposto no ano de 1994 e as suas obras de execução tiveram início no ano de 2003 (Município de Estarreja [ME], 2012) (Branco, 2007).

O projecto ERASE teve, assim, como objetivos principais minimizar os impactes ambientais associados aos resíduos industriais históricos acumulados no Complexo Químico de Estarreja, de forma a evitar a contaminação do solo e das águas subterrâneas, resultante do processo de lixiviação; e recuperar as áreas envolventes utilizadas para acumulação de resíduos. O projecto consistiu na remoção e confinamento em aterro

impermeabilizado de cerca de 300000 m³ de resíduos de pirites, lamas oriundas das antigas unidades fabris da *Quimigal* e *UNITECA* e de solos contaminados. Todo este processo foi concluído em 2005 (ME, 2012) (Branco, 2007).

O atual aterro do projecto ERASE situa-se numa zona muito próxima àquela onde existia um parque de lamas da *Quimigal*. O confinamento em aterro impermeabilizado visou impedir, ou reduzir muito significativamente, a contaminação e drenagem das cargas poluentes para as águas subterrâneas por lixiviação dos resíduos acumulados o que aconteceu ao longo de cerca de 50 anos de actividade industrial. Com esta solução, o grau de minimização da infiltração de lixiviados é superior a 99.9 % (Branco, 2007).

As principais conclusões do estudo permitiram identificar 5 locais com concentrações máximas de As de cerca de 100000 mg/kg e concentrações máximas de mercúrio de cerca de 7000 mg/kg, cujo volume total de material contaminado foi estimado em cerca de 500-600 m³. Após a remoção desses depósitos obtiveram-se solos contaminados com concentrações médias em As e Hg, de cerca de 5500 mg/kg e 200mg/kg, respectivamente. Os principais contaminantes identificados e presentes no solo foram as elevadas concentrações destes dois elementos (Branco, 2007).

4.3.2. Estudo realizado na EXPO 98 (Lisboa)

Outro caso de descontaminação de solos em Portugal foi o caso do estudo realizado para a EXPO 98 que conduziu à primeira grande ação de remediação (em 1994) de locais contaminados com vista à reconversão de toda a área onde viria a ter lugar a Exposição Mundial de 1998. O local estava previamente ocupado por uma refinaria de petróleo e parques de armazenamento de combustível, uma fábrica de ácido sulfúrico, uma unidade de *cracking*, um aterro e um matadouro (DL 89/2002).

A solução aceite para os trabalhos de recuperação do local foi a escavação dos solos contaminados e a sua deposição em aterros controlados. Nesta ação de remediação, o principal problema enfrentado foi a ausência de critérios para a definição do grau de contaminação, uma vez que não existiam normas nacionais de aplicação a solos. Para solucionar o problema, foram adotados, como linha de orientação, os critérios e normas utilizados em Ontário (Canadá) que têm em consideração o uso futuro do solo e conseqüentemente diferentes tipos de exposição humana e riscos para a saúde (DL 89/2002).

4.3.3. Projecto de recuperação da lagoa da Palmeira (Seixal)

A Lagoa da Palmeira, um antigo braço do estuário do Rio Coina, localiza-se na área siderúrgica do Seixal, situada junto à aldeia de Paio Pires. A Lagoa, com uma área molhada de 13,5 hectares e com uma forma alongada, desenvolve-se sensivelmente no sentido Norte/Sul, entre a Estrada Nacional 102 e os terrenos da Indústria LUSOSIDER (DL 89/2002).

Desde o início das atividades siderúrgicas, em 1961, a Lagoa da Palmeira foi o meio recetor de parte dos efluentes industriais gerados na Siderurgia Nacional. A descarga de efluentes industriais contaminados para a Lagoa originou, entre outros aspetos, a retenção de parte dessa contaminação nos sedimentos acumulados no seu leito (DL 89/2002).

Nesse contexto, a Siderurgia Nacional adjudicou à entidade *WS Atkins Portugal* o estudo de “Caracterização da contaminação e identificação de soluções de remediação” para a Lagoa da Palmeira.

Este estudo permitiu a caracterização, em extensão e profundidade, os tipos e formas de contaminação presentes na Lagoa e sua área envolvente; assim como a identificação e delimitação das zonas que apresentam contaminação mais significativa; a análise dos riscos ambientais face à situação atual e à situação futura, na ausência de qualquer intervenção específica de remediação; a identificação das potenciais intervenções de remediação, inseridas na referida gestão dos riscos ambientais; e a identificação dos benefícios ambientais dessas intervenções de remediação decorrentes (DL 89/2002).

As principais conclusões do estudo permitiram identificar um volume de contaminação, de solos e sedimentos, estimado em cerca de 189000m^3 , com base numa espessura média da camada de silte de 0.9m e uma extensão de contaminação na formação subjacente de argila/areia de 0.5m. Considerou-se que a contaminação estendia-se por 1.4m de profundidade ao longo de toda a Lagoa (135000m^2). Daquele volume de contaminação, cerca de 13500m^3 corresponderam a siltes/areia contaminados por hidrocarbonetos. Os principais poluentes identificados nos solos e sedimentos foram os hidrocarbonetos e outros elementos químicos como Zn, Pb, As, Cr, Sn, Hg, Ni, Cd e Cu.

Foi identificada como possível origem dessa contaminação a actividade industrial das instalações da Siderurgia Nacional, devido aos efluentes industriais e a deposição de lamas do alto-forno.

O estudo permitiu também a proposta de alternativas de remediação que implicavam a cobertura dos siltes ou a remoção dos siltes para deposição em aterro a criar no local.

4.3.4. Projecto METALIMEX (Setúbal)

O projecto METALIMEX incluiu a avaliação da contaminação de um local industrial onde cerca de 43000 toneladas de escórias de alumínio foram depositadas durante, aproximadamente 10 anos (DL 89/2002).

A Indústria de comércio de metais e minerais (Metalimex) importou, entre 1987 e 1988, da Suíça escórias de alumínio, aparas altamente tóxicas que foram depositadas a céu aberto, no terreno da própria empresa, em Vale da Rosa, no distrito de Setúbal. A Metalimex, financiada pelo IAPMEI (Instituto de Apoio às Pequenas e Médias Empresas), devido ao facto de não ter obtido licença de funcionamento, decidiu parar o projecto e a fábrica acabou por ficar ao abandono.

Em 1991, após investigação, a Organização Greenpeace descobriu que os resíduos foram depositados num terreno industrial na cidade de Setúbal, propriedade da empresa Metalimex.

Durante dez anos, as escórias permaneceram, sem quaisquer condições de segurança e proteção, nos solos do Vale da Rosa.

Surgiu entretanto, um acordo, para iniciar a operação de remoção, orçamentada em um milhão de escudos, com despesas divididas entre os governos de Portugal e da Suíça, com a previsão da retirada total dos resíduos até ao final do ano de 1997. Contudo, só no ano de 1998 foram concluídos os trabalhos de remoção das toneladas de escórias de alumínio que existiam no local.

4.3.5. Estudo realizado no Parque Empresarial do Barreiro (Barreiro)

O Parque empresarial do Barreiro foi alvo de uma investigação para avaliar o potencial de contaminação do local. Essa avaliação foi realizada em duas fases, uma primeira fase em Outubro de 2003 e uma segunda fase em Julho de 2005.

A indústria Quimiparque, com um total de 30 hectares, foi considerada como a área de maior risco em termos de potencial de contaminação.

Esse estudo de avaliação do potencial de contaminação foi levado a cabo por várias empresas entre elas a *Volda – Engenharia e Gestão Industrial, Lda.*, a *eGiAmb* e a *Weber Portugal*.

O estudo de avaliação da contaminação permitiu identificar como origem da contaminação a actividade industrial das instalações da Quimiparque, em que os principais poluentes encontrados nessa zona foram os metais pesados e os compostos inorgânicos

(cinzas de pirite, escórias, etc.) que totalizaram um volume de resíduos de pirite de 127000m³.

Assim sendo, a Quimiparque desenvolveu um plano designado por MASTERPLAN, que congregou as propostas de intervenção urbanística na área do Parque Empresarial do Barreiro, e teve como grandes objetivos requalificar o seu território e potenciar a requalificação da envolvente, dando uma nova centralidade à cidade do Barreiro.

4.3.6. Estudo realizado nos terrenos da Siderurgia Nacional (Seixal)

Em Julho de 2003 foi finalizada a avaliação da contaminação dos solos e das águas subterrâneas e plano de ação para a reabilitação ambiental dos terrenos da Siderurgia Nacional.

O estudo levado a cabo pela entidade *FBO Consultores, S.A.* envolveu não só os terrenos da Siderurgia Nacional, localizados na Aldeia de Paio Pires no Seixal, com uma dimensão de 204 hectares, mas também os locais mais distanciados da zona de produção como os locais de deposição de resíduos.

Foram identificadas como origens da contaminação a actividade industrial das instalações da Siderurgia Nacional e a deposição dos resíduos gerados durante décadas *in-loco*. Os principais contaminantes encontrados foram os óleos minerais, os fenóis, os metais e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH's).

O objetivo da avaliação da contaminação culminou com a elaboração de um plano de reabilitação ambiental para os terrenos da Siderurgia Nacional que integraram uma componente de descontaminação de solos e outra componente de gestão e encaminhamento para tratamento ou destino final da grande quantidade de resíduos acumulados nos referidos terrenos.

Para o efeito o local foi dividido em três zonas de acordo com o potencial grau de contaminação, tendo sido elaborado um plano de amostragem de solos e águas subterrâneas e posteriormente a realização de análises laboratoriais.

O estudo efetuado permitiu obter como principais conclusões a necessidade de descontaminação dos terrenos contaminados com óleos minerais, fenóis e PAH's; a necessidade de escavação e condução a aterro controlado dos solos contaminados com óleos minerais; tratamento biológico dos solos contaminados por PAH's, fenóis e compostos amoniacais; a necessidade de estudos complementares para a descontaminação das águas subterrâneas; a execução de sistemas de extração e tratamento de água nos locais dos piezómetros situados na zona do parque de óleos, na zona da sintetização e na zona da

fábrica de subprodutos da coqueria; e a execução de um sistema de confinamento na zona de deposição dos resíduos.

Capítulo 5 – Enquadramento Legal Nacional

Em Portugal, existem instrumentos político-legais que, embora de forma sectorial (por exemplo, no âmbito do ordenamento do território, da água, dos resíduos, das lamas de depuração em solos agrícolas), incluem referências no domínio do solo, tendo como objetivo principal o equilibrado desenvolvimento socioeconómico das regiões. É de realçar que é uma visão parcelar que não assegura a proteção integral do solo relativamente às diversas ameaças.

A Lei n.º 11/87 de 7 de Abril de 1987 (normalmente designada Lei de Bases do Ambiente), apesar de antiga, ainda se encontra em vigor e define as bases da política de ambiente, dando cumprimento ao disposto na Constituição da República Portuguesa. As políticas de ambiente têm por fim otimizar e garantir a continuidade de utilização dos recursos naturais, qualitativa e quantitativamente, como pressuposto básico de um desenvolvimento auto-sustentado. É competência destas políticas, assegurar a defesa da qualidade dos componentes ambientais naturais, sendo eles: o ar, a luz, a água, o solo vivo e o subsolo, a flora e a fauna.

É através dos artigos 13º, 14º, 21º e 26º que a Lei de Bases do Ambiente regulamenta a gestão de solos e subsolos através da obrigação de defesa e valorização destes como recursos naturais, determinando a adopção de medidas conducentes à sua utilização racional de modo a evitar a sua degradação e a promover a melhoria da sua fertilidade e regeneração. Através desses mesmos artigos, esta Lei estabelece, ainda, a necessidade de condicionamento no uso de determinado tipo de solo de acordo com a sua utilização e define o princípio base de preservação do meio ambiente que corresponde à proibição de poluir todos os recursos naturais.

Contudo, a Lei de Bases do Ambiente, sendo de âmbito geral, regulamenta vários recursos naturais, não sendo específica no que toca à temática de solos contaminados. A legislação portuguesa, relativa ao tema de solos, é reconhecidamente deficitária. A regulamentação do solo como recurso natural encontra-se dispersa em vários diplomas legais, não havendo legislação concreta e específica direccionada para o âmbito de solos contaminados.

A Lei de Bases da Política de Ordenamento do Território e de Urbanismo (Lei n.º 48/98, de 11 de Agosto, alterada pela Lei n.º 54/2007, de 31 de Agosto) estabelece objetivos específicos consoante a natureza e a realidade territorial subjacente, designadamente a preservação e defesa dos solos com aptidão natural ou aproveitados para atividades agrícolas, pecuárias ou florestais, restringindo-se a sua afetação a outras utilizações aos

casos em que tal for comprovadamente necessário. Defende que o ordenamento do território e o urbanismo devem assegurar a salvaguarda dos valores naturais essenciais dos solos, nomeadamente pela garantia de que os solos são utilizados de forma a impedir a sua contaminação ou erosão (LEI 48/98).

Define, ainda, que os instrumentos de planeamento territorial, de natureza regulamentar, estabelecem o regime de uso do solo, definindo modelos de evolução da ocupação humana e da organização de redes e sistemas urbanos e, na escala adequada, parâmetros de aproveitamento do solo, designadamente pelos planos de pormenor de reabilitação urbana.

A Lei n.º 58/2005, de 29 de Dezembro, que aprova a Lei da Água, estabelece uma inter-relação e interação entre a política de planeamento e ordenamento do território, a política da água e a política do solo, ao considerar que os condicionamentos de utilização do solo devem ser tipificados nos planos de recursos hídricos e nos instrumentos de gestão territorial (LEI 58/2005).

Estabelece, ainda, que as medidas de ordenamento e planeamento dos recursos hídricos têm como âmbito de intervenção, para além dos respectivos limites geográficos, zonas que compreendem os perímetros de proteção e as áreas adjacentes às captações de água para consumo humano, as áreas de infiltração máxima para recarga de aquíferos e as áreas vulneráveis à poluição por nitratos de origem agrícola, podendo, também, vir a ser objeto dessas medidas de proteção determinadas áreas, nomeadamente partes de bacias, aquíferos ou massas de água que, pelas suas características naturais e valor ambiental, económico ou social, assumam especial interesse público. Constata-se, assim, que muitos solos nacionais podem ser alvo de ações de intervenção e objeto de medidas de proteção ao abrigo da Lei da Água (LEI 58/2005).

O Decreto-Lei n.º 178/2006, de 5 de Setembro, alterado pelo Decreto-Lei n.º 73/2011, de 17 de Junho, estabelece o regime geral aplicável à prevenção, produção e gestão de resíduos e transpõe a Diretiva n.º 2008/98/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 19 de Novembro, relativa aos resíduos. Constitui objetivo prioritário da política de gestão de resíduos evitar e reduzir os riscos para a saúde humana e para o ambiente, garantindo que a produção, a recolha e transporte, o armazenamento preliminar e o tratamento de resíduos sejam realizados recorrendo a processos ou métodos que não sejam susceptíveis de gerar efeitos adversos sobre o ambiente, nomeadamente do solo (DL 178/2006).

Enquadram-se neste regime as operações de descontaminação dos solos, sem prejuízo do disposto em legislação especial, considerando estas operações o procedimento de confinamento, tratamento *in-situ* ou *ex-situ* conducente à remoção e ou à redução de

agentes poluentes nos solos, bem como à diminuição dos efeitos por estes causados, estabelecendo ainda que as normas técnicas relativas às operações de descontaminação de solos deverão constar em legislação específica.

Contudo, a temática dos solos contaminados continuava a carenciar essencialmente da definição de critérios para estudo e classificação de solos contaminados e a definição de responsabilidade e obrigatoriedade de descontaminação dos solos.

A publicação do Decreto-Lei n.º 147/2008, de 29 de Julho, estabelece o regime jurídico da responsabilidade por danos ambientais e transpõe para a ordem jurídica nacional a Diretiva n.º 2004/35/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 21 de Abril de 2004, que aprovou, com base no princípio do poluidor-pagador, o regime relativo à responsabilidade ambiental aplicável à prevenção e reparação dos danos ambientais, com a alteração que lhe foi introduzida pela Diretiva n.º 2006/21/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, relativa à gestão de resíduos da indústria extrativa.

Este diploma introduz o conceito de danos causados ao solo, definindo como qualquer contaminação do solo que crie um risco significativo para a saúde humana devido à introdução, direta ou indireta, no solo ou à sua superfície, de substâncias, preparações, organismos ou microrganismos. Considera-se que para a reparação de danos causados ao solo devem ser adotadas as medidas necessárias para assegurar, no mínimo, que os contaminantes em causa sejam eliminados, controlados, contidos ou reduzidos, a fim de que o solo contaminado, tendo em conta a sua utilização atual ou futura aprovada no momento por ocasião da ocorrência dos danos, deixe de comportar riscos significativos de efeitos adversos para a saúde humana. A presença destes riscos é avaliada através de um processo de avaliação de riscos que tem em conta as características e funções do solo, o tipo e a concentração das substâncias, preparações, organismos ou microrganismos perigosos, os seus riscos e a sua possibilidade de dispersão. A afetação futura é determinada com base na regulamentação em matéria de afetação dos solos ou outra eventual regulamentação relevante em vigor no momento da ocorrência do dano. Se a afetação do solo se modificar, são tomadas todas as medidas necessárias para prevenir quaisquer riscos de efeitos adversos para a saúde humana. Na falta de regulamentação relativa à afetação do solo ou de outra regulamentação relevante, a natureza da zona que sofreu os danos deve determinar a afetação da zona específica, atendendo ao desenvolvimento previsto (DL 147/2008).

A Portaria n.º 1450/2007 de 12 de Novembro de 2007, estabelece que para efeitos de dragagem e eliminação de sedimentos (solos transportados) deve-se determinar as características (físicas e químicas) e composição destes materiais, segundo os valores estabelecidos na referida Portaria, os quais se encontram esquematizados no Quadro 8.

O referido diploma, classifica os materiais de acordo com o grau de contaminação, relativamente aos metais e aos compostos orgânicos, em cinco classes de qualidade associadas à forma de eliminação dos materiais dragados, a saber:

- Classe 1: Material dragado limpo — depositado no meio aquático ou reposto em locais sujeitos a erosão ou utilizado para alimentação de praias sem normas restritivas;
- Classe 2: Material dragado com contaminação vestigiária — pode ser imerso no meio aquático tendo em atenção as características do meio recetor e o uso legítimo do mesmo;
- Classe 3: Material dragado ligeiramente contaminado — pode ser utilizado para terraplenos ou no caso de imersão necessita de estudo aprofundado do local de deposição e monitorização posterior do mesmo;
- Classe 4: Material dragado contaminado — deposição em terra, em local impermeabilizado, com a recomendação de posterior cobertura de solos impermeáveis;
- Classe 5: Material muito contaminado — idealmente não deverá ser dragado e em caso imperativo, deverão os dragados ser encaminhados para tratamento prévio e ou deposição em aterro de resíduos devidamente autorizado, sendo proibida a sua imersão.

Quadro 8 – Classificação de materiais dragados de acordo com o grau de contaminação (mg/kg) (retirado da Portaria 1450/2007 de 12 de Novembro).

Parâmetro	Classe 1	Classe 2	Classe 3	Classe 4	Classe 5
Unidades	mg/kg				
As	<20	20-50	50-100	100-500	>500
Cd	<1	1-3	3-5	5-10	>10
Cr	<50	50-100	100-400	400-1000	>1000
Cu	<35	35-150	150-300	300-500	>500
Hg	<0,5	0,5-1,5	1,5-3	3-10	>10
Pb	<50	50-150	150-500	500-1000	>1000
Ni	<30	30-75	75-125	125-250	>250
Zn	<100	100-600	600-1500	1500-5000	>5000
Unidades	µg/kg				
PAHs Total	>5	5-25	285-100	100-300	>300
PCBs Total	>300	300-2000	2000-6000	6000 – 20 000	>20 000
HCB	>0,5	0,5-2,5	2,5-10	10-50	>50

Estas classes apresentam como principal critério o nível de contaminação do dragado, tendo em consideração a avaliação de onze parâmetros: Arsénio, Cádmió, Crómio, Cobre, Mercúrio, Chumbo, Níquel, Zinco, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), compostos bifelinos policlorados (PCBs) e hexaclorobenzeno (HCB). A classificação obtida indicará o destino final possível e adequado do dragado, que se traduz no respectivo nível de ação.

Observa-se que os critérios de qualidade dos dragados são exclusivamente químicos, não integrando critérios microbiológicos nem testes de ecotoxicidade, não existindo desta forma a garantia da ausência de microrganismos patogénicos. Para conhecer a qualidade microbiológica destes sedimentos devem ser analisados, complementarmente, parâmetros microbiológicos específicos, que avaliem a presença/ausência de indicadores de contaminação, nomeadamente os associados à contaminação fecal (ex.: salmonela, enterococos e *Escherichia coli*, entre outros).

O Decreto-Lei n.º 152/2002, de 23 de Maio procedeu à transposição para a ordem jurídica nacional da Diretiva n.º 1999/31/CE, do Conselho, de 26 de Abril, relativa à deposição de resíduos em aterros.

Este diploma legal estabelece as normas aplicáveis em matéria de instalação, exploração, encerramento e manutenção pós-encerramento de aterros destinados a resíduos, por forma a evitar ou a reduzir tanto quanto possível os efeitos negativos sobre o ambiente, quer à escala local, em especial a poluição das águas de superfície, das águas subterrâneas, do solo e da atmosfera, quer à escala global, em particular o efeito de estufa, bem como quaisquer riscos para a saúde humana. A localização dos aterros, a sua conceção e construção são também aspetos que merecem uma especial atenção, tendo em vista a proteção, preservação e melhoria da qualidade ambiental e a prevenção dos riscos para a saúde humana.

Os resíduos a admitir em cada uma das três classes de aterros são genericamente os seguintes:

- Aterros para resíduos inertes – os resíduos que não sofrem transformações físicas, químicas ou biológicas importantes, nomeadamente os constantes da tabela n.º1 do Anexo III do Decreto-Lei n.º 152/2002;
- Aterros para resíduos não perigosos – os não abrangidos pela legislação de resíduos perigosos e não assinalados na lista de resíduos como perigosos;
- Aterros para resíduos perigosos – os abrangidos pela legislação de resíduos perigosos e os assinalados como tal na lista de resíduos.

Não obstante um determinado resíduo poder ser genericamente associado a cada uma das três classes acima referidas, previamente à sua deposição em aterro dever-se-á conhecer, de forma o mais exata possível, as suas propriedades gerais, a sua composição, lixiviabilidade e comportamento a longo prazo.

Para serem admitidos em cada uma das classes de aterro, os resíduos e os seus eluatos deverão respeitar os valores especificados para vários parâmetros. O Quadro 9 ilustra os critérios de admissão (na análise do resíduo) e os critérios de aceitação (na

análise sobre o eluato), ambos relativamente à concentração de metais pesados, para colocação dos resíduos nos vários tipos de aterro.

Sempre que sejam ultrapassados os valores limite fixados para os aterros de resíduos perigosos, o resíduo deverá ser submetido a tratamento prévio à sua deposição.

Quadro 9 – Critérios de admissão (nas análises sobre o resíduo) e Critérios de aceitação (nas análises sobre o eluato), para colocação dos resíduos nos vários tipos de aterro (retirado de Decreto-Lei n.º 152/2002 de 23 de Maio).

Parâmetro	Critérios de admissão Análise sobre o resíduo		Critérios de aceitação Análise sobre o eluato*		
	Classes de Aterros				
	Inertes (mg/kg)	Não Perigosos (mg/kg)	Inertes (mg/l)	Não Perigosos (mg/l)	Perigosos (mg/l)
As	250	2000	0,1	0,5	1
Cd	50	1000	0,1	0,2	0,5
Cu	6000	6%	2	5	10
Cr	3000	5%	-	-	-
Cr VI	-	-	0,1	0,1	0,5
Cr Total	-	-	0,5	2	5
Hg	25	250	0,02	0,05	0,1
Ni	2000	5%	0,5	1	2
Pb	2000	5%	0,5	1	2
Zn	8000	7,5%	2	5	10

Legenda: *O eluato é uma solução obtida a partir de um ensaio de lixiviação em laboratório, segundo a norma DIN 38414-S4.

Contudo, desde a publicação do Decreto-Lei n.º 152/2002 de 23 de Maio, o sector nacional de resíduos evoluiu significativamente e a promulgação de novos diplomas legais (como por exemplo o Decreto-Lei n.º 178/2006 de 5 de Setembro) levaram à origem do Decreto-Lei n.º 183/2009 de 10 de Agosto.

Este novo diploma legal veio, então, revogar o Decreto-Lei n.º 152/2002 de 23 de Maio e veio estabelecer o regime jurídico da deposição de resíduos em aterro e os requisitos gerais a observar na conceção, construção, exploração, encerramento e pós-encerramento de aterros, incluindo as características técnicas específicas para cada classe de aterros. Veio, também, transpor para a ordem jurídica interna a Diretiva n.º 1999/31/CE, do Conselho, de 16 de Abril, relativa à deposição de resíduos em aterros, alterada pelo Regulamento (CE) n.º 1882/2003, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 19 de Setembro, e aplica a Decisão n.º 2003/33/CE, do Conselho, de 19 de Dezembro de 2002.

O Decreto-Lei n.º 183/2009 de 10 de Agosto veio desta forma atualizar os critérios de admissão de resíduos em cada classe de aterros, incluindo os critérios para armazenagem subterrânea.

Uma das alterações mais significativas prende-se com o facto de os critérios de admissão em aterro passarem a ser relativos às concentrações dos contaminantes do resíduo na análise ao lixiviado, desaparecendo, assim, os valores das concentrações dos

contaminantes no resíduo (em amostras totais). Esses valores limites de lixiviados encontram-se expressos no Quadro 10.

Quadro 10 – Valores limites para admissão dos resíduos nos vários tipos de aterro (retirado de Decreto-Lei n.º 183/2009 de 10 de Agosto).

Parâmetro	Valores limites de Admissão			
	Aterros para Resíduos Inertes mg/kg de matéria seca L/S(*)=10 l/kg	Aterros para Resíduos Não Perigosos mg/kg de matéria seca L/S(*)=10 l/kg	Resíduos granulares não perigosos admissíveis na mesma célula juntamente com Resíduos Perigosos estáveis não reactivos mg/kg de matéria seca L/S(*)=10 l/kg	Resíduos granulares admissíveis em aterros para Resíduos Perigosos mg/kg de matéria seca L/S(*)=10 l/kg
As	0,5	5	2	25
Cd	0,04	2	1	5
Cu	2	50	50	100
Cr Total	0,5	20	10	70
Hg	0,01	0,5	0,2	2
Ni	0,4	10	10	40
Pb	0,5	10	10	50
Zn	4	50	50	200

Legenda: *Relação líquido para sólido para libertação total.

Para a compreensão do Quadro 10 pode ser necessário conhecer algumas definições, nomeadamente (DL 183/2009):

- 1) Aterro: a instalação de eliminação de resíduos através da sua deposição acima ou abaixo da superfície natural;
- 2) Célula: a estrutura espacial em que um aterro pode ser dividido;
- 3) Eluato: a solução obtida num ensaio de lixiviação em laboratório;
- 4) Lixiviados: os líquidos que percolam através dos resíduos depositados e que efluem de um aterro ou nele estão contidos;
- 5) Resíduos estáveis não reativos: resíduos cujo comportamento lixiviante não se alterará negativamente a longo prazo, em condições de aterro ou de acidentes previsíveis (somente nos resíduos, sob o impacte de condições ambientais a longo prazo e pelo impacte de outros resíduos);
- 6) Resíduos monolíticos: os materiais que apresentem características físicas e mecânicas que assegurem a sua integridade por um certo período de tempo;
- 7) Resíduos granulares: os resíduos que não sejam monolíticos, líquidos ou lamas;
- 8) Resíduo inerte: o resíduo que não sofre transformações físicas, químicas ou biológicas importantes e, em consequência, não pode ser solúvel nem inflamável, nem ter qualquer outro tipo de reação física ou química, e não pode ser biodegradável, nem afetar negativamente outras substâncias com as quais entre em contacto de forma susceptível de aumentar a poluição do ambiente

ou prejudicar a saúde humana, e cujos lixiviabilidade total, conteúdo poluente e ecotoxicidade do lixiviado são insignificantes e, em especial, não põem em perigo a qualidade das águas superficiais e ou subterrâneas (artigo 3º do Decreto-Lei n.º 178/2006 de 5 de Setembro);

- 9) Resíduo perigoso: o resíduo que apresente, pelo menos, uma característica de perigosidade para a saúde ou para o ambiente, nomeadamente os identificados como tal na Lista Europeia de Resíduos (artigo 3º do Decreto-Lei n.º 178/2006 de 5 de Setembro);
- 10) Resíduo não perigoso: o resíduo não abrangido pela definição constante da alínea anterior;

Capítulo 6 – Enquadramento Legal Internacional

Sendo a legislação portuguesa, no âmbito de solos contaminados, reconhecidamente deficitária, é necessário recorrer a legislação internacional nesse âmbito.

Segundo a Agência Portuguesa do Ambiente (APA), para colmatar essa deficiência, é recomendada a utilização da Norma de Ontário (estabelecida pelo Ministério do Ambiente de Ontário, Canadá) como critério de referência para definir a qualidade do solo em Portugal. De acordo com a APA, a adopção de outras normas que não a de Ontário, deverá ter em conta uma exigência igual ou superior ao da referida norma.

Há no entanto que ressaltar que Portugal ao utilizar as normas canadianas não tem em consideração que a especificidade geológica-litológica, climática, topográfica e hidrogeológica de cada região portuguesa e a consequente especificidade dos respectivos solos, será diferente da existente no Canadá, resultando, possivelmente, em alguns desvios da realidade aquando a sua utilização. Estes desvios urgem ser colmatados, designadamente, pela definição de valores nacionais de referência para os diferentes tipos de solos desenvolvidos em contextos de substrato geológico muito diferenciados.

O presente capítulo e subcapítulos seguintes estudam a legislação internacional no âmbito da regulamentação de zonas com solos contaminados, sendo analisados diplomas legais de Ontário, Holanda e Espanha.

6.1. Legislação de Ontário

O documento legal do estado de Ontário mais atual, designado por “***Rationale for development of soil and groundwater standards for use at contaminated sites in Ontario***”, foi emitido a 15 de Abril de 2011 pelo Ministério do Ambiente de Ontário.

Este documento descreve o processo de desenvolvimento e revisão dos valores genéricos para solos e águas subterrâneas que se encontram presentes nas tabelas 1 a 9 da Norma 153/04 de Ontário feita sob a *Environment Protection Act*. Os valores genéricos estão, também, contidos nas tabelas 1 a 9 do documento “***Soil Ground Water and Sediment Standards for use Under Part XV.1 of the Environmental Protection Act***”.

Desde o início dos anos 70, o governo de Ontário desenvolveu políticas e normas que tiveram e têm como objectivos principais a redução ou eliminação de substâncias que provocam a degradação e poluição de solos, águas subterrâneas e sedimentos. Essas

políticas e normas tiveram e continuam a ter um papel importante na gestão de solos e águas contaminadas.

Desde as últimas quatro décadas, os critérios de qualidade do solo têm sido utilizados não só por proprietários de terrenos, mas também por agricultores e por responsáveis de áreas industriais. Esses critérios de qualidade do solo têm por objectivo aferir se os terrenos se encontram contaminados, informar sobre as actividades que são permitidas em certos local e determinar, ainda, a obrigatoriedade de remediação dos solos até os parâmetros legais.

O desenvolvimento de valores de referência (tendo em conta os seus efeitos nocivos) para uso em locais contaminados de Ontário surgiu no início de 1980 devido à necessidade de remediação dos solos das refinarias da *Shell* e *Texaco* localizadas em *Oakville* e *Port Credit*. As informações disponibilizadas a partir desse processo e os critérios que foram desenvolvidos para esses locais formaram a base dos valores numéricos que eram utilizados em 1989 presentes no documento “*Guidelines for the Decommissioning and Clean-up of Sites in Ontario*”. Foi também publicado em 1991, um documento de suporte designado “*Soil Clean-up Guidelines for Decommissioning of Industrial Lands: Background and Rationale for Development*”. No entanto, o processo de desenvolvimento destes documentos foi muitas vezes visto como sendo de pouca fiabilidade e rigor, sendo difícil de analisar o método através do qual foram determinados os valores genéricos de tais documentos.

Em 1993, O Ministério do Ambiente de Ontário em conjunto com a Indústria do Petróleo desenvolveu o documento “*Interim Guidelines for the Assessment and Management of Petroleum Contaminated Sites in Ontario*”, mas mais uma vez, os critérios utilizados neste documento dependeram fortemente do julgamento profissional dos responsáveis, fazendo com que os valores de referência de tal documento fossem de pouca fiabilidade e fraco rigor científico (Edwards, 2010).

Em 1993, o Ministério do Ambiente de Ontário iniciou um processo de desenvolvimento de novos critérios para um vasto leque de contaminantes passíveis de existirem em locais contaminados. A nova metodologia, utilizada pelo Departamento de Proteção Ambiental de Massachusetts, designada como Plano de Contingência de Massachusetts, baseou-se em algumas modificações específicas para Ontário que incluíram a adição da migração ecológica dos gases do solo para os componentes existentes no ar interior; o uso de valores de genéricos existentes para dioxinas, furano, Pb, As e hidrocarbonetos totais; e o uso de valores de fundo regionais. Estes critérios foram implementados e publicados em 1996 com os documentos intitulados “*Guideline for Use at*

Contaminated Sites in Ontario” e *“Rationale for the Development and Application of Generic Soil, Groundwater and Sediment Criteria for Use at Contaminated Sites in Ontario”*.

Em Maio de 2001, Ontario assinou o acordo das Normas de Canadá designado *“Canada Wide Standards”* que consistiu no compromisso de adoptar as Normas de Canadá para os hidrocarbonetos de petróleo em solos, utilizando métodos que fornecessem pelo menos o mesmo grau de proteção para essas substâncias. O surgimento da lei *“Brownfields Statute Law Amendment Act 2001”* devido às correções por parte da Agência de Proteção do Ambiente (EPA) e o surgimento posterior do Regulamento 153/04, *“Regulation 153/04”*, em 2004, os valores genéricos para solos e águas subterrâneas aprovados em 1996 e a adoção das Normas de Canadá originaram os *“Generic Site Condition standards in Ontario”* (Edwards, 2010).

Como resultado da evolução do conhecimento nesta área específica, com a melhoria dos procedimentos para desenvolvimento de critérios para o ambiente e devido ao contributo de especialistas nesta área, houve necessidade de rever as normas utilizadas até à altura de modo a haver uma actualização das mesmas.

As principais lacunas que existiam nos critérios de 1996 e de 2004 eram essencialmente relacionados com (Edwards, 2010):

- O uso de dados de toxicidade desatualizados e a falta de rigor nos dados existentes;
- A necessidade de padrões adicionais;
- A necessidade de abordar vias de exposição adicionais;
- A falta de consideração de determinados recetores para alguns contaminantes;
- A degradação do cloreto de vinilo ao longo do tempo não ser adequadamente considerada;
- Valores de fundo que podem ser desajustados para determinados usos do solo;
- O uso de modelos para a exposição humana não consistentes.

Como resultado das lacunas enumeradas anteriormente, foram feitas modificações significativas aos procedimentos para desenvolvimento de critérios para o ambiente, sendo que foram divulgados novos critérios e padrões em Dezembro de 2009. O documento legal mais recente de Ontário, *“Rationale for development of soil and groundwater standards for use at contaminated sites in Ontario”* veio refletir as pequenas modificações feitas nesses novos critérios e padrões.

Para a presente dissertação, apresenta-se no Quadro 11 os valores de fundo da região de Ontário (que variam de acordo com o tipo de utilização do solo) e apresentam-se, também, os Quadros 12 a 19, relativos aos valores de referência dos oitos elementos em

estudo, que indicam as concentrações máximas de metais permitidas (valores de referência) nos solos de Ontário, que devem ser utilizados em função de vários critérios:

- Quadros 12 e 13 – para condições normais de profundidade do solo que variam de acordo com o tipo de utilização do mesmo e de acordo com o tipo de utilização da água subterrânea;
- Quadros 14 e 15 – para solos estratificados que variam de acordo com o tipo de utilização do solo e de acordo com o tipo de utilização da água subterrânea. Estes valores de referência são divididos em valores de referência para solos superficiais e valores de referência para solos subsuperficiais em solos estratificados;
- Quadros 16 e 17 – para solos superficiais que variam de acordo com o tipo de utilização do solo e de acordo com o tipo de utilização da água subterrânea. Estes valores aplicam-se em situações onde existam menos de dois metros de solo acima da rocha;
- Quadros 18 e 19 – para solos que se encontrem a 30 metros de distância de águas superficiais e que variam de acordo com o tipo de uso do solo e de acordo com a qualidade da água. Estes valores foram calculados com o objetivo de proteger as massas de água superficiais do movimento direto do solo nestas águas para se tornarem sedimentos, assumindo que não exista diluição do solo na água subterrânea.

Todos os valores que se apresentam em parêntesis, nos seguintes Quadros, são valores a serem utilizados para solos de textura fina a média. Quando apenas existe um valor no quadro, esse valor aplica-se a todo o tipo de textura do solo.

Quadro 11 – VALORES DE FUNDO do solo (tendo em conta o tipo de utilização do mesmo) da água subterrânea e sedimento, de acordo com Ontario Ministry of the Environment, 2011.

Elemento	Valores de fundo (“Full Depth Background Site Conditions Standards”)			
	Solo (µg/g)		Água Subterrânea (µg/L)	Sedimento (µg/g)
	Solos Rurais	Solos Urbanos Solos Industriais		
As	11	18	13	6
Cd	1	1,2	0,5	0,6
Cr total	67	70	11	26
Cr (VI)	0,66	0,66	25	-
Cu	62	92	5	16
Hg	0,16	0,27	0,1	0,2
Ni	37	82	14	16
Pb	45	120	1,9	31
Zn	290	290	160	120

Quadro 12 – VALORES DE REFERÊNCIA para CONDIÇÕES NORMAIS DE PROFUNDIDADE DO SOLO, tendo em conta o tipo de utilização do mesmo e em condições de **ÁGUA POTÁVEL**, de acordo com Ontario Ministry of the Environment, 2011.

Elemento	Valores de referência (“Full Depth Generic Site Condition Standards in a Potable Ground Water Condition”)			
	Solo (µg/g)			Água Subterrânea (µg/L)
	Solos Rurais	Solos Urbanos	Solos Industriais	
As	11	18	18	25
Cd	1	1,2	1,9	2,7
Cr total	160	160	160	50
Cr (VI)	(10) 8	(10) 8	(10) 8	25
Cu	(180) 140	(180) 140	(300) 230	87
Hg	(1,8) 0,25	(1,8) 0,27	(20) 3,9	1 (0,29)
Ni	(130) 100	(130) 100	(340) 270	100
Pb	45	120	120	10
Zn	340	340	340	1100

Quadro 13 – VALORES DE REFERÊNCIA para CONDIÇÕES NORMAIS DE PROFUNDIDADE DO SOLO, tendo em conta o tipo de utilização do mesmo e em condições de **ÁGUA NÃO POTÁVEL**, de acordo com Ontario Ministry of the Environment, 2011.

Elemento	Valores de referência (“Full Depth Generic Site Condition Standards in a Non-Potable Ground Water Condition”)		
	Solo (µg/g)		Água Subterrânea (µg/L)
	Solos Urbanos	Solos Industriais	
As	18	18	1900
Cd	1,2	1,9	2,7
Cr total	160	160	810
Cr (VI)	(10) 8	(10) 8	140
Cu	(180) 140	(300) 230	87
Hg	(1,8) 0,27	(20) 3,9	(2,8) 0,29
Ni	(130) 100	(340) 270	490
Pb	120	120	25
Zn	340	340	1100

Quadro 14 – VALORES DE REFERÊNCIA para SOLOS ESTRATIFICADOS, tendo em conta o tipo de utilização do mesmo e em condições de **ÁGUA POTÁVEL**, de acordo com Ontario Ministry of the Environment, 2011.

Elemento	Valores de referência (“Stratified Site Condition Standards in a Potable Ground Water Condition”)				
	Solo (µg/g)				Água Subterrânea (µg/L)
	Solos Urbanos		Solos Industriais		
	Solo superficial	Solo subsuperficial	Solo superficial	Solo subsuperficial	
As	18	18	18	47	25
Cd	1,2	7,9	1,9	7,9	2,7
Cr total	160	(18 000) 11 000	160	(18 000) 11 000	50
Cr (VI)	(10) 8	40	(10) 8	40	25
Cu	(180) 140	5600	(300) 230	5600	87
Hg	(1,8) 0,27	(20) 0,27	(20) 3,9	(30) 13	(1) 0,29
Ni	(130) 100	510	(340) 270	510	100
Pb	120	1000	120	1000	10
Zn	340	(24 000) 15 000	340	(24 000) 15 000	1100

Quadro 15 – VALORES DE REFERÊNCIA para SOLOS ESTRATIFICADOS, tendo em conta o tipo de utilização do mesmo e em condições de **ÁGUA NÃO POTÁVEL**, de acordo com Ontario Ministry of the Environment, 2011.

Elemento	Valores de referência (“Stratified Site Condition Standards in a Non-Potable Ground Water Condition”)				Água Subterrânea (µg/L)
	Solo (µg/g)				
	Solos Urbanos		Solos Industriais		
	Solo superficial	Solo subsuperficial	Solo superficial	Solo subsuperficial	
As	18	18	18	47	1900
Cd	1,2	7,9	1,9	7,9	2,7
Cr total	160	(18 000) 11 000	160	(18 000) 11 000	810
Cr (VI)	(10) 8	40	(10) 8	40	140
Cu	(180) 140	5600	(300) 230	5600	87
Hg	(1,8) 0,27	(20) 0,27	(20) 3,9	(30) 13	(2,8) 0,29
Ni	(130) 100	510	(340) 270	510	490
Pb	120	1000	120	1000	25
Zn	340	(24 000) 15 000	340	(24 000) 15 000	1100

Quadro 16 – VALORES DE REFERÊNCIA para SOLOS SUPERFICIAIS, tendo em conta o tipo de utilização do mesmo e em condições de **ÁGUA POTÁVEL**, de acordo com Ontario Ministry of the Environment, 2011.

Elemento	Valores de referência (“Generic Site Condition Standards for Shallow Soils in a Potable Ground Water Condition”)			Água Subterrânea (µg/L)
	Solo (µg/g)			
	Solos Rurais	Solos Urbanos	Solos Industriais	
As	11	18	18	25
Cd	1	1,2	1,9	2,1
Cr total	160	160	160	50
Cr (VI)	(10) 8	(10) 8	(10) 8	25
Cu	(180) 140	(180) 140	(300) 230	69
Hg	(1,8) 0,25	(1,8) 0,27	(20) 3,9	0,1
Ni	(130) 100	(130) 100	(340) 270	100
Pb	45	120	120	10
Zn	340	340	340	890

Quadro 17 – VALORES DE REFERÊNCIA para SOLOS SUPERFICIAIS, tendo em conta o tipo de utilização do mesmo e em condições de **ÁGUA NÃO POTÁVEL**, de acordo com Ontario Ministry of the Environment, 2011.

Elemento	Valores de referência (“Generic Site Condition Standards for Shallow Soils in a Non-Potable Ground Water Condition”)		Água Subterrânea (µg/L)
	Solo (µg/g)		
	Solos Urbanos	Solos Industriais	
As	18	18	1500
Cd	1,2	1,9	2,1
Cr total	160	160	640
Cr (VI)	(10) 8	(10) 8	110
Cu	(180) 140	(300) 230	69
Hg	(1,8) 0,27	(20) 3,9	0,1
Ni	(130) 100	(340) 270	390
Pb	120	120	20
Zn	340	340	890

Quadro 18 – VALORES DE REFERÊNCIA para SOLOS que se encontram a 30 METROS DE ÁGUAS SUPERFICIAIS, tendo em conta o tipo de utilização do solo e em condições de **ÁGUA POTÁVEL**, de acordo com Ontario Ministry of the Environment, 2011.

Elemento	Valores de referência (“Generic Site Conditions Standards for Use within 30m of a Water Body in a Potable Ground Water Condition”)			
	Solo (µg/g)		Água Subterrânea (µg/L)	Sedimento (µg/g)
	Solos Rurais	Solos Urbanos Solos Industriais		
As	11	18	25	6
Cd	1	1,2	2,1	0,6
Cr total	67	70	50	26
Cr (VI)	0,66	0,66	25	-
Cu	62	92	69	16
Hg	0,2	0,27	0,29	0,2
Ni	37	82	100	16
Pb	45	120	10	31
Zn	290	290	890	120

Quadro 19 – VALORES DE REFERÊNCIA para SOLOS que se encontram a 30 METROS DE ÁGUAS SUPERFICIAIS em condições de **ÁGUA NÃO POTÁVEL**, de acordo com Ontario Ministry of the Environment, 2011.

Elemento	Valores de referência (“Generic Site Conditions Standards for Use within 30m of a Water Body in a Non-Potable Ground Water Condition”)		
	Solos Urbanos Solos Industriais (µg/g)	Água Subterrânea (µg/L)	Sedimento (µg/g)
As	18	1500	6
Cd	1,2	2,1	0,6
Cr total	70	640	26
Cr (VI)	0,66	110	-
Cu	92	69	16
Hg	0,27	0,29	0,2
Ni	82	390	16
Pb	120	20	31
Zn	290	890	120

6.2. Legislação Holandesa

Apesar da União Europeia ser constituída por 27 Estados-membros, nem todos os estados se encontram no mesmo patamar de avanço tecnológico e legislativo no que toca à proteção do solo. A Holanda foi o primeiro país europeu a adoptar uma política completamente direccionada para o problema dos locais contaminados e para a limpeza ambiental, tendo desenvolvido as primeiras abordagens políticas em 1980. Foi, assim, o primeiro país europeu a implementar uma norma de reabilitação, isto é, a criar legislação com o objetivo de reabilitar terrenos poluídos.

Essa legislação tendo vindo a sofrer alterações ao longo do tempo, de modo a torná-la mais eficiente. Devido à escassez de legislação específica no âmbito de solos, determinados países europeus são influenciados pela legislação holandesa, como é o caso de Portugal.

Na Holanda, todo o processo de reabilitação é coordenado pelo governo, que legisla o grau de contaminação presente nos locais requerendo ações de reabilitação sempre que necessário. O governo holandês tem um papel importante na descontaminação e no posterior aproveitamento dos terrenos, uma vez que os municípios são responsáveis pela identificação dos locais contaminados, pela prioridade de descontaminação, e pelos planos de intervenção de limpeza ambiental, sendo o *The Dutch Environment Ministry*, o organismo do estado responsável pela política de solos e dirigido pelo *Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment*.

A primeira abordagem política holandesa no que toca a solos surgiu com o objetivo de eliminar toda a contaminação existente. O objetivo da remediação de solos seria tornar determinado solo contaminado apto para futuras utilizações: desde utilização industrial a uma horta doméstica. Considerando a urgência de resolver os casos graves de contaminação do solo surgiu a primeira legislação holandesa designada “**Interim Soil Remediation Act**”. Esta legislação introduziu o conceito de multifuncionalidade do solo no sentido de permitir qualquer tipo de reutilização do solo depois da sua remediação.

A partir deste conceito de multifuncionalidade do solo, o governo holandês, *Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment*, promulgou outra legislação designada *Soil Protection Act*. Esta entrou em vigor em 1 de Janeiro de 1987 com o objetivo principal de prevenir a contaminação dos solos. Foi através desta legislação que entrou em vigor a atribuição da responsabilidade às pessoas ou às organizações, responsáveis pela contaminação dos solos em determinado local, sendo assim introduzido o conceito de “o poluidor paga”. Assim sendo, este princípio tem vindo a ser introduzido como um mecanismo de financiamento da remediação de solos em alguns países.

Devido ao avanço tecnológico na área da remediação, foram introduzidos uma série de novos métodos para gerir os problemas de contaminação. Consequentemente, as ações de “escavar” e “despejar” deixaram de ser as únicas soluções possíveis como atuação em casos de remediação do solo. Para contaminantes imóveis, o objetivo era estabelecer uma qualidade de solo apta para qualquer tipo de uso futuro do solo. A nova função do solo determina, portanto, a extensão em que é necessária recuperação. Relativamente a contaminantes móveis, as medidas de remediação devem ser determinadas pela relação custo-eficácia, que pode implicar o tratamento da contaminação ao longo de um período mais longo, em vez de tentar solucionar o problema em pouco tempo mas com uma eficácia menor.

Com a entrada em vigor do **Soil Protection Act** (1987), surgiram três valores indicativos utilizados na avaliação da contaminação do solo, sendo eles os valores A (valores de referência de fundo, *background values*), os valores B (valores utilizados para

testar a necessidade de mais investigação analítica de modo a averiguar a existência ou não existência de contaminação), e os valores C (valores de intervenção que indicam a necessidade de limpeza/remediação do solo). Enquanto que concentrações de poluentes abaixo dos valores A indicavam a existência de uma não contaminação do solo, concentrações de poluentes acima dos valores B indicavam uma possível contaminação grave do solo. Os valores C indicavam a existência de uma contaminação real do solo.

Estes valores A, B e C foram definidos para uma lista de substâncias que se achavam ser de relevância no que diz respeito à determinação da contaminação dos solos. Estes valores forneciam também uma ajuda em estabelecer quais os locais contaminados que existiam.

No ano de 1994, estes valores A, B e C utilizados na avaliação da qualidade do solo foram substituídos por um novo conjunto de valores. Os níveis mais baixos (*Target Values*) definem os valores abaixo dos quais o solo é considerado não contaminado, enquanto que os níveis mais elevados (*Intervention Values*) definem quando a remediação se torna necessária.

Os *target values* correspondem em geral aos valores do solo em áreas naturais. De uma forma geral, sempre que os valores de poluentes são inferiores a estes valores pode-se considerar que o solo não se encontra contaminado e que pode ser utilizado para qualquer fim. Os *target values* indicam um nível de qualidade do solo que permite considerá-lo “limpo” e indicam o nível que tem de ser alcançado para se recuperar totalmente as propriedades funcionais do solo.

Relativamente aos *intervention values*, estes correspondem às concentrações máximas toleráveis, sobre os quais é necessária remediação do solo. Os *intervention values* indicam um nível de contaminação do solo acima do qual existem riscos para a saúde humana e para o ambiente. Estes valores podem ser representativos do valor acima do qual poderá haver uma contaminação grave do solo, e foram obtidos a partir de estudos sobre os efeitos dos solos contaminados nos ecossistemas e no ser humano. Esses estudos foram efetuados pelo Instituto Nacional de Saúde Pública e Proteção Ambiental (*National Institute for Public Health and Environmental Protection*).

Em Janeiro de 1995, a remediação de solos foi incluída na ***Soil Protection Act***, substituindo e revogando, assim, a primeira legislação implementada na Holanda, a ***Interim Soil Remediation Act***. Apesar disso, em Janeiro de 2006 surge uma nova alteração à *Soil Protection Act*, introduzindo um novo critério na remediação de solos, o critério de remediação urgente dos solos.

Em Julho de 2008, surgem duas importantes legislações, na política atual de solos, no âmbito específico da poluição do solo e da utilização sustentável e consciente do mesmo:

a **Soil Quality Regulation** e o **Soil Quality Decree**. Estas legislações surgiram de modo a combater alguns problemas existentes, na altura, nomeadamente: a qualidade ambiental das atividades, a gestão dos locais poluídos e a utilização segura no meio ambiente dos materiais de construção.

O **Soil Quality Decree** contribui para alcançar um equilíbrio entre a proteção da qualidade do solo para as pessoas e meio ambiente, e a oportunidade de usar o solo para o desenvolvimento económico e social, como a construção de residências ou a construção de estradas.

O **Soil Quality Decree** encontra-se dividido em três partes. Uma primeira parte que é relativa à garantia de qualidade e aos requisitos definidos em relação à garantia de conformidade das atividades exercidas, no que concerne por exemplo, às atividades realizadas para se estabelecerem os valores-padrão dos constituintes geoquímicos do solo. Uma segunda parte contribui para assegurar a qualidade do solo, uma vez que foca a importância na qualidade das obras de construção, estabelecendo condições na utilização dos materiais de construção de modo a proteger o solo e a água de possíveis poluentes. Esta segunda parte incorpora, assim, a antiga legislação aprovada no ano de 1999 relativa aos materiais de construção, a **Building Materials Decree**. A terceira parte define os critérios de qualidade do solo para diferentes utilizações do solo, tanto *in situ* como na aplicação de lamas e dragados no solo. Esta terceira parte fornece uma base sólida para a gestão sustentável do solo.

A **Soil Quality Regulation** surge no sentido de ser uma ferramenta de tradução técnica e prática do **Soil Quality Decree**, contendo um novo sistema de valores utilizados para a avaliação da contaminação do solo, substituindo, assim, os *target values* e os *intervention values* estabelecidos no ano de 2000 na *Circular on target values and intervention values for soil remediation*. Este novo conjunto de valores surge em 2006 e foi estabelecido a partir do conceito de reutilização do solo.

Apesar de todas estas leis, específicas no âmbito de contaminação de solos, que surgiram ao longo do tempo, existe também legislação de âmbito mais geral relativamente ao ambiente como por exemplo a **Environmental Protection Act**, que entrou em vigor em 1993. Esta lei estabelece regras gerais no âmbito de água, solo, ar e resíduos, mas também permitiu a definição de requisitos de qualidade ambiental, incluindo o conjunto de valores para lamas e dragados incorporados na **Soil Quality Regulation**.

A **Environmental Protection Act** é uma legislação ambiental importante, que estabelece, por exemplo, que as licenças de utilização das indústrias devem ser obtidas antes da implementação e antes do início de funcionamento das mesmas, aquando a avaliação dos projetos. No que toca ao âmbito de solos, esta legislação, atribui a

responsabilidade e obrigação das indústrias de não danificar e não contaminar o solo, tendo o governo, o poder de multar ou cessar a actividade das empresas que não cumpram as regras estabelecidas no **Soil Quality Decree**.

Como dito anteriormente, a legislação holandesa relativa ao solo não é autónoma, esta encontra-se, também incorporada em legislação ambiental mais geral. Há também legislação para compartimentos ambientais intimamente relacionados, como águas superficiais, subterrâneas e resíduos. É de referir que todos os regulamentos legais holandeses foram sempre feitos tendo em conta as diretivas europeias. Apesar de a Holanda possuir um vasto leque de legislação orientada para o ambiente e consequentemente no âmbito de solos é possível estabelecer-se uma pirâmide hierárquica. No topo da pirâmide encontra-se a **Environmental Protection Act**, de seguida encontra-se o **Soil Quality Decree** e num terceiro patamar encontra-se a **Soil Quality Regulation**. A Figura 15 ilustra a legislação geral holandesa relativa à qualidade do solo juntamente com as diretivas europeias nesta matéria.

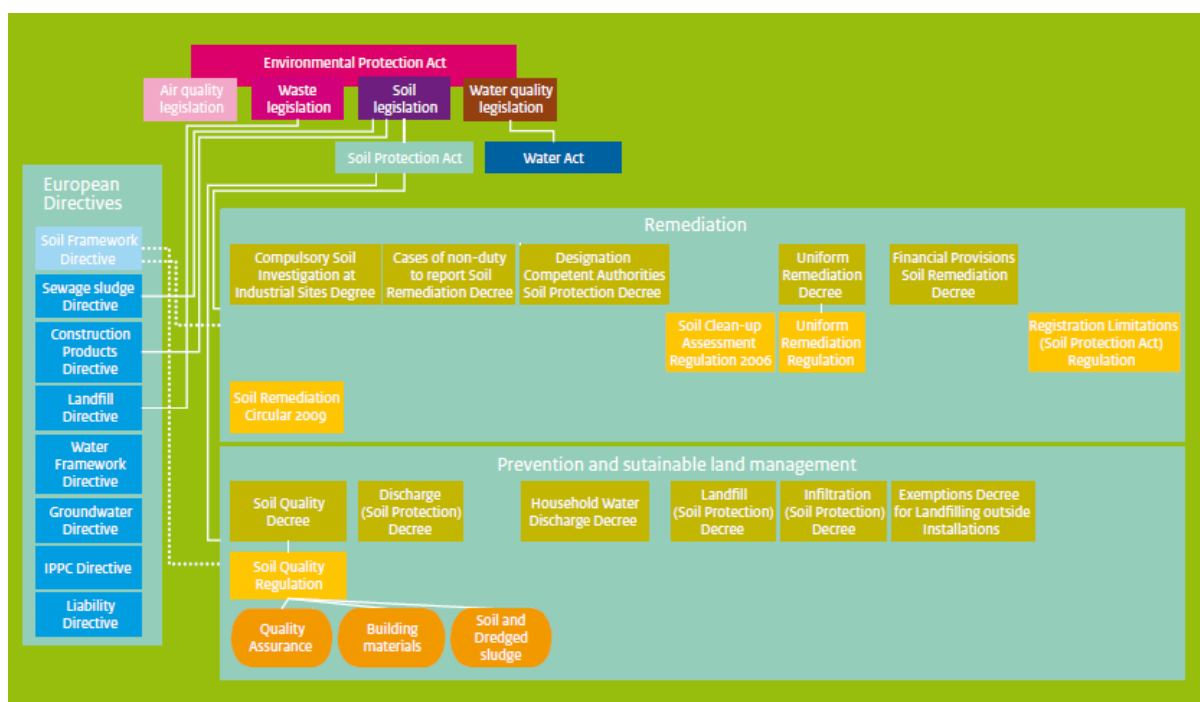


Figura 15 – Visão geral da actual legislação holandesa relativa à qualidade do solo juntamente com as diretivas europeias nesta matéria (retirado de: *Environment and Spatial Planning Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment*, 2010).

Existem, ainda, duas importantes circulares no âmbito de solos: a **Soil Remediation Circular 2009** e a *Circular on Nationwide Picture*.

A *Circular on Nationwide Picture* também conhecida como *Circular on the Nationwide Inventory of Contaminated sites* surgiu em 20 de Novembro de 2001 com o

objetivo de determinar a extensão de solos contaminados presentes na Holanda. Para esse efeito, em 2004, os municípios elaboraram uma extensa lista de locais potencialmente contaminados. Determinados locais foram classificados como severamente contaminados, representando riscos para o ser humano, sendo caracterizados como solos de intervenção urgente. O objetivo final desta circular é obter um conjunto de dados uniforme, em que os casos de poluição de maior severidade devem ser controlados antes do ano de 2030.

A **Soil Remediation Circular 2009**, é um diploma legal que remonta ao ano de 2009 e que se encontra em vigor até à data. Apesar de ter entrado em vigor no ano de 2009, esta circular foi criada no ano de 2006, sofrendo alterações no ano de 2008.

A **Soil Remediation Circular 2009** é utilizada como suplemento do **Soil Protection Act**. Esta circular é adaptada à nova política de gestão do solo prevista no **Soil Quality Decree**. Esta circular contém as diretrizes para a utilização de critérios de remediação e a determinação de metas de remediação na presença de solos poluídos e centra-se nos critérios de remediação utilizados para determinar a urgência da remediação.

O anexo I da **Soil Remediation Circular 2009** é relativo aos valores de referência (*target values*) para água subterrânea, aos valores de intervenção (*intervention values*) da remediação de solos, aos valores indicativos para casos de contaminação grave e às medidas/valores de correção do tipo de solo, e o anexo II diz respeito aos critérios de remediação utilizados para determinar quando existe um risco inaceitável para os humanos e para os ecossistemas.

A **Soil Remediation Circular 2009** surgiu assim para alterar os valores de intervenção para a remediação de solos estabelecidos na *Circular on target values and intervention values for soil remediation* (datada do ano de 2000)

Quando o solo apresenta pelo menos um parâmetro acima do *target value* mas abaixo do *intervention value*, considera-se que o solo se encontra ligeiramente ou moderadamente contaminado. A classificação como solo contaminado dependerá do uso que se pretende dar ao local.

Para o solo ser considerado como contaminado e ser necessária a sua remediação, é necessário este apresentar pelo menos um parâmetro acima dos *intervention values* num volume de solo/sedimento contaminado superior a 25m³ (ou 100m³ de água subterrânea), considerando-se que o mesmo constitui um risco inaceitável para o homem e para o ambiente.

Com a publicação do **Soil Quality Decree** os padrões de qualidade do solo sofreram uma mudança drástica, uma vez que foi introduzida a nova perspectiva de reutilização do solo como principal objetivo a atingir. Os padrões de qualidade do solo têm vindo a ser utilizados para definir quando a remediação é necessária, mas com a introdução

do **Soil Quality Decree** esses padrões passaram a definir quando a qualidade do solo é apropriada para determinada função específica. Para o menor nível da qualidade do solo, isto implicava o abandono da definição toxicológica dos target values.

Outro conjunto de valores importante na caracterização da contaminação do solo são os valores de fundo (designados como background values) e correspondem às concentrações das substâncias químicas que ocorrem naturalmente no solo (provenientes em grande parte da rocha-mãe). Os valores de fundo existentes foram calculados a partir de estudos levados a cabo pela Holanda.

Em adição aos valores de fundo, outros valores foram implementados no **Soil Quality Decree** que relacionam a qualidade do solo com a sua função. Os valores introduzidos referem-se a dois principais usos do solo, urbano e industrial, e designam-se como valores máximos permitidos. Assim sendo, todos os valores utilizados para aferir a qualidade de solos na Holanda são apresentados no Quadro 20. A Figura 16 apresenta a ilustração global das Políticas de Qualidade do solo na Holanda, onde é possível observar que o conceito de *Background Value* (valor de fundo) é representativo do valor de determinado elemento químico presente num ambiente natural. A concentração dos contaminantes no solo tem tendência a aumentar nas zonas de atividades industriais e a partir do momento em que são ultrapassados os *Intervention Value's* (Valores de intervenção) é necessária a remediação do solo.

Todos os valores são apresentados, no Quadro 20, têm em conta os valores padrão do solo com 10% de matéria orgânica e com 25% de argila, uma vez que estes valores variam de acordo com a concentração de matéria orgânica e de argila no solo. Existe, uma correlação significativa entre o conteúdo de argila e de matéria orgânica e as substâncias pesquisadas nos solos, nomeadamente os metais pesados.

A possibilidade de fazer-se o uso de valores específicos para cada tipo de solo é devido a vários fatores, nomeadamente, a que o conteúdo natural de metais nos solos argilosos ser superior ao encontrado nos solos arenosos, a elevação do conteúdo de matéria orgânica no solo diminuir a sua densidade, elevando a concentração de metais por volume de solo e pelo facto de que a maior parte das substâncias contaminadoras do solo estar ligada à fração argila e orgânica do solo.

Quadro 20 – VALORES DE FUNDO, VALORES DE INTERVENÇÃO e VALORES MÁXIMOS PERMITIDOS NO SOLO tendo em conta a função do mesmo, de acordo com a Soil Remediation Circular 2009 e Soil Quality Regulation 2006.

Elemento	Valor de fundo (<i>Background values</i>) ^a (mg/kg)	Sedimento ^a (mg/kg)	Valor Máximo permitido		Valor de intervenção (<i>Intervention Value</i>) ^a (mg/kg)	Valor de intervenção (<i>Intervention Value</i>) ^b (mg/kg)
			Uso urbano do solo (<i>Maximum values for residential soil quality class</i>) ^a (mg/kg)	Uso industrial do solo (<i>Maximum values for industrial soil quality class</i>) ^a (mg/kg)		
As	20	29	27	76	76	76
Cd	0,6	0,8	1,2	4,3	13	13
Cr Total	55	100	62	180	180	-
Cr III	-	-	-	-	-	180
Cr VI	-	-	-	-	-	78
Cu	40	36	54	190	190	190
Hg Total	0,15	0,3	0,83	4,8	36	-
Hg inorgânico	-	-	-	-	-	36
Hg orgânico	-	-	-	-	-	4
Pb	50	85	210	530	530	530
Ni	30	35	34	95	95	100
Zn	140	140	200	720	720	720

Legenda: a) Soil Quality Regulation 2006; b) Soil Remediation 2009.

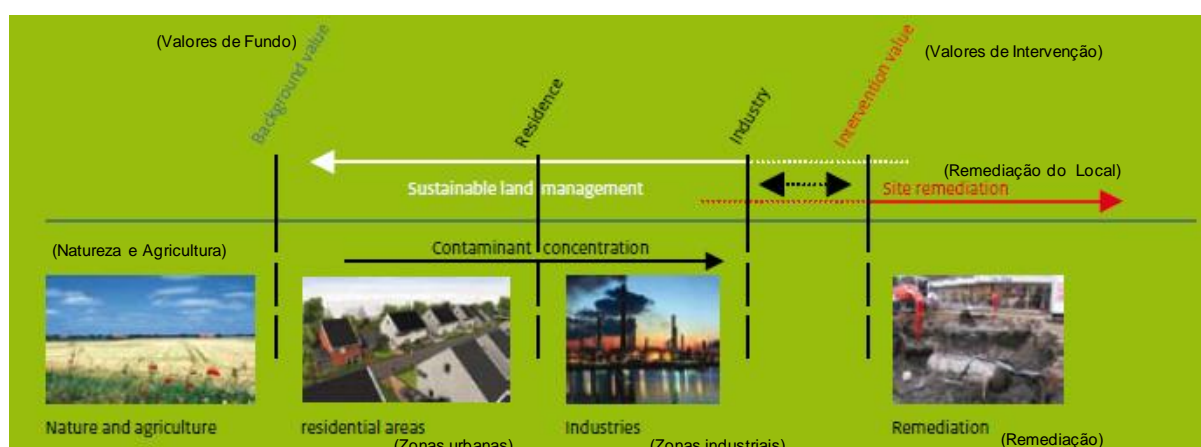


Figura 16 – Ilustração dos limites de referência da qualidade do solo na legislação holandesa (adaptado de Environment and Spatial Planning Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment, 2010).

Ao se avaliar a qualidade de determinado solo que não apresente os valores padrão do solo do Quadro 10, pode ser feita a conversão desses valores em função das percentagens de matéria orgânica e de argila. Os valores convertidos podem, depois, ser comparados com as concentrações medidas no solo.

A fórmula utilizada para a conversão dos valores de metais é:

$$(IW)^b = (IW)^sb \times \left[\frac{A + (B \times \% \text{ argila}) + (C \times \% \text{ material orgânica})}{A + (B \times 25) + (C \times 10)} \right],$$

em que:

- (IW)b – valor de intervenção do solo que se quer avaliar;
- (IW)sb – valor de intervenção do solo padrão (Quadro 20);
- % argila – percentagem de argila no solo que se quer avaliar (assume-se uma percentagem mínima de 2% de argila para aqueles solos que possuam percentagens inferiores a este valor);
- % matéria orgânica - percentagem de matéria orgânica no solo que se quer avaliar (assume-se uma percentagem mínima de 2% de matéria orgânica para aqueles solos que possuam percentagens inferiores a este valor);
- A, B, C – constantes de metais (ilustradas no Quadro 21).

Quadro 21 – Constantes de metais necessárias para a conversão dos valores presentes no Quadro 20 (retirado de Soil Remediation Circular 2009).

Elemento químico	Constantes		
	A	B	C
As	15	0,4	0,4
Cd	0,4	0,007	0,021
Cr	50	2	0
Cu	15	0,6	0,6
Hg	0,2	0,0034	0,0017
Pb	50	1	1
Ni	10	1	0
Zn	50	3	1,5

6.3. Legislação Espanhola

Em toda a Europa Ocidental, no ano de 1999, a Agência Europeia do Ambiente estimou que existiam cerca de 300.000 a 1.500.000 zonas contaminadas. Estes valores sendo representativos da gravidade do problema podem ilustrar as graves consequências, ecológicas e jurídicas, que resultam da inexistência de metodologias normalizadas para a identificação e caracterização dos solos contaminados. As dificuldades de resolução dos problemas de contaminação de solos na Europa pode, assim, ser resultante da heterogenidade de critérios que os diferentes países utilizam para a definição de solo contaminado, quantificação dos riscos aceitáveis e adopção de técnicas e metodologias de caracterização (Real Decreto 9/2005).

Relativamente à legislação espanhola específica no âmbito de solos existe a **Ley 10/1998** de 21 de Abril de 1998 que tem como objectivos principais a prevenção da produção de resíduos; estabelecer o regime jurídico da sua produção e gestão; promover a redução, reutilização, reciclagem e outras formas de valorização; assim como regulamentar os solos contaminados com a finalidade de proteger o meio ambiente e a saúde humana.

Apesar da promulgação da **Ley 10/1998**, até então, não se dispunha de nenhuma norma legal que permitisse proteger eficazmente os solos contra a contaminação e, no caso dos solos contaminados, a sua identificação e caracterização utilizando uma metodologia normalizada e tecnicamente rigorosas.

Ficou estabelecido no Artigo 27º, dessa lei, intitulado “declaração de solos contaminados”, as Regiões Autónomas realizarem um inventário de solos contaminados devido à presença de componentes perigosos de origem antrópica, avaliando os riscos para a saúde humana e para o ambiente, de acordo com os critérios e padrões que dependem da natureza e do uso do solo. Ficou também estabelecido no mesmo artigo legal, a elaboração de uma lista das actividades potencialmente contaminantes do solo.

O **Real Decreto 9/2005** de 14 de Janeiro de 2005 surge, assim, para dar cumprimento às obrigações impostas na **Ley 10/1998**, no que respeita a solos. Segundo esse novo diploma legal define-se como solo contaminado, todo o solo cujas características físicas, químicas ou biológicas tenham sido alteradas negativamente pela presença de compostos de carácter perigoso e de origem antrópica, em concentrações que comportem risco inaceitável para a saúde humana e para o meio ambiente.

O **Real Decreto 9/2005** trata de dois aspectos diferentes relacionados com solos contaminados:

- 1) Define as obrigações/responsabilidades legais das actividades que se consideram susceptíveis de contaminar o solo e;
- 2) Define as linhas de orientação para a investigação da contaminação do solo em função dos riscos para a saúde humana e para os ecossistemas.

Para cumprir tais aspectos são definidos os “*critérios*” e “*estándares*” (critérios e valores-padrão) para a declaração de solos contaminados.

O **Real Decreto 9/2005** define como actividades potencialmente contaminantes do solo, as actividades industriais ou comerciais que, quer pelo uso de substâncias perigosas, quer pela produção de resíduos, podem contaminar o solo. Este diploma legal espanhol é constituído por 9 artigos e por 8 anexos numerados de I a VIII, sendo descritas no Anexo I as actividades susceptíveis de serem potencialmente contaminantes do solo.

O artigo 3º do referido diploma obriga a qualquer proprietário de solos onde se desenvolvam ou onde se tenham desenvolvido actividades referidas no Anexo I a informar o órgão competente da respectiva Comunidade Autónoma, sendo que este pode, para avaliação da situação, solicitar informação adicional, dados e análises que permitam estimar o estado de contaminação do solo. Em função dos dados recebidos o órgão competente da respectiva Comunidade Autónoma poderá declarar o solo como solo contaminado para os respectivos usos tendo em conta os critérios estabelecidos no Anexo III do mesmo diploma.

De acordo com o dito Anexo III do **Real Decreto 9/2005**, um solo é considerado contaminado sempre que existam riscos inaceitáveis para a proteção da saúde humana ou dos ecossistemas, devido à presença de substâncias contaminantes enumeradas nos Anexos V e VI, sendo o Anexo V a lista de contaminantes e “**niveles genericos de referencia - NGR**” para proteção da saúde humana em função do uso do solo e o anexo VI a lista de contaminantes e NGR para proteção dos ecossistemas.

Da análise dos Anexos V e VI, constata-se que relativamente aos parâmetros analisados a legislação Espanhola especifica exclusivamente os Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAH's), não abordando os metais pesados.

Nas situações em que não se dispõe de uma avaliação de riscos, os órgãos competentes das comunidades autónomas poderão assumir que o risco é inaceitável, e em consequência declarar o solo como contaminado, de acordo com algumas situações expressas no Anexo III do Real Decreto.

O Anexo IV é relativo aos critérios para a identificação de solos que requerem uma valorização do risco. Essas condições são as seguintes:

- Solos que apresentem concentrações de hidrocarbonetos totais superiores a 50mg/kg;
- Solos que possuam concentrações de alguma das substâncias listadas no Anexo V superiores ao respectivo valor de referência;
- Solos que possuam concentrações de alguma das substâncias listadas no Anexo VI superiores ao respectivo valor de referência, para o grupo de organismos a proteger;
- Possuam evidências analíticas de que a concentração de qualquer outro contaminante, não integrada nos Anexos V e VI é superior ao valor de referência calculado de acordo com a metodologia do Anexo VIII;
- Possuam comprovada toxicidade em bioensaios com solo ou com lixiviado em amostras não diluídas.

O Anexo VII diz respeito aos critérios utilizados para o cálculo dos NGR sendo definido como a concentração de uma substância contaminante no solo que não implica um risco superior ao máximo aceitável para a saúde humana e para os ecossistemas.

O último anexo, Anexo VIII, é relativo à valorização dos riscos ambientais.

É através do artigo 6º do **Real Decreto de 9/2005** que fica estabelecido que cada órgão competente de cada Comunidade Autónoma determina os NGR tendo em conta o, atual e futuro, uso do solo.

Como já foi dito anteriormente, o **Real Decreto 9/2005** através dos seus anexos V e VI apenas se foca nos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH's), não especificando

valores para os metais pesados, ficando assim implícito no dito diploma legal que cabe às Comunidades Autónomas estender o alcance dos trabalhos de caracterização de outras substâncias não incluídas nos Anexos V e VI.

Cabe assim às Comunidades Autónomas definirem os seus próprios valores de referência para os metais pesados.

A Espanha é constituída por 17 comunidades autónomas, em que define-se como comunidade autónoma, uma entidade territorial que, no ordenamento constitucional de Espanha, é dotada de autonomia legislativa e competências executivas, bem como da faculdade de se administrar mediante representantes próprios.

A estruturação do Estado espanhol em Comunidades Autónomas baseia-se na Constituição de 1978. Essas Comunidades Autónomas são: Castela e Leão, Andaluzia, Castilla-La Mancha, Aragão, Extremadura, Catalunha, Galiza, Valência, Múrcia, Astúrias, Comunidade de Madrid, Ilhas Canárias, País Basco, Cantábria, La Rioja e Ilhas Baleares.

Nos subcapítulos seguintes serão analisados os NGR para metais pesados oriundos de diplomas legais específicos de duas Comunidades Autónomas de Espanha: Madrid e Catalunha.

6.3.1. Legislação da Comunidade de Madrid

No que respeita à Comunidade de Madrid, a legislação específica no âmbito de solos contaminados é regulamentada principalmente através de três diplomas legais, sendo eles:

- *Decreto n.º 326/1999* de 18 de Novembro de 1999 – que regula o regime jurídico dos solos contaminados na Comunidade de Madrid, sendo o Conselho do Meio Ambiente e Ordenamento do Território (*Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio*) o órgão responsável pela sua execução;
- *Ley 5/2003* de 20 de Março de 2003 – legislação relativa à gestão de resíduos da Comunidade de Madrid onde é atribuída a competência da declaração de solos contaminados, sendo a Direção Geral de Qualidade e Avaliação Ambiental (*Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental*) o órgão competente para a gestão dos solos contaminados;
- *Decreto 119/2004* de 29 de Julho de 2004 – estabelece a estrutura orgânica do Conselho do Meio Ambiente e Ordenamento do Território (*Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio*).

É na **Orden 2770/2006** de 11 de Agosto de 2006 que se encontram publicados os NGR para metais pesados e outros elementos em solos contaminados da Comunidade de

Madrid. Esses NGR (concentração de uma substância contaminante no solo que não implica um risco superior ao máximo aceitável para a saúde humana e para os ecossistemas) para metais pesados e outros elementos foram obtidos através da aplicação dos critérios estabelecidos no Anexo VII do *Real Decreto 9/2005*, sendo eles o **critério de contingência** e o **critério de redução**.

O critério de contingência aplica-se reduzindo, sempre que necessário, os NGR para uso urbano e industrial do solo. Segundo este critério, o NGR para um uso urbano do solo não poderá ser 10 vezes maior que o NGR para outros tipos de solo, e o NGR para uso industrial do solo não poderá ser 10 vezes maior que o NGR do uso urbano do solo.

O critério de redução é aplicado a substâncias de síntese e consiste em adotar como NGR um valor de 100 mg/kg em todos os casos cujo valor calculado supere esta quantidade de elemento.

Os NGR existentes dependem do tipo de utilização do solo, havendo uma distinção desses valores para três tipos diferentes de utilização dos solos: uso industrial do solo, uso urbano do solo e outros usos do solo (utilizações na agropecuária e florestal por exemplo).

Para além dos NGR (“níveis genericos de referencia”), a *Orden 2770/2006* apresenta também os “**VR90**” para os elementos presentes no solo. Esses VR90 foram calculados, tendo em conta que 90% de todas as amostras realizadas apresentam essa concentração do elemento naturalmente no solo.

É através da *Orden 761/2007* de 2 de Abril de 2007 que se procedeu à modificação da *Orden 2770/2006* fazendo uma actualização dos NGR para metais pesados e outros elementos em solos contaminados na Comunidade de Madrid, acrescentando valores para quatro elementos anteriormente não existentes, sendo eles: Bário, Berílio, Estanho e Selénio.

O Quadro 22 identifica os valores de referência (NGR) para elementos químicos que são determinados de acordo com o tipo de utilização do solo, e os valores de fundo (VR90) na Comunidade de Madrid, e o Quadro 23 identifica a actualização dos elementos presentes no Quadro 22. Há, assim, a introdução de novos NGR e VR90 para elementos antigamente não identificados (mais uma vez, os NGR destes novos elementos, também, são determinados de acordo com o tipo de utilização do solo na Comunidade de Madrid).

Quadro 22 – VALORES DE REFERÊNCIA e VALORES DE FUNDO para elementos químicos na Comunidade de Madrid, de acordo com a *Orden 2770/2006*.

Elemento	Valores de referência para elementos químicos de acordo com a utilização do solo (mg/kg)			Valor de fundo (mg/kg) (VR90)
	(NGR - "niveles genericos de referencia")			
	Uso industrial do solo	Uso urbano do solo	Outros usos do solo	
Antimónio	80 ^b	80 ^b	0,8	0,48
Arsénio	40	24 ^a	24 ^a	24
Cádmio	300 ^b	30 ^b	3	0,22
Cobalto	1500 ^b	150 ^b	15	12
Cobre	8000 ^b	800 ^b	80	20
Crómio total	2300 ^b	230	90	32
Manganês	33900 ^b	3390	690 ^a	690
Merúrio	15	7	5	0,065
Molibdénio	1500 ^b	150 ^b	15	0,7
Níquel	15600 ^b	1560	405	21
Prata	500 ^b	50 ^b	5	0,12
Chumbo	2700 ^b	270	75	30
Tálio	30 ^b	3	2	0,39
Vanádio	3700 ^b	370 ^b	37 ^a	37
Zinco	100.000 ^c	11.700 ^b	1.170	73

Legenda: a) VR90; B) Aplicação do critério de contingência; C) Aplicação do critério de redução.

Quadro 23 – Actualização dos VALORES DE REFERÊNCIA e VALORES DE FUNDO para elementos químicos na Comunidade de Madrid, de acordo com a *Orden 761/2007*

Elemento	Valores de referência para elementos químicos de acordo com a utilização do solo (mg/kg)			Valor de fundo (mg/kg) (VR90)
	(NGR - "niveles genericos de referencia")			
	Uso industrial do solo	Uso urbano do solo	Outros usos do solo	
Bário	100.00 ^c	15.200	4.200	138
Berílio	13	2 ^a	2 ^a	2,1
Estanho	100.000 ^b	46.730	46.730	4,45
Selénio	3.900 ^b	390	85	0,24

Legenda: a) VR90; B) Aplicação do critério de contingência; C) Aplicação do critério de redução.

6.3.2. Legislação da Catalunha

Relativamente à Catalunha, a legislação específica no âmbito de solos contaminados é regulamentada principalmente através de dois diplomas legais, sendo eles:

- *Decreto Legislativo 1/2009* de 21 de Julho – regulamenta a gestão dos resíduos na região da Catalunha, sob a autoridade do Governo em termos de ordenamento do território, proteção do meio ambiente e preservação da natureza;
- *Lei 22/2011* de 28 de julho – é objetivo desta lei, regulamentar o estatuto jurídico dos solos na Catalunha e regular a gestão de resíduos com implementação de medidas de prevenção dos impactes negativos sobre a

saúde humana e sobre o meio ambiente, melhorando a eficiência no uso de recursos.

Contudo, foi através da **Ordre MAH/153/2007** de 4 de Maio que ficou aprovado o procedimento de registo eletrónico para os proprietários de solos contaminados entre outras questões nomeadamente a disponibilização de dados e informações na página web da Agência de Resíduos da Catalunha (*Agència de Residus de Catalunya*).

É nessa página da web, da Agência de Resíduos da Catalunha, que são disponibilizados os “*Nivells Genèrics de Referència - NGR*” e “*Nivells de referència*” para metais pesados dos solos da Comunidade Catalã.

Os NGR são definidos como as concentrações de uma substância contaminante no solo que não implicam um risco superior ao máximo aceitável para a saúde humana e para os ecossistemas.

Para além dos NGR, existem também os “***Nivells de referència***” para os elementos presentes no solo. Estes últimos foram calculados, tendo em conta que 95% de todas as amostras realizadas apresentam essa concentração do elemento naturalmente no solo.

Assim como na Comunidade de Madrid, os NGR da Catalunha foram obtidos através da aplicação dos critérios estabelecidos no Anexo VII do *Real Decreto 9/2005*, sendo eles o critério de contingência e o critério de redução.

Nos solos em que se aplicam os NGR para outro uso de solo (agropecuária e florestal por exemplo), a amostra representativa do solo superficial corresponde a uma amostra homogénea da camada dos primeiros 50cm de solo, após remoção da cobertura do solo natural (com cerca de 5-10cm).

O Quadro 24 identifica os NGR e os “*Nivells de referència*” para metais pesados e outros elementos, sendo que os NGR são determinados de acordo com o tipo de utilização do solo na Catalunha.

Quadro 24 – VALORES DE REFERÊNCIA e VALORES DE FUNDO para elementos químicos do solo na Catalunha, de acordo com a Agência de Residus de Catalunya.

Elemento	Valores de referência para elementos químicos de acordo com a utilização do solo (mg/kg)			Valor de Fundo (Nivells de referència) (mg/kg)
	(NGR - “Nivells Genèrics de Referència”)			
	Uso industrial do solo	Uso urbano do solo	Outros usos do solo	
Antimónio	30 ^b	6 ^a	6 ^a	6
Arsénio	30 ^a	30 ^a	30 ^a	30
Bário	1000 ^c	880	500	270
Berílio	90	40	10	4,5
Cádmio	55 ^b	5,5	2,5	0,6
Cobalto	90	45	25 ^a	25
Cobre	1000 ^c	310	90	55
Crómio III	1000 ^c	1000 ^c	400	85
Crómio VI	25	10	1	1
Estanho	1000 ^c	1000 ^c	50	7
Mercúrio	30 ^b	3	2 ^a	2
Molibdénio	70 ^b	7 ^b	3,5 ^a	3,5
Níquel	1000 ^c	470 ^b	45 ^a	45
Chumbo	550 ^b	60 ^a	60 ^a	60
Selénio	70 ^b	7 ^b	0,7	0,5
Tálio	45 ^b	4,5 ^b	1,5 ^a	1,5
Vanádio	1000 ^c	190	135 ^a	135
Zinco	1000 ^c	650 ^b	170 ^a	170

Legenda: a) “Nivells de referència”; b) Aplicação do critério de contingência; c) Aplicação do critério de redução.

Capítulo 7 – Tecnologias de Reabilitação de Solos Contaminados

Durante o transporte de metais pesados poderão ocorrer processos de retardação, de atenuação e de incremento da mobilidade. Entre os primeiros salientam-se a adsorção, que ocorre preferencialmente na fração húmica do solo, a permuta iónica (troca iónica), que ocorre preferencialmente na fração argilosa, a precipitação e a filtração. São reações reversíveis responsáveis pelo aprisionamento temporário dos contaminantes no subsolo. Nos processos de atenuação ocorrem reações de oxidação-redução inorgânica, reações de oxidação-redução orgânica ou biodegradação, hidrólise e volatilização. Podem ocorrer processos de incremento da mobilidade do contaminante através de reações de co-solvatação, ionização, dissolução, complexação e partilha entre fases. É dentro dos poros que se encontra a maior parte das superfícies coloidais inorgânica e orgânica. Portanto os processos de retardação e atenuação ocorrem a uma microescala. Estes processos dependem essencialmente do transporte da água dentro dos agregados de modo a alcançarem as superfícies internas (Salomons & Förstner, 1995).

As condições e características do solo a remediar limitam a seleção da técnica de remediação a utilizar. Assim sendo, a aplicação de uma correta técnica de remediação depende de alguns fatores, nomeadamente a distribuição das partículas de solo, o tipo de solo, a densidade e permeabilidade do solo, o pH e humidade do solo, o potencial oxidação-redução do solo, o carbono orgânico total do solo, o tipo e a concentração de contaminantes, o estado físico dos contaminantes, e o historial da zona contaminada no que toca a casos de contaminação existentes no passado (Federal Remediation Technologies Roundtable [FRTR], 2013).

A distribuição do tamanho das partículas de solo é um fator importante na implementação de muitas tecnologias de remediação do solo. No geral, materiais grosseiros e não consolidados como areias e cascalhos são mais fáceis de remediar. A lavagem dos solos pode não ser eficaz em solos constituídos por uma grande percentagem de silte e de argila devido à dificuldade em separar os contaminantes adsorvidos (FRTR, 2013).

Podem-se classificar as tecnologias de reabilitação de solos contaminados em dois grandes grupos: as tecnologias *in-situ*, implementadas diretamente no local contaminado sem escavação do solo, e as tecnologias *ex-situ*, com remoção do solo e seu tratamento numa instalação construída à superfície (FRTR, 2013).

7.1. Principais Tecnologias *In-Situ*

As tecnologias *in-situ* apresentam vantagens económicas nítidas ao suprimir o custo da remoção dos solos e do seu armazenamento, evitando simultaneamente a exposição à contaminação dos trabalhadores envolvidos nessas operações. Apresentam como inconveniente potencial, quando o projecto é deficiente e a monitorização mal planeada, a possibilidade de criarem efeitos ambientais perversos devido à dispersão da contaminação (FRTR, 2013).

Assim, a aplicação das tecnologias *in-situ* exige sempre a realização de ensaios à escala piloto, o que é dispensável e supérfluo no outro grupo de tecnologias. O sucesso da aplicação das tecnologias *in-situ* resulta de uma compreensão profunda da geologia do subsolo e da sua hidrogeologia. A caracterização deve ser feita utilizando não só os métodos geofísicos indiretos mas também realizando sondagens com recuperação de testemunhos, para observação detalhada da estratigrafia, e testes hidrogeológicos para estimativa dos parâmetros de transporte. Para além disso, é também importante conhecer as características geoquímicas dos solos que se pretendem descontaminar. Deve-se utilizar essa informação para construir um modelo estratigráfico do subsolo e obter, através da geoestatística, a distribuição especial das concentrações do contaminante. A utilização de *software* de simulação do transporte e destino de contaminantes no subsolo é imprescindível para se projetar algumas das tecnologias *in-situ* (FRTR, 2013).

Nas tecnologias *in-situ* existe uma grande variedade de alternativas para contaminações localizadas na zona não saturada do subsolo – bioventilação, fitorremediação, eletrocinética, etc. Quando a contaminação abrange simultaneamente as zonas acima e abaixo do nível freático, na remediação do solo, a melhor opção será utilizar uma combinação de tecnologias (FRTR, 2013).

É, assim, possível classificar as tecnologias *in-situ* utilizadas na reabilitação de solos contaminados em várias classes, considerando a sua fundamentação conceptual: biológicas, físico-químicas e térmicas (FRTR, 2013).

7.1.1. Técnicas Biológicas

As técnicas biológicas têm como objetivo principal a estimulação do crescimento dos microrganismos usando os contaminantes como fonte de energia e alimento, criando um ambiente propício para tal. Geralmente, isto significa proporcionar uma combinação de oxigénio nutrientes e de humidade, controlando a temperatura e o pH. Por vezes, os

microrganismos adaptados para a degradação de contaminantes específicos são aplicados de forma a melhorar o processo de remediação (FRTR, 2013).

A implementação dos processos biológicos apresenta um baixo custo associado e muitas vezes os contaminantes podem ser destruídos não havendo necessidade de recorrer a tratamentos secundários. No entanto, estes processos são de longa duração e muitas vezes pode ser difícil de determinar a eficácia de destruição dos contaminantes (Cheng *et. al.*, 2012).

A taxa à qual os microrganismos degradam os contaminantes é influenciada pelo tipo e concentração do mesmo, da presença de oxigénio, humidade, temperatura, pH, presença de nutrientes e os processos de bioacumulação e cometabolismo (Cheng *et. al.*, 2012).

As técnicas biológicas são sensíveis a certos parâmetros do solo. Por exemplo, a presença de argilas ou de matéria orgânica no solo pode causar variações no desempenho do processo de tratamento biológico (FRTR, 2013).

Algumas das técnicas biológicas *in-situ* incluem a biorremediação (incluída nesta técnica temos a bioventilação) e fitorremediação (FRTR, 2013).

Na técnica de **biorremediação**, a actividade dos micróbios que ocorrem naturalmente nos solos é estimulada pela circulação de soluções aquosas através do solo contaminado para melhorar a degradação biológica *in-situ* dos contaminantes orgânicos ou a imobilização dos contaminantes inorgânicos. Podem ser utilizados nutrientes, humidade, calor, entre outras variáveis, em condições aeróbias ou anaeróbias, para aumentar a eficácia da bioremediação e o aumento da dessorção dos contaminantes no subsolo. A biorremediação é, assim, um processo em que os microrganismos (fungos, bactérias e outros micróbios) degradam e metabolizam os contaminantes orgânicos presentes no solo convertendo-os em produtos finais inofensivos. Apesar de esta técnica, também, não ser efetiva em compostos inorgânicos, pode ser utilizada para mudar o estado de valência de determinados elementos inorgânicos e causar processos de adsorção, imobilização, precipitação, absorção e acumulação dos contaminantes inorgânicos. Esta técnica, embora ainda muito experimental, mostra uma considerável estabilização e remoção de compostos inorgânicos do solo (Antizar-Ladislao, 2010) (Cheng *et. al.*, 2012).

O que difere a técnica de **bioventilação** da técnica em cima descrita é o facto de apenas haver fornecimento de oxigénio. Este é fornecido a solos não saturados pelo movimento de ar forçado através da extração ou injeção de ar por forma a aumentar as concentrações de oxigénio e estimular a biodegradação. A técnica de bioventilação tem sido utilizada com sucesso para remediar solos contaminados com hidrocarbonetos, solventes e outros compostos orgânicos. Apesar de esta técnica não ser efetiva em compostos

inorgânicos, esta pode ser utilizada para mudar o estado de valência de determinados elementos inorgânicos e causar processos de adsorção, absorção e acumulação em macro ou microrganismos. Esta técnica, embora ainda muito experimental, mostra uma considerável estabilização e remoção de compostos inorgânicos do solo (FRTR, 2013).

As técnicas de **fitorremediação** baseiam-se na utilização de plantas para remover, transferir, estabilizar e destruir contaminantes no solo e nos sedimentos. As plantas auxiliam na remoção de metais, pesticidas e até óleos do ambiente ou do local degradado. Uma vez que as plantas removem estes contaminantes do ambiente, elas ajudam para que os mesmos não sejam transportados pelo vento e chuva, não permitindo a dispersão do poluente para outras áreas. Existem várias técnicas de fitorremediação que podem ser utilizadas para descontaminar solos, das quais se destacam: **fitoacumulação** (ou **fitoextração**), **fitoestabilização**, **fitodegradação**, e **fitoestimulação** (ou **rizodegradação**) (FRTR, 2013) (Meers & Tack, 2010).

A técnica de **fitoextração** funciona através da absorção dos contaminantes pelas raízes e a translocação/acumulação destes nas folhas das plantas. Esta técnica pode ser utilizada para metais como Cd, Ni, Cu, Zn e Pb, podendo também ser utilizado para o Se e para compostos orgânicos. Algumas espécies de plantas que podem ser utilizadas nesta técnica são: *Alyssum bertolonii*, *Aeolanthus biformifolius* e *Thlaspi caerulescens* (Meers & Tack, 2010).

A técnica de **fitoestabilização** baseia-se na produção de compostos químicos pela planta para imobilizar os contaminantes na interface de raízes e solo. Os contaminantes orgânicos e inorgânicos são incorporados na lenhina da parede vegetal da planta ou no húmus do solo (Meers & Tack, 2010).

A técnica de **fitodegradação** baseia-se na degradação ou mineralização dos contaminantes orgânicos no interior das células vegetais por enzimas específicas produzidas pelas plantas (Meers & Tack, 2010).

Na técnica de **fitoestimulação**, as raízes em crescimento promovem a proliferação de microrganismos de degradação na rizosfera, que usam os metabólitos exsudados da planta como fonte de carbono e energia (Meers & Tack, 2010).

As principais vantagens das técnicas de fitorremediação prendem-se com o facto de estas serem efetivas para um vasto leque de compostos químicos. Algumas plantas possuem a capacidade para reter metais nas suas raízes e como estas ficam saturadas com contaminantes metálicos podem ser colhidas. Plantas com características de hiperacumulação podem remover e reter grandes quantidades de contaminantes metálicos do solo. Apesar disto, as técnicas de fitorremediação apresentam algumas desvantagens, das quais se destaca (FRTR, 2013):

- A profundidade da zona a remediar é determinada pelas plantas utilizadas, sendo que em alguns casos estas técnicas de remediação limitam-se a solos superficiais;
- Elevadas concentrações de materiais perigosos podem ser tóxicas para as plantas;
- Estas técnicas estão dependentes das condições do solo e das condições climáticas que podem afetar o sucesso do cultivo das plantas;
- Podem ser técnicas sazonais, dependendo da localização do solo contaminado;
- Podem ocorrer processos de dispersão dos contaminantes do solo para o ar;
- Os produtos finais originados podem ser mobilizados nas águas subterrâneas ou bioacumulados nos seres vivos;
- Possuem as mesmas limitações de transferência de massa como as outras técnicas biológicas;
- Não são eficazes para contaminantes fortemente e fracamente adsorvidos;
- A toxicidade e a biodisponibilidade dos produtos de biodegradação nem sempre são conhecidas.

7.1.2. Técnicas Térmicas

A descontaminação dos solos, através do tratamento térmico, envolve a evaporação dos contaminantes através da utilização de temperaturas que rondam entre os 200°C e os 700°C. Ao mesmo tempo, ocorrem, também, transformações químicas no solo (Salomons & Förstner, 1995).

As técnicas térmicas podem basear-se na injeção de vapor e ar quente ou no aquecimento através de resistências elétricas, eletromagnéticas, fibras ópticas ou radiofrequência, e são utilizadas para aumentar a taxa de volatilização de compostos semi-voláteis facilitando a extração dos contaminantes. São técnicas utilizadas essencialmente na remediação de solos contaminados por compostos orgânicos voláteis (FRTR, 2013).

Os solos são aquecidos a uma temperatura suficiente para originar a dessorção dos compostos orgânicos do solo e a sua volatilização, transferindo-se para a fase gasosa de arrastamento e transporte; nesta primeira fase impede-se a combustão dos contaminantes que serão posteriormente destruídos numa câmara de combustão autónoma para a fase gasosa (FRTR, 2013).

A principal vantagem da utilização de técnicas térmicas *in-situ* prende-se com o facto desta permitir que o solo seja tratado sem ser necessária a sua escavação e

transporte no que resulta na redução significativa de custos. Contudo, esta técnica requer longos períodos de tempo e há menos certezas quanto à eficácia do tratamento devido à variabilidade no solo e devido às características do solo. Apresentam também a desvantagem de serem técnicas que necessitam de um investimento adicional devido à necessidade de controlar as emissões gasosas que podem ser nocivas para o ambiente e acarretar problemas de saúde pública (FRTR, 2013).

7.1.3. Técnicas Físicas e Químicas

As técnicas físicas e químicas utilizam as propriedades físicas dos contaminantes ou do meio contaminado para converter quimicamente, separar ou conter a contaminação. Estas técnicas são, normalmente, rentáveis e podem ser concluídas em curtos períodos de tempo quando comparadas com as técnicas biológicas (FRTR, 2013).

Determinadas técnicas físicas e químicas são sensíveis a certos parâmetros do solo. Por exemplo, a presença de argila ou materiais húmicos no solo provocam variações nos parâmetros hidráulicos, os quais, por sua vez, provocam variações de desempenho das técnicas físicas e químicas.

As técnicas físicas e químicas *in situ* incluem a **fractura**, a **extração de vapores**, a **lavagem do solo**, a **separação eletrocinética**, a **solidificação/estabilização** e a **oxidação/redução química** (FRTR, 2013).

As técnicas de **fractura** e **extração de vapores** não são utilizadas para remediar solos que se encontram contaminados por metais pesados. A técnica de extração de vapores é implementada através de um vácuo que é aplicado através de poços de extração para criar um gradiente de concentração e de pressão que induz os voláteis em fase gasosa a serem removidos do solo através de poços de extração. É uma técnica utilizada essencialmente em compostos voláteis, não removendo metais, dioxinas e óleos (FRTR, 2013).

Na técnica de **lavagem do solo** utiliza-se água ou uma solução aquosa injetada a partir da superfície para dissolver e transportar para a zona saturada os contaminantes do solo existentes na zona de infiltração. As soluções de lixiviação resultantes são recuperadas por bombagem da água subterrânea do aquífero por intermédio de bombas localizadas a jusante do local em reabilitação. É uma técnica especialmente utilizada na remoção de compostos inorgânicos incluindo os elementos radioativos, podendo também ser utilizada na remediação de solos contaminados por metais pesados como o Cr e o Pb. É uma técnica que necessita de monitorização constante uma vez que pode alterar as propriedades físicas e químicas do solo (FRTR, 2013).

A técnica de **separação eletrocinética** baseia-se na aplicação de correntes elétricas de baixa densidade entre eléctrodos colocados no solo, mobilizando os contaminantes existentes numa forma iónica e encontra-se direcionada para a descontaminação de solos por metais pesados, sendo também utilizada na remoção de compostos orgânicos. É uma técnica mais eficaz em solos de baixa permeabilidade, sendo que uma vez que estes são solos tipicamente saturados, as partículas de argila e de silte não são facilmente drenadas. Os fatores que podem limitar a aplicabilidade e a eficácia desta técnica são (FRTR, 2013):

- A eficácia é drasticamente reduzida para resíduos que possuam um teor de humidade inferior a 10% sendo que a eficácia máxima ocorre quando existem teores de humidade entre os 14% e 18%;
- As reações de oxidação/redução podem levar à formação de produtos indesejáveis como, por exemplo, o gás de cloro;
- Esta técnica é mais eficaz nas argilas devido à carga negativa da superfície das mesmas;
- Devem ser utilizados eléctrodos inertes, tais como carbono, grafite ou platina, uma vez que a utilização de eléctrodos metálicos pode introduzir produtos corrosivos na massa de solos como resultado da eletrólise;
- A existência de um solo com elevada condutividade elétrica, como nos depósitos de minério por exemplo, pode comprometer a eficácia desta técnica.

Nas técnicas de **solidificação/estabilização**, os contaminantes são fisicamente ligados ou encerrados dentro de uma massa estabilizada (solidificação) ou são induzidas reações químicas entre o agente estabilizador e os contaminantes para reduzir a sua mobilidade (estabilização). A vitrificação é uma técnica de solidificação/estabilização que se baseia na utilização de uma corrente elétrica para derreter o solo a temperaturas extremamente altas, imobilizando os contaminantes inorgânicos e destruindo os contaminantes orgânicos por pirólise. O produto da vitrificação é quimicamente estável, resistente à lixiviação e similar à rocha basáltica. Esta técnica destrói e remove os contaminantes orgânicos e faz a retenção de radionuclídeos e metais pesados no interior do solo fundido (FRTR, 2013).

A técnica de **oxidação química** consiste na conversão química dos contaminantes perigosos em compostos não perigosos ou menos tóxicos que são mais estáveis, menos móveis e muitas vezes inertes. Os agentes de oxidação mais frequentemente utilizados são o ozono, o peróxido de hidrogénio, os hipocloritos, cloro e dióxido de cloro. Na técnica de **redução** química, o ferro nano-particulado constitui o reagente mais utilizado (FRTR, 2013).

Desde os anos 90 que o uso de nanopartículas na remediação de solos e águas

superficiais tem vindo a ser estudado. Têm sido encontradas vários tipos de utilizações destas partículas, contudo devido ao seu elevado custo, estas ainda não fazem parte das principais técnicas de remediação sendo ainda, assim, as mais estudadas atualmente (Mueller & Nowack, 2010) (Zhang, 2003).

Em Portugal têm vindo, também, a ser realizados estudos experimentais sobre a aplicação de nanopartículas para remediação de solos e águas.

Um estudo de remediação *in-situ* de solos e águas subterrâneas, levado a cabo pelo LNEC/Geoplano (Caldeira *et.al.*, 2012), fazendo a aplicação de nanopartículas de ferro zero valente numa parcela de terreno de um parque empresarial no Barreiro teve como principal objetivo avaliar a eficácia das nano-partículas de ferro zero valente na degradação dos contaminantes presentes nas amostras de solo e água. Em laboratório testou-se o efeito da utilização de diferentes dosagens de nano partículas de ferro zero valente na diminuição da concentração dos elementos contaminantes na água.

Este estudo permitiu observar que existe uma tendência para a diminuição da concentração de uma parte do sulfato no sistema aquífero após a injeção de nZVI, que se correlaciona normalmente com o decréscimo de vários metais em solução. Essa correlação pôde sugerir que o efeito do nZVI se traduz na redução do ião sulfato e conseqüente precipitação dos metais sob a forma de sulfuretos metastáveis. Contudo, observou-se, também, que o pH tendeu, pelo contrário, a baixar ou a manter-se baixo pelo que o mecanismo controlador principal foi, com elevada probabilidade, a progressiva oxidação das partículas de Fe com o tempo e conseqüente precipitação do Fe(III) sob a forma de hidróxidos. Mais do que a hipotética redução do sulfato, a formação de hidróxidos de Fe permitiu assegurar a existência de uma fase sólida com elevada área superficial e capacidade de adsorção, com a qual os metais em solução possuem grande afinidade.

Outra das particularidades observadas foi o decréscimo pronunciado da carência química de oxigénio nas águas amostradas, que sugeriu que os compostos orgânicos foram degradados por redução. A degradação destes compostos explica o aumento que se verifica por vezes do Cu em solução, dado que este metal tem uma afinidade bastante elevada para a complexação com compostos orgânicos, ao contrário de outros metais, como por exemplo, o Zn.

Outro estudo, levado a cabo também pelo LNEC/Geoplano (2011), teve como principal objetivo avaliar a remediação do solo e águas subterrâneas numa zona industrial de Lisboa com um histórico grave de contaminação por metais pesados, nitratos e sulfatos. A metodologia da remediação baseou-se na aplicação de nZVI. Os resultados nas amostras de solo e de água mostraram diferenças significativas nas concentrações de metais pesados (antes e depois da aplicação de nZVI). Foi observada a diminuição da concentração, da

generalidade dos metais pesados, após a injeção de nZVI.

Os métodos envolvendo nanopartículas podem ser classificados como adsortivos ou reativos e como *in-situ* e *ex-situ*, conforme ilustra o Quadro 25. Para a remediação de solos e águas, a aplicação de métodos *in-situ* é a mais realizada devido ao facto de terem geralmente um menor custo associado (Mueller & Nowack, 2010).

Quadro 25 – Classificação dos métodos de remediação com nanopartículas, de acordo com Mueller & Nowack, 2010.

	<i>In-situ</i>	<i>Ex-situ</i>
Adsorptivos	Captação <i>in-situ</i> dos contaminantes através da adição de agentes ligantes como óxidos de ferro.	Extração da solução contaminada que é posteriormente tratada com adsorventes como na nanofiltração.
Reactivos	Reação <i>in-situ</i> dos nanomateriais com o contaminante alvo.	Extração da solução contaminada que é posteriormente tratada com reagentes.

A contaminação de solos e águas subterrâneas está intimamente relacionada, uma vez que os métodos de remediação de solos contaminados afetam indiretamente a qualidade das águas subterrâneas e vice-versa (Mueller & Nowack, 2010).

O Quadro 26 ilustra exemplos do atual uso de nanopartículas na remediação.

Quadro 26 – Exemplos do uso de nanopartículas na remediação, de acordo com Mueller & Nowack, 2010.

Processo	Nanomaterial utilizado	Contaminantes alvo
Fotocatálise	TiO ₂	Compostos orgânicos.
Adsorção	Óxidos de Ferro.	Metais, Compostos orgânicos, Arsénio.
Reacções Redox	Nanopartículas de ferro zero valente (NZVI), Nanopartículas de peróxido de cálcio.	Metais, Óleos, Nitratos, Arsenato, Compostos Orgânicos Halogenados.

A técnica de **fotocatálise** pode ser utilizada para purificar água subterrâneas, enquanto que as técnicas de adsorção e de reacções redox são as que mais estão direcionadas para a remediação *in-situ* dos solos.

Os óxidos de ferro têm forte capacidade para a adsorção de metais nos solos. A adição de nanopartículas no solo provoca a imobilização dos metais neste. Os minerais de óxido de ferro podem ser usados não só para adsorver metais mas também para adsorver arsénio.

Existem duas formas de utilização de nano-partículas de ferro zero valente (NZVI) na remediação de solos. Uma das utilizações passa por injetar NZVI para formar uma barreira reativa de partículas de ferro. A outra utilização implica a injeção de NZVI à superfície para estabelecer uma pluma de ferro reativo que destrói qualquer composto orgânico na fase aquosa (Mueller & Nowack, 2010).

O uso de nanopartículas de peróxido de cálcio tem vindo a ser eficiente a remediação de locais contaminados com óleos, solventes, compostos orgânicos e

combustíveis. O oxigénio produzido na reação do peróxido de cálcio com a água induz à formação de um ambiente aeróbio que suporta a biorremediação natural através de organismos presentes no solo.

As nanopartículas são altamente reativas e têm uma grande capacidade de adsorção. Apesar disto, podem ocorrer falhas técnicas que impedem a atuação das nanopartículas no local pretendido.

Existem algumas contraindicações na aplicação de grandes quantidades de nanopartículas no solo e há necessidade da realização de estudos científicos para averiguar quais os efeitos toxicológicos no ser humano e no ambiente (Mueller & Nowack, 2010).

7.2. Principais Tecnologias *Ex-Situ*

Uma parte das tecnologias *ex-situ* exigem, para além dos custos de escavação, investimentos elevados em instalações industriais de tratamento que só se justificam para volumes de solo extremamente elevados. A principal vantagem das tecnologias *ex-situ* prende-se com o facto de estas, geralmente, requererem períodos de tempo mais curtos para a remediação de solos quando comparadas com as tecnologias *in-situ* (FRTR, 2013).

Após a remoção dos solos contaminados, a remediação destes pode, ainda, ocorrer *on-site* ou *off-site*. No caso das técnicas *on-site*, a remediação dos solos realiza-se na área envolvente ou próxima da zona contaminada e nas técnicas *off-site*, o material contaminado é tratado em local distinto, após escavação e transporte (Hodson, 2010).

Um outro fator relevante condicionador da seleção da tecnologia apropriada é a localização da contaminação no subsolo relativamente ao nível freático, na zona de infiltração, na zona saturada, na franja de capilaridade ou simultaneamente em mais do que uma zona, bem como a própria profundidade absoluta da sua localização. A contaminação presente em localizações profundas, ou na zona saturada, praticamente inviabiliza a aplicação de tecnologias *ex-situ*.

Assim como nas tecnologias *in-situ*, as tecnologias *ex-situ* utilizadas na reabilitação de solos contaminados podem ser divididas em biológicas, físico-químicas e térmicas (FRTR, 2013).

7.2.1. Técnicas Biológicas

As técnicas biológicas *ex-situ* baseiam-se nos mesmos princípios e são influenciadas pelos mesmos fatores das técnicas biológicas *in-situ*. Uma das diferenças

prende-se com o facto de os níveis de oxigénio nas técnicas biológicas *ex-situ* serem mais fáceis de controlar.

Algumas das técnicas biológicas *ex-situ* incluem as **Biopilhas**, a **Compostagem**, a **“Landfarming”** e o tratamento biológico com lamas. Devido às suas características estas técnicas são direccionadas para a remediação de solos contaminados por compostos orgânicos voláteis, óleos de combustível, pesticidas e bifenilos policlorados (PCB's) (FRTR, 2013).

7.2.2. Técnicas Térmicas

As técnicas térmicas *ex-situ* baseiam-se em processos térmicos que usam o calor para separar (através da volatilização), queimar, decompor, detonar ou derreter os contaminantes presentes no solo. Existem várias técnicas térmicas *ex-situ* disponíveis que incluem a **descontaminação por gás quente**, a **incineração**, a **pirólise** e **dessorção térmica** (FRTR, 2013).

Das técnicas acima referidas a dessorção térmica e a incineração são aquelas que podem ser utilizadas na remediação de solos contaminados por metais pesados (FRTR, 2013).

A **dessorção térmica** é uma técnica de separação física na qual os resíduos são aquecidos para volatilizar a água e os contaminantes. É utilizado um gás transportador ou um sistema de vácuo que transporta a água volatilizada e os contaminantes para um sistema de tratamento de gases. Os metais voláteis podem ser removidos por processos de dessorção térmica a elevadas temperaturas. As desvantagens no uso deste processo prendem-se com o facto de a presença de compostos de cloro afetarem a volatilização de determinados metais como o chumbo. Pode também ser produzido um resíduo que requer estabilização após o processo de dessorção o que pode implicar um custo acrescido.

A **incineração** baseia-se na utilização de elevadas temperaturas (870-1200°C) para induzir à combustão, na presença de oxigénio, dos contaminantes presentes no solo. Esta técnica apresenta numerosas desvantagens na remediação de solos contaminados por metais pesados, das quais se destacam (FRTR, 2013):

- Os metais pesados podem produzir cinzas que requerem estabilização;
- Os metais pesados voláteis, incluindo o Pb, Cd, Hg e As, necessitam de ser recolhidos no processo de combustão, sendo necessária a instalação de sistemas de limpeza de gases;

- Os metais podem reagir com outros elementos, como o cloro e o enxofre, levando à formação de produtos mais voláteis e mais tóxicos do que os originais.

7.2.3. Técnicas Físicas e Químicas

As técnicas físicas e químicas *ex situ* baseiam-se nos mesmos princípios das técnicas físicas e químicas *in-situ*. As técnicas físicas e químicas *ex-situ* incluem a **extração química**, a **oxidação/redução química**, a **separação (gravitacional, magnética e granulométrica)**, a **lavagem do solo** e a **solidificação/estabilização** (FRTR, 2013).

A **extração química** baseia-se na utilização de um produto químico (ácido ou solvente) para remediar os solos contaminados, ao contrário da lavagem do solo que utiliza a água para essa remediação. O solo contaminado e o produto químico são misturados num extractor que provocam a dissolução dos contaminantes. Essa solução final é extraída e posteriormente tratada. A extração química com ácido é uma técnica adequada à reabilitação de solos contaminados por metais pesados (FRTR, 2013).

Nas técnicas de **oxidação/redução química** os contaminantes são convertidos em compostos não perigosos ou menos tóxicos, mais estáveis, menos móveis e/ou inertes. Ocorrem processos de transferência de eletrões entre os contaminantes e os compostos utilizados. Os agentes oxidantes mais utilizados são o ozono, peróxido de hidrogénio, compostos de cloro e hipocloritos. Esta técnica é utilizada maioritariamente em contaminantes inorgânicos, sendo também utilizada (mas menos eficaz) em pesticidas, hidrocarbonetos e compostos orgânicos voláteis (FRTR, 2013).

As técnicas de **separação** são utilizadas na remoção de contaminantes em solos concentrados para deixarem frações de solo relativamente não contaminadas que podem ser consideradas como solo tratado. As técnicas de separação podem ser realizadas por diversos processos. A **separação gravitacional** e a **separação granulométrica** são as técnicas mais utilizadas no tratamento de águas residuais, e a separação magnética é ainda uma técnica recente que ainda se encontra em estudo. A técnica de **separação magnética** é especificamente utilizada na remediação de locais contaminados com metais pesados e substâncias radioativas (FRTR, 2013).

A **lavagem do solo ex-situ** é uma técnica à base de água com o objetivo de remoção dos contaminantes presentes no solo. Esta técnica pode ser efetuada de duas formas, por dissolução ou suspensão da solução de lavagem (que pode ser mantida por manipulação química do pH durante um período de tempo) ou através da separação do tamanho das partículas do solo. Esta técnica é utilizada na remediação de solos

contaminados por metais pesados, compostos orgânicos voláteis e combustíveis (FRTR, 2013).

Assim com na técnica *in-situ*, a técnica de **solidificação/estabilização** *ex-situ* os contaminantes são fisicamente ligados ou contidos em massas estabilizadas (solidificação) ou são induzidas reações químicas entre o agente estabilizador e os contaminantes para reduzir a sua mobilidade (estabilização). A principal diferença desta técnica com a técnica *in-situ* prende-se com o facto de esta requerer a eliminação dos materiais resultantes da remediação. Esta técnica é utilizada maioritariamente em contaminantes inorgânicos e radionuclídeos, sendo também utilizada (mas com menos eficácia) em pesticidas e compostos orgânicos (FRTR, 2013).

Assim, de forma resumida, o Quadro 27 apresenta as técnicas mais vantajosas na remediação de solos contaminados com metais pesados.

Quadro 27 – Técnicas mais vantajosas na remediação de solos contaminados com metais pesados, de acordo com FRTR, 2013.

Tecnologia	Técnica	
<i>In-situ</i>	Biológicas	Fitorremediação
	Físicas e Químicas	Separação Eletrocinética
		Lavagem do solo
		Solidificação/estabilização
<i>Ex-situ</i>	Físicas e Químicas	Extração química (extração ácida)
		Oxidação/redução química
		Solidificação/estabilização

Capítulo 8 – Caso-Estudo

Neste capítulo será analisado um caso-estudo relativo à avaliação da concentração de metais pesados nos solos de uma determinada unidade fabril, localizada em Portugal Continental. A unidade fabril em questão tem como actividade principal o tratamento e revestimento de metais e apresenta algumas actividades de suporte, das quais se enumera:

- Venda de combustíveis;
- Transportes terrestres;
- Recolha e tratamento de águas residuais;
- Recolha e tratamento de outros resíduos.

A unidade fabril em questão é uma siderurgia relaminadora de aços planos, isto é, utiliza bobinas de aço laminadas a quente que são decapadas, laminadas a frio e, consoante o produto, poderão ter um revestimento anti-corrosão. Os principais produtos produzidos são chapa galvanizada, chapa decapada e oleada e chapa laminada a frio. As principais matérias-primas da unidade fabril são as bobinas de chapa de aço e de Zn (Comunicação pessoal).

No processo de decapagem dessas chapas são utilizadas soluções de ácido clorídrico a diferentes concentrações que levam à produção de óxidos de ferro. No processo de galvanização é utilizada uma camada de Zn na superfície da chapa, através da imersão numa cuba com Zn a 465 °C. Após o processo de galvanização as chapas são submetidas a uma cromatagem para prevenir a formação de ferrugem branca.

A contaminação resultante desta actividade industrial provém essencialmente da sucata armazenada, que pode estar em contacto com o solo, e dos produtos químicos utilizados no processo de fabrico que vão desde a utilização de metais a soluções de ácido.

Todos os dados analisados neste trabalho, relativos às concentrações de metais pesados existentes no solo da dita unidade fabril, foram fornecidos pela Responsável do Departamento de Qualidade, Ambiente e Segurança da mesma.

Os dados fornecidos correspondem a dois momentos de avaliação da contaminação nos terrenos desta zona industrial, o primeiro em 1997 e o segundo em 2007. Em ambas as situações foram avaliadas as concentrações de possíveis contaminantes orgânicos e inorgânicos nos solos e nas águas subterrâneas. Para a elaboração do presente estudo, optou-se por analisar o conjunto dos poluentes inorgânicos (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Ni, Zn) nos solos, do levantamento mais recente – 2007. Com estes dados procedeu-se à análise da distribuição dos elementos químicos à superfície e em profundidade, sendo posteriormente feita a comparação destes resultados com alguns elementos dos dados mais

antigos (1997) com o objectivo de avaliar a evolução da contaminação dos solos da unidade fabril, entre 1997 e 2007.

8.1. Planeamento da Amostragem

Todo o planeamento relativo ao número de amostras de solo a recolher, parâmetros químicos a analisar e locais da recolha das amostras, ou seja todo o planeamento da amostragem, foi realizado pela unidade fabril. Esse planeamento foi concebido em função de verificações no local e de sugestões da equipa técnica em concordância com o Departamento de Qualidade, Ambiente e Segurança da unidade fabril.

8.1.1. Locais de Amostragem e Codificação das Amostras

Foram recolhidas amostras de solo superficial (com profundidades médias entre 0,60 e 0,65 metros) e amostras de solo profundo com três níveis de profundidade diferentes (amostras com profundidades médias entre 1,45 e 1,51 m; amostras com profundidades médias entre 2,18 e 2,46 m; e por último amostras na zona imediatamente acima do nível freático a profundidades médias entre 7,57 e 7,73 m). Relativamente à codificação das amostras de solo recolhidas, estas foram codificadas tendo em conta a profundidade de recolha das mesmas.

Assim sendo, no estudo todas as amostras recolhidas foram codificadas de acordo com o seguinte critério:

- **ASSx** – Amostras de Solo Superficial no ponto x com uma profundidade média entre 0,60 e 0,65 m;
- **ASP** – Amostras de Solo Profundo:
 - **ASPxA** – Amostras de Solo Profundo do nível superior no ponto x com uma profundidade média entre 1,45 a 1,51 m;
 - **ASPxB** – Amostras de Solo Profundo do nível intermédio no ponto x com uma profundidade média entre 2,18 a 2,46 m;
 - **ASPxC** – Amostras de Solo Profundo do nível inferior no ponto x com uma profundidade média entre 7,57 a 7,73 m (imediatamente acima do nível freático).

É importante referir que as amostras superficiais (ASSx) analisadas neste trabalho são “falsas amostras superficiais”, uma vez que foram todas recolhidas sem exceção abaixo de 0,50 metros de profundidade de solo. De acordo com Brus *et.al.* (2009), no estudo

realizado em 2009 com o objetivo de determinar e estimar a frequência cumulativa dos valores de fundo para 252 substâncias químicas existentes na legislação holandesa (país com legislação bastante avançada sobre a contaminação de solos), estimou-se a distribuição da frequência cumulativa para as concentrações dos elementos em solos superficiais (de 0 a 10cm de profundidade) e solos profundos (de 50 a 100cm de profundidade), sendo que os resultados obtidos nas amostras de solo profundo são aqueles que mais se aproximam das concentrações correspondentes aos valores de fundo. Segundo este estudo as amostras de solo superficial, são assim, aquelas correspondentes entre os 0 a 10cm de profundidade, em que a partir dos 50cm de profundidade, o solo já é considerado profundo.

As Figuras 17 a 20 ilustram a localização e referência:

- das amostras superficiais (Fig. 17);
- das amostras profundas do nível superior (Fig. 18);
- das amostras profundas do nível intermédio (Fig. 19);
- das amostras profundas do nível inferior (Fig. 20).

A Figura 21 ilustra a localização e referência de todas as amostragem, e a Figura 22 ilustra a localização da amostragem comparativamente às instalações industriais.

Os Anexos 1 e 2 descrevem a localização dos pontos de amostragem superficial e em profundidade, respectivamente.

Foram recolhidas 34 amostras de solo superficial (Fig. 17) e 25 amostras de solo profundo (Fig. 18, 19 e 20). Das 25 amostras de solo profundo recolheram-se:

- 10 amostras de solo profundo do nível superior (com a codificação ASP1A, ASP2A, ASP3A, ASP4A, ASP5A, ASP6A, ASP7A, ASP8A, ASP9A e ASP10A) (Fig. 5);
- 10 amostras de solo profundo do nível intermédio (com a codificação ASP1B, ASP2B, ASP3B, ASP4B, ASP5B, ASP6B, ASP7B, ASP8B, ASP9B e ASP10B) (Fig. 6);
- 5 amostras de solo profundo do nível inferior, na zona imediatamente acima do nível freático (com a codificação ASP3C, ASP4C, ASP5C, ASP6C e ASP7C) (Fig. 7).

8.1.2. Definição do Tipo de Amostras

Para os solos superficiais realizaram-se análises sobre amostras individuais em vez de análises sobre amostras compostas. Esta opção prendeu-se com o facto de as amostras terem sido prioritariamente recolhidas nas manchas contaminadas e, por outro lado, a

análise de amostras isoladas permitir obter um valor de contaminação real da área amostrada, não sendo sujeita a qualquer tipo de diluição resultante de uma amostra composta.

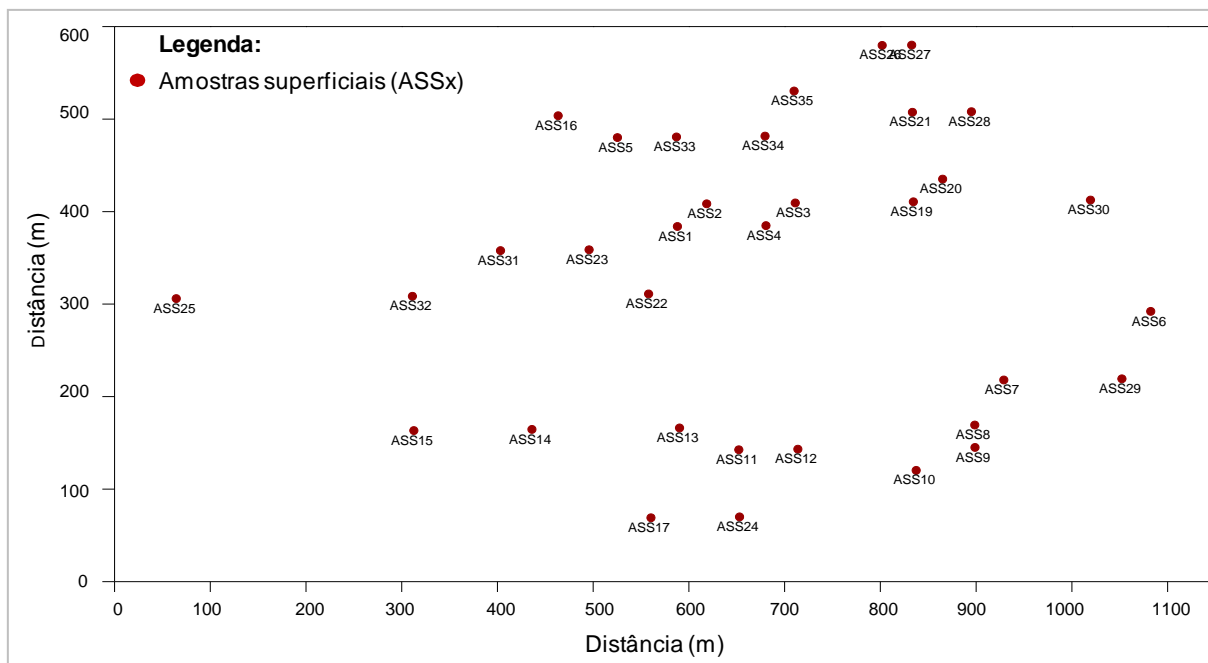


Figura 17 – Localização das amostras superficiais (profundidade > 0,60m) referenciadas como ASSx (em que ASS significa Amostra de Solo Superficial e x é o número que identifica a amostra individual).

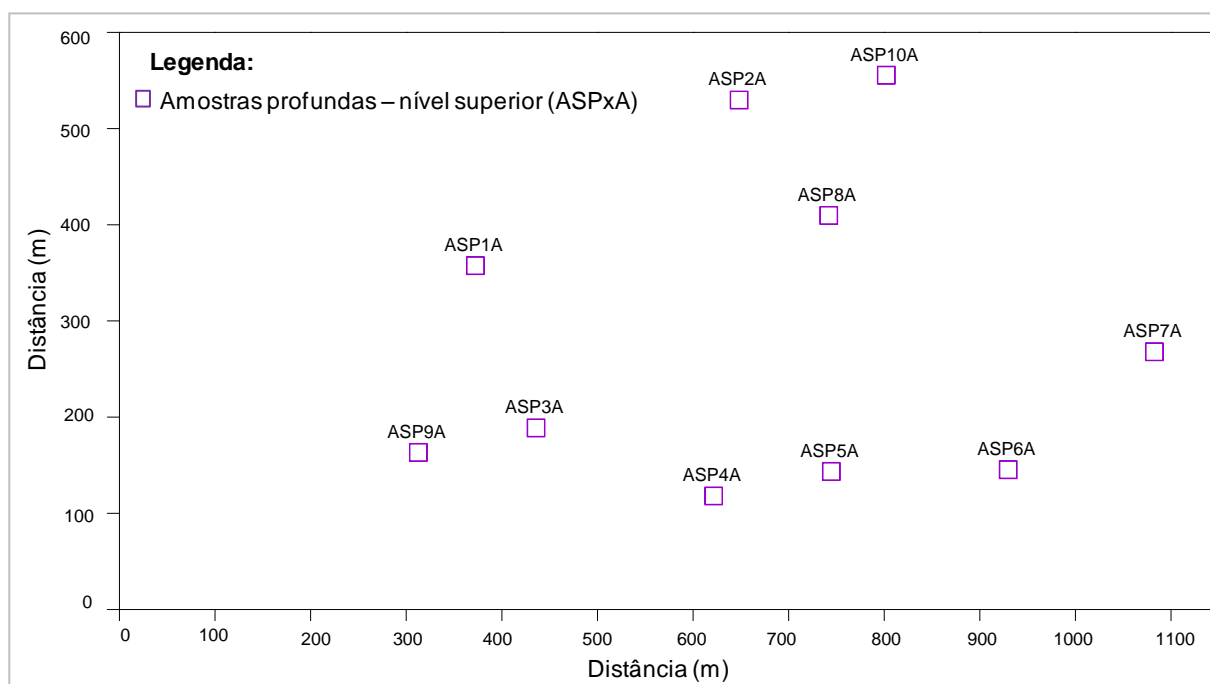


Figura 18 – Localização das amostras profundas do nível superior (profundidade > 1,45m) referenciadas como ASPxA (em que ASP significa Amostra de Solo Profundo, x é o número que identifica a amostra individual e A corresponde ao nível superior).

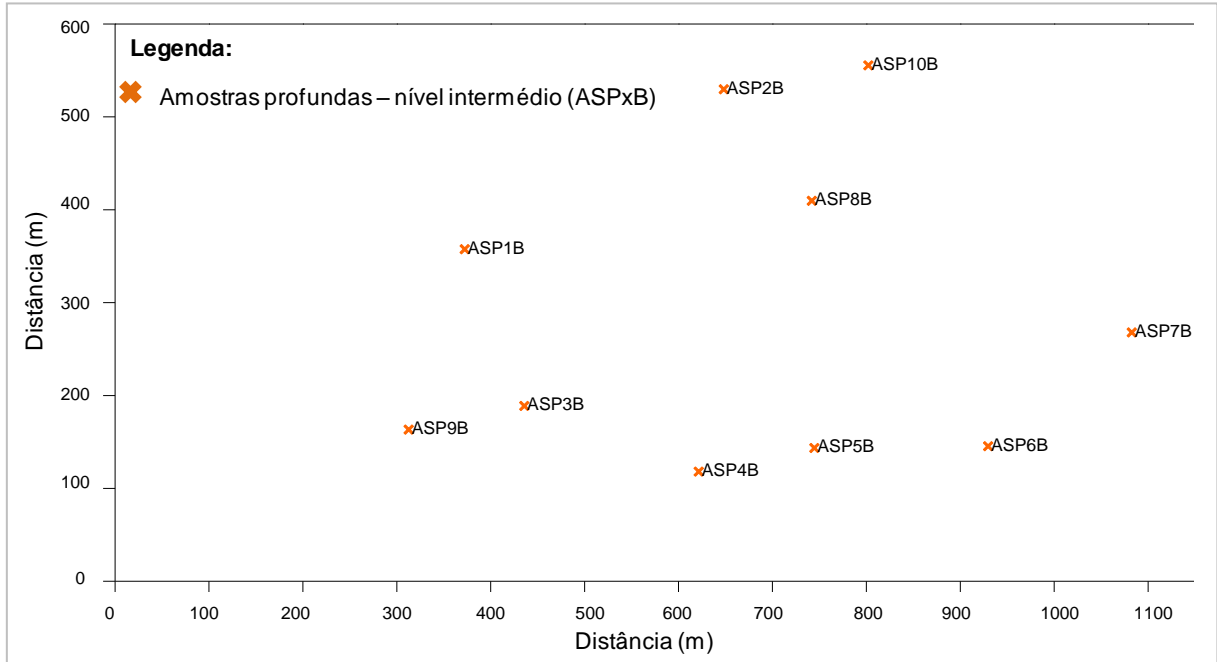


Figura 19 – Localização das amostras profundas do nível intermédio (profundidade > 2,18m), referenciadas como ASPxB (em que ASP significa Amostra de Solo Profundo, x é o número que identifica a amostra individual e B corresponde ao nível intermédio).

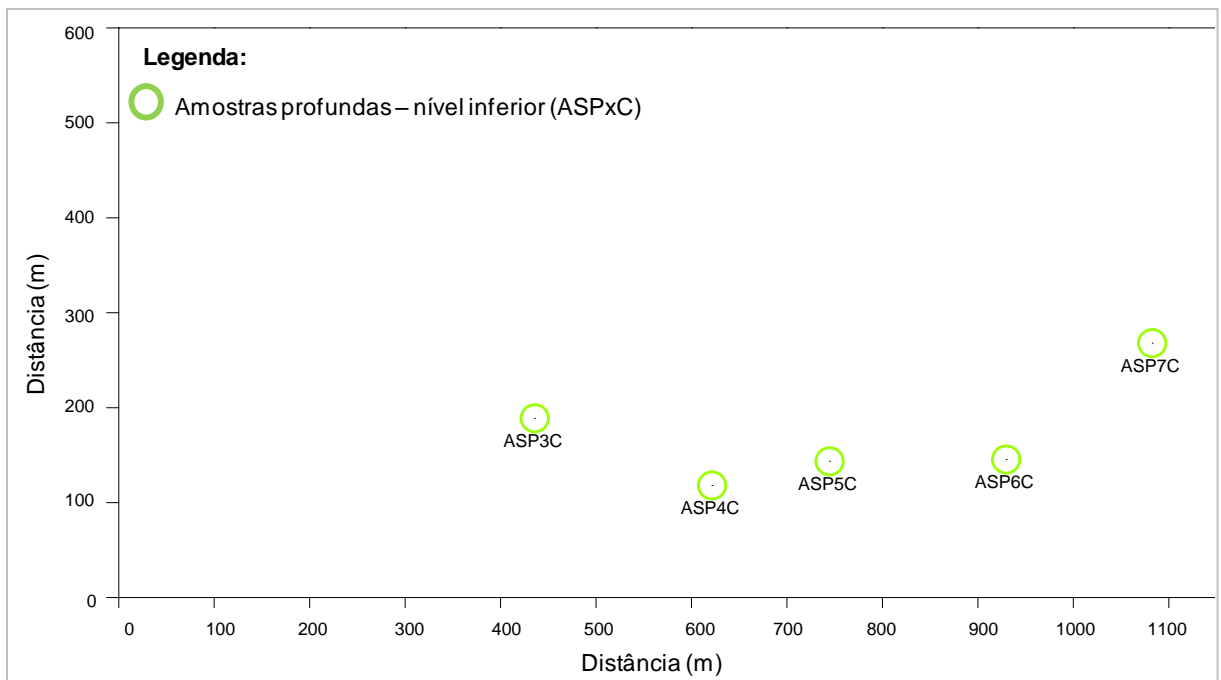


Figura 20 – Localização das amostras profundas do nível inferior (profundidade > 7,57m), referenciadas como ASPxC (em que ASP significa Amostra de Solo Profundo, x é o número que identifica a amostra individual e C corresponde ao nível superior).

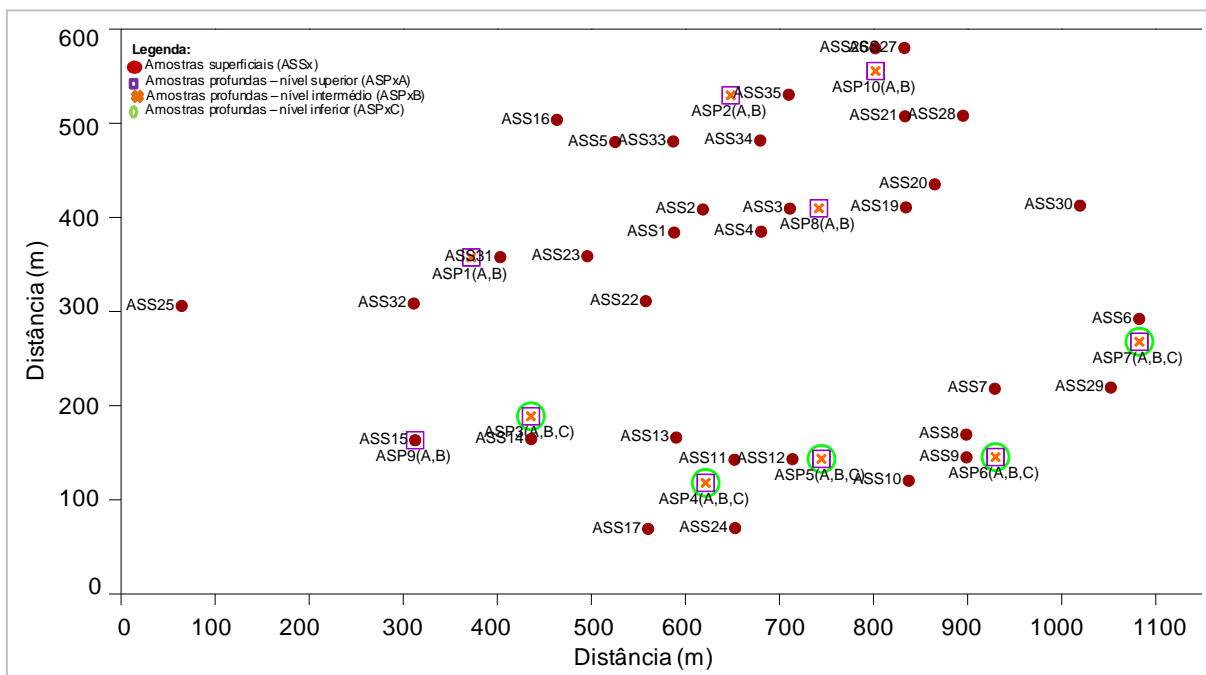


Figura 21 – Localização e referenciação de toda a amostragem (superficial e em profundidade).

8.1.3. Recolha das Amostras Superficiais

Tendo em conta o facto dos solos a amostrar corresponderem, na sua maioria, a solos arenosos, utilizou-se o trado manual para a recolha das amostras superficiais, após decapagem manual da camada superficial do solo. Em todos os pontos de amostragem o material recolhido a jusante da amostra foi avaliado *in situ* para determinar as características físicas do mesmo (profundidade, formação geológica, tipo de rocha, tipo de solo, textura e cor). Essas características foram reportadas nas respectivas Fichas de Avaliação de Contaminação do Solo, apresentando-se um resumo dos aspectos mais importantes no Anexo 3.

Sempre que se verificou a existência de resistência na penetração do trado (nomeadamente nos locais que apresentavam uma camada superficial de escória), essa camada foi removida recorrendo a caroteadora mecânica. No processo de utilização da caroteadora não houve qualquer injeção de água de modo a prevenir qualquer lixiviação de contaminantes presentes na amostra.

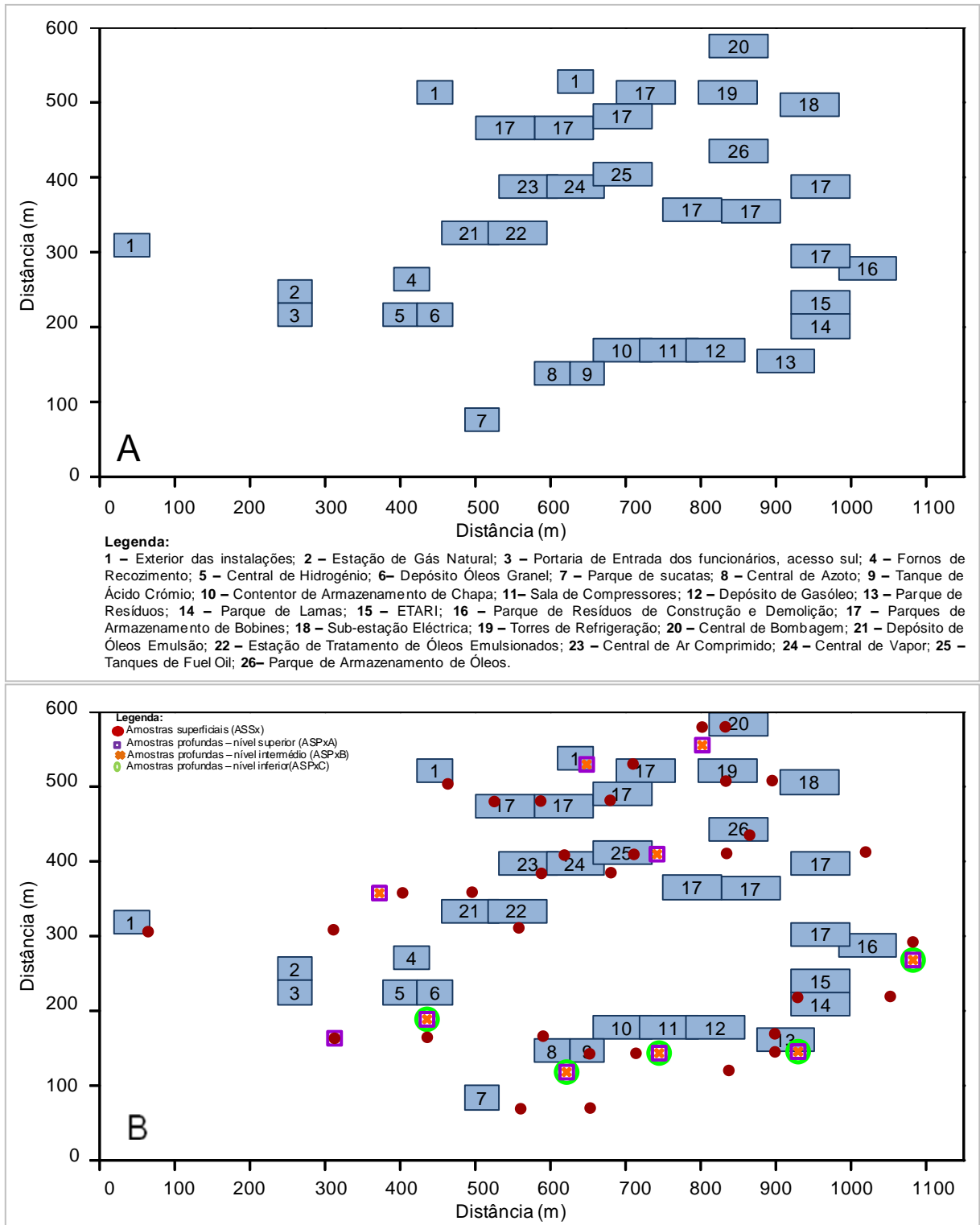


Figura 22 – Localização da amostragem comparativamente às instalações industriais. **A** – Representação ilustrativa das zonas/actividades da unidade fabril em estudo; **B** – Localização de toda a amostragem relativamente às zonas/actividades da unidade fabril em estudo.

8.1.4. Recolha das Amostras Profundas

Todo o processo de recolha das amostras de solo em profundidade foi realizado através de um trado mecânico recorrendo a uma sonda mecânica *Mobile Drill*, tendo o diâmetro exterior e interior do furo 200mm e 80mm, respectivamente. Todo o material recolhido foi avaliado *in situ* para determinação das características físicas (profundidade, formação geológica, tipo de rocha, tipo de solo, textura e cor), sendo as mesmas reportadas na respectiva Ficha de Avaliação de Contaminação do Solo, apresentando-se um resumo dos aspectos mais importantes no Anexo 4.

8.1.5. Acondicionamento e Expedição das Amostras

Todas as amostras foram acondicionadas em embalagens específicas do laboratório e posteriormente colocadas em frigorífico a 4°C. O envio destas amostras para o laboratório foi realizado em caixa térmica devidamente isolada e refrigerada para garantir a manutenção desta temperatura durante todo o processo de transporte. O transporte foi assegurado em 24 horas por uma empresa transportadora.

Para a amostragem de solos, superficiais e em profundidade, foram utilizados frascos, completamente cheios, com uma capacidade de 260ml cada.

8.2. Trabalhos de campo

Para cada amostra recolhida foi realizada uma ficha designada “Ficha de Avaliação de Contaminação do Solo” são apresentadas todas as características relevantes da envolvente e do processo de amostragem.

A “Ficha de Avaliação de Contaminação do Solo” contemplou os seguintes itens:

- Avaliação Preliminar do Local – Origem da contaminação, Tipo de utilização do local, Características especiais do local;
- Número de amostra;
- Data, Hora de início e de fim da colheita;
- Código laboratório;
- Altura da boca do furo;
- Equipamento utilizado;
- Diâmetro do furo;
- Tipo de amostra (integral/remexida);

- Profundidade de recolha da amostra;
- Características da amostra – Tipo de solo, Grupo do solo, Tipo de Rocha (descrição), Características da Amostragem (espessura das camadas), Formação geológica (horizontes), Cor, Odor, Mistura, Densidade, Textura;
- Descrição do Local – Clima, Condições climatéricas, Relevo, Paisagem, Declive, Vegetação, Fontes de contaminação, Existência de infraestruturas no subsolo, Profundidades.

Algumas dessas características nas amostras superficiais são apresentadas no Anexo 3 e nas amostras profundas são apresentadas no Anexo 4.

8.3. Laboratório de Realização dos Ensaios

As amostras de solo foram enviadas para o laboratório holandês *Analytico Milieu BV* pertencente ao Grupo *Eurofins*, localizado em Barneveld, especializado na realização de ensaios e análises ao meio ambiente.

O laboratório *Analytico Milieu BV* efetua ensaios usando alta tecnologia, oferecendo um vasto leque de testes analíticos ambientais em amostras de solo, ar, águas subterrâneas, águas residuais, materiais de construção e resíduos. Esses ensaios analíticos abrangem vários parâmetros desde metais pesados, compostos orgânicos voláteis, pesticidas, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, entre outros, utilizando técnicas como o ICP-AES – *Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy*, ICP-MS – *Inductively coupled plasma mass spectrometry*, HPLC – *High-performance liquid chromatography*, LC-MS – *Liquid chromatography-mass spectrometry* e GC/MS – *Gas chromatography-mass spectrometry* (Eurofins, 2013).

Todos os ensaios realizados nesse laboratório são acreditados pela RvA – Dutch Accreditation Council, Conselho Holandês de Acreditação, que opera como organismo acreditador, concedendo acreditação a laboratórios, sempre que estes demonstrem competência técnica, apresentem resultados válidos e funcionem de acordo com um sistema de gestão. A acreditação tem por base a avaliação do cumprimento dos requisitos estipulados na norma NEN-EN-ISO/IEC 17205:2005 (Eurofins, 2013).

8.3.1. Parâmetros Analisados

Os parâmetros a analisar em cada amostra foram definidos pela unidade fabril em questão e pela equipa técnica responsável pelo estudo. Tendo em conta que este trabalho

apenas se foca nos resultados obtidos para alguns elementos químicos, outros parâmetros analisados, nomeadamente hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e compostos orgânicos halogenados, no solo e nas águas subterrâneas, não serão alvo de análise neste trabalho. Serão utilizados apenas os resultados obtidos de hidrocarbonetos totais para realizar equações de correlação para com os metais pesados. Todas as amostras de solo (superficial e profundo) foram alvo da análise quantitativa a elementos químicos no que toca ao As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn.

8.3.2. Métodos e Técnicas de Análise Utilizadas

Os resultados analíticos (na amostra total de solo) de As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn discutidos neste trabalho foram obtidos utilizando o método ICP-AES, *Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy*.

O método de espectrometria de emissão com plasma indutivo tem subjacente o processo de excitação de átomos ou iões livres no estado gasoso e a consequente emissão de radiação eletromagnética, ocasionada pelo retorno das espécies excitadas ao seu estado de mais baixa energia, o estado fundamental (Alloway, 1995a).

O fenómeno de excitação ocorre por mudanças dos níveis de energia dos eletrões periféricos, facto que determina a conversão prévia de uma amostra líquida ou sólida em vapor atómico: a atomização da amostra.

A amostra é introduzida no plasma sob a forma de aerossol. O aerossol é transportado para a zona aquecida, onde é rapidamente submetido à remoção do solvente da amostra líquida, à volatilização para níveis moleculares e à dissociação em átomos, dos quais alguns são ionizados. O vapor atómico resultante do processo de atomização de uma amostra é fundamentalmente constituído por átomos gasosos no estado fundamental de energia (Alloway, 1995a).

Simultaneamente, uma fração desses átomos é excitada ou ionizada, produzindo-se uma mistura gasosa de átomos e iões em vários estados de energia. A emissão produzida pelo regresso dos átomos e iões excitados que voltam ao estado fundamental é medida na cauda do plasma usando um espectrómetro óptico.

A fonte de energia que assegura a passagem das amostras líquidas ao estado de vapor atómico é o plasma, sendo este por definição um volume luminoso de um gás raro parcialmente ionizado, facto que lhe confere propriedades de condutor da corrente eléctrica. O plasma utilizado é de árgon, sendo a condução de corrente eléctrica assegurada pelos iões positivos de árgon e pelos eletrões libertados no decorrer da ionização. O plasma é um estado da matéria que pode atingir temperaturas de 10000 K (Alloway, 1995a).

O plasma do tipo indutivo é gerado por uma fonte de radiofrequência que cria campos eletromagnéticos, onde o argon flui, induzidos numa espiral de cobre, montada em torno do topo da tocha de quartzo (Alloway, 1995a).

Apesar de ser um método bastante utilizado, o método de espectrometria de emissão com plasma indutivo apresenta algumas vantagens e desvantagens no seu uso. Algumas das vantagens prendem-se com o facto de existirem várias linhas espectrais intensas para quase todos os elementos; existirem baixos limites de deteção devido a razões pico/fundo geralmente favoráveis; devido às interferências de matriz geralmente fracas para soluções diluídas; permitirem a análise de elementos maiores e vestigiais a partir da mesma solução de amostra; e permitirem, também, uma boa repetibilidade para todos os elementos e análises rápidas multi-elementares (Alloway, 1995a).

Alguns dos problemas que este método apresenta são as interferências espectrais; interferências físicas causadas por variações de viscosidade e de tensão superficial; interferências químicas causadas por formação de compostos moleculares, efeitos de ionização e efeitos termoquímicos associados à vaporização e atomização da amostra no plasma; e limites de deteção elevados para algumas aplicações (Alloway, 1995a).

8.4. Resultados e Discussão

Será feita a discussão dos resultados obtidos para cada elemento químico analisado. Nos Anexos 5 e 6, podem encontrar-se os resultados analíticos utilizados relativos a 2007:

- Anexo 5 – das amostras de solo superficial (profundidade média de 0,60m a 0,65m);
- Anexo 6 – das amostras de solo profundo: nível superior (profundidade média de 1,45 a 1,51m), nível intermédio (profundidade média de 2,18 a 2,46m) e nível inferior (profundidade média de 7,57 a 7,73m).

Para a interpretação dos resultados obtidos foram realizados gráficos e mapas com base nos softwares *Microsoft Office Excel 2007®* e *Golden Software Surfer 8®*. Na interpretação desses resultados realizaram-se dois tipos de abordagens.

A primeira abordagem implicou a realização de mapas relativos às concentrações de elementos químicos nas várias amostras de solo da unidade fabril. Realizaram-se, assim, mapas de isolinhas das concentrações de cada elemento químico obtidas nas amostras superficiais e mapas de pontos com diâmetro proporcional às concentrações de cada elemento químico nas amostras superficiais, nas amostras profundas do nível superior, nível

intermédio e do nível inferior. O objetivo desta abordagem é analisar a concentração dos elementos químicos nas zonas da unidade fabril em estudo, de modo a averiguar que zonas possuem maiores concentrações de cada metal analisado.

A segunda abordagem implicou o estudo da distribuição de cada elemento químico em profundidade, em perfil do solo, de modo a averiguar o aumento ou diminuição da concentração de cada elemento ao longo da profundidade do solo. Tendo em conta que apenas foram recolhidas cinco amostras a profundidades mais elevadas de solo (relativas às amostras profundas do nível inferior), esta segunda abordagem não é relativa a toda a unidade fabril mas sim a apenas cinco zonas da mesma. Realizaram-se, assim, gráficos representativos da distribuição do elemento químico em profundidade do solo ao longo desses cinco locais; codificados com ASP3(A,B,C); ASP4(A,B,C); ASP5(A,B,C); ASP6(A,B,C,) e ASP7(A,B,C); em que as letras A, B e C são representativas das amostras profundas do nível superior; das amostras profundas do nível intermédio e das amostras profundas do nível inferior, respectivamente. Utilizaram-se os resultados da concentração de cada elemento químico obtida nas amostras superficiais mais próximas desses cinco locais, sendo eles os locais referenciados com ASS14, ASS13, ASS11, ASS17, ASS24, ASS12, ASS8, ASS9, ASS6; com o objetivo de analisar a distribuição de cada metal pesado, desde o resultado obtido mais próximo da superfície até ao resultado obtido à maior profundidade.

8.4.1. Arsénio

Relativamente às concentrações de As obtidas nas amostras superficiais; a maior parte dos locais da unidade fabril apresenta valores inferiores a 10mg/kg. Apenas a zona próxima do Parque de Resíduos (Zona 13) e do Depósito de Gasóleo (Zona 12) apresenta uma concentração de As de 14mg/kg.

É de realçar que as amostras superficiais dizem respeito a uma camada de solo abaixo dos 50cm, não representando, assim, a camada mais superficial que é aquela que se encontra em contacto com os resíduos e será provavelmente a mais contaminada. Isto pode significar que na zona efetivamente mais superficial do solo (entre os 0 a 50cm) podem existir concentrações mais elevadas de As.

Também os resultados das concentrações de As obtidos nas amostras de solo em profundidade indicam a presença de concentrações deste elemento inferiores a 10mg/kg.

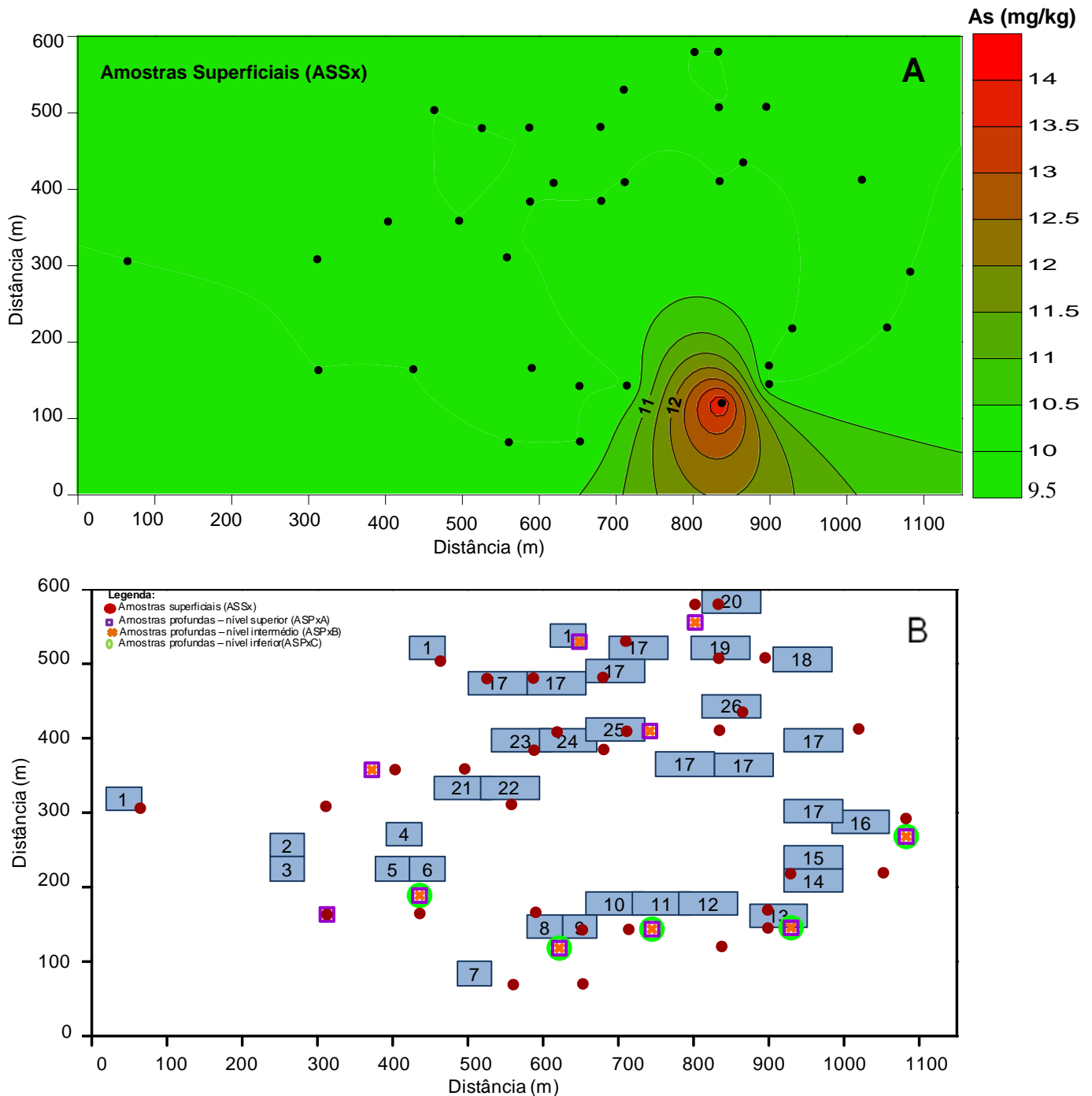


Figura 23 – Comparação da concentração de arsénio (em mg/kg) nas várias amostragens realizadas a diferentes profundidades.

- A – Representação em mapa de isolinhas da concentração de As nas amostras superficiais (ASSx).
- B – Localização de toda a amostragem relativamente às zonas/atividades da unidade fabril em estudo (ver legenda da Fig. 9 A).
- C – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de As nas amostras superficiais (ASSx).
- D – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de As nas amostras profundas do nível superior (ASPxA).
- E – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de As nas amostras profundas do nível intermédio (ASPxB).
- F – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de As nas amostras profundas do nível inferior (ASPxC).

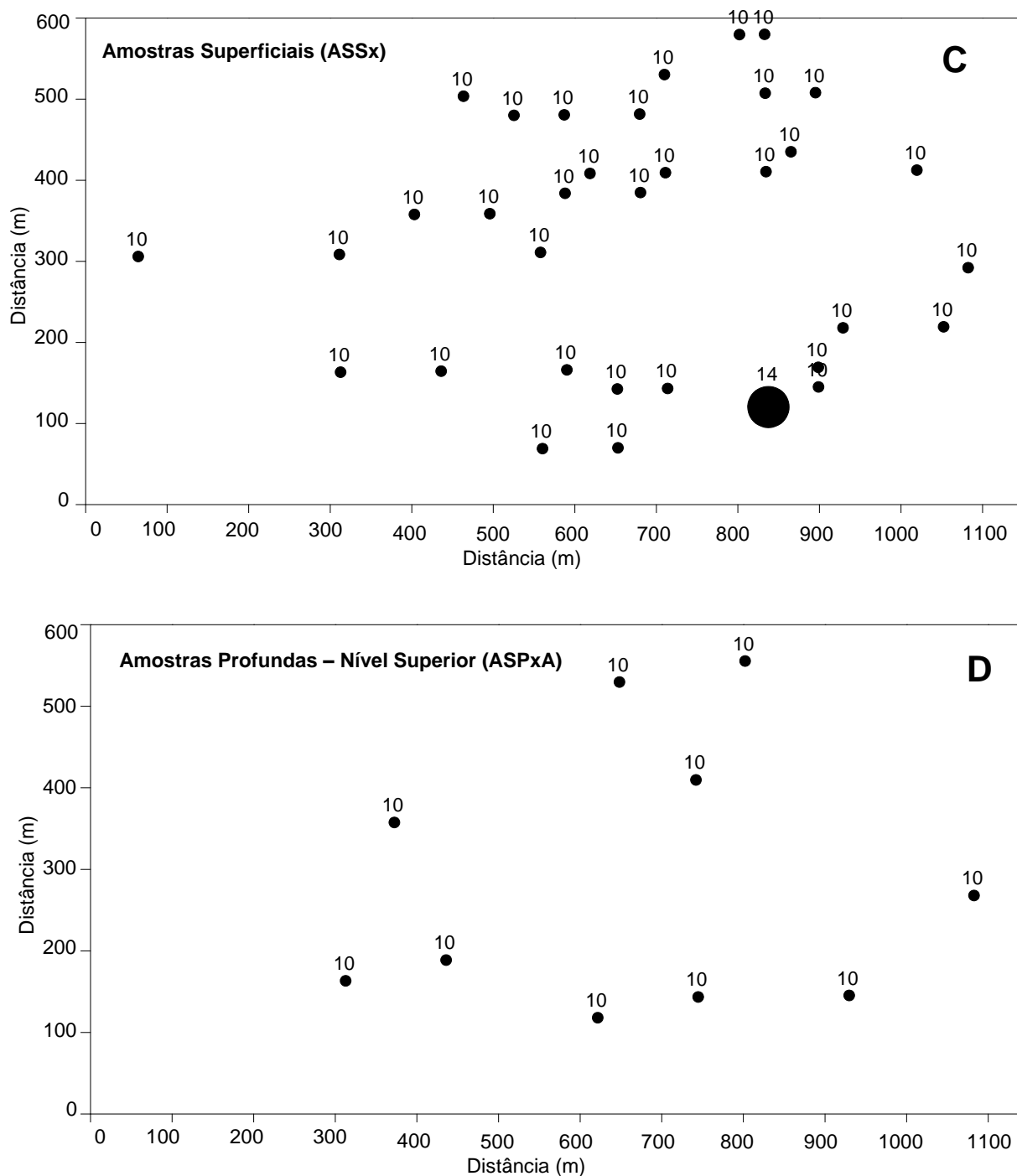


Figura 23 (Continuação) – Comparação da concentração de arsénio (em mg/kg) nas várias amostragens realizadas a diferentes profundidades.

- A – Representação em mapa de isolinhas da concentração de As nas amostras superficiais (ASSx).
- B – Localização de toda a amostragem relativamente às zonas/actividades da unidade fabril em estudo (ver legenda da Fig. 9 A).
- C – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de As nas amostras superficiais (ASSx).
- D – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de As nas amostras profundas do nível superior (ASPxA).
- E – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de As nas amostras profundas do nível intermédio (ASPxB).
- F – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de As nas amostras profundas do nível inferior (ASPxC).

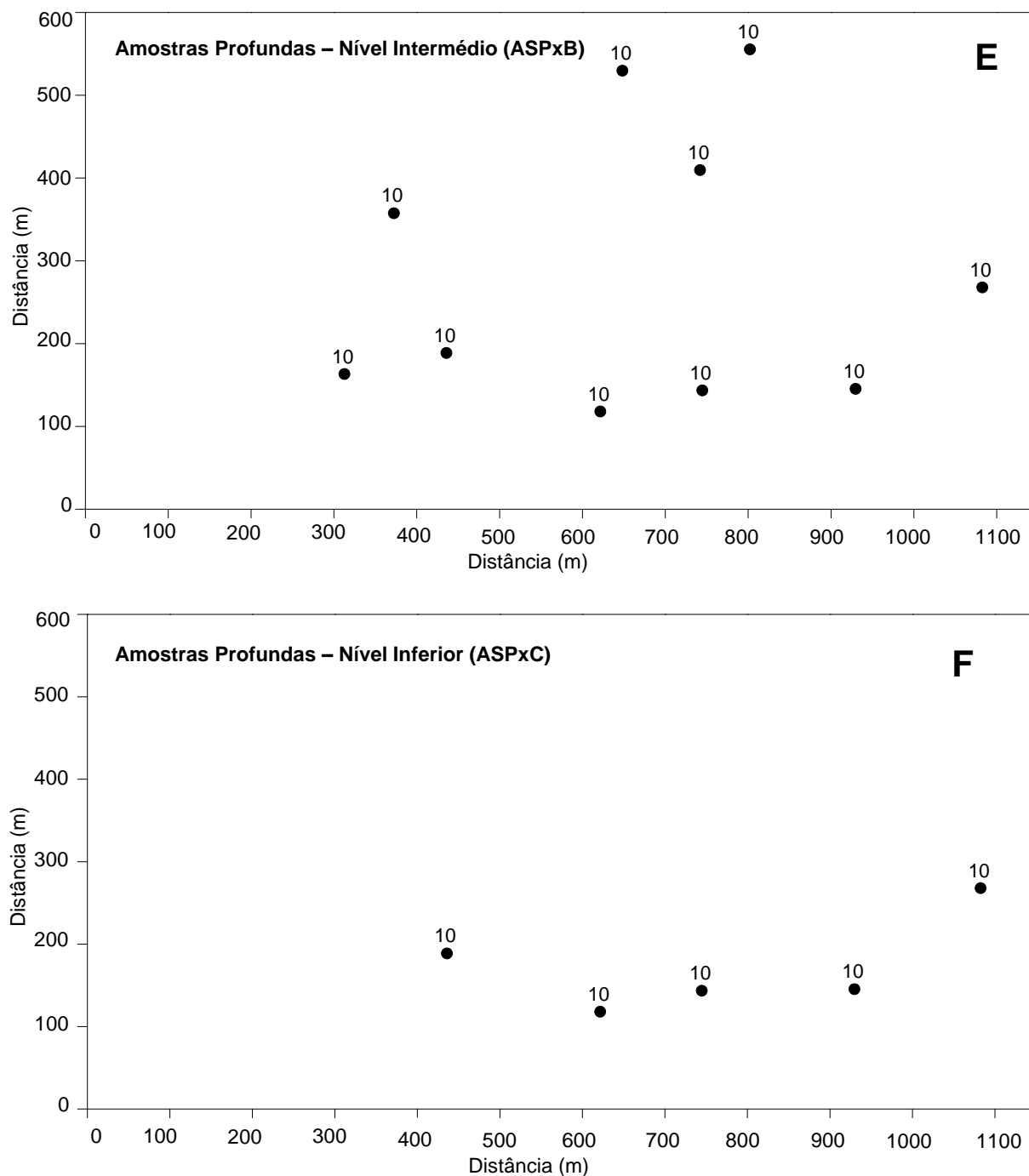


Figura 23 (Continuação) – Comparação da concentração de arsénio (em mg/kg) nas várias amostragens realizadas a diferentes profundidades.

- A** – Representação em mapa de isolinhas da concentração de As nas amostras superficiais (ASSx).
- B** – Localização de toda a amostragem relativamente às zonas/actividades da unidade fabril em estudo (ver legenda da Fig. 9 A).
- C** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de As nas amostras superficiais (ASSx).
- D** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de As nas amostras profundas do nível superior (ASPxA).
- E** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de As nas amostras profundas do nível intermédio (ASPxB).
- F** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de As nas amostras profundas do nível inferior (ASPxC).

8.4.2. Cádmio

Relativamente às concentrações de Cd obtidas nas amostras superficiais, grande parte dos locais da unidade fabril apresentam concentrações inferiores a 0,4mg/kg. Apenas existem duas zonas da unidade fabril que apresentam concentrações mais elevadas de Cd. A zona sul próxima da entrada da unidade fabril (Zona 3) apresenta uma concentração de cádmio de 0,71mg/kg e a zona do Parque de Armazenamento de Óleos (Zona 26) próxima da zona de parques de Armazenamento de Bobines (Zona 17), apresenta uma concentração de 1mg/kg.

É de realçar que as amostras superficiais dizem respeito a uma camada de solo abaixo dos 50cm, não representando, assim, a camada mais superficial que é aquela que se encontra em contacto com os resíduos e será provavelmente a mais contaminada. Isto pode significar que na zona efetivamente mais superficial do solo (entre os 0 a 50cm) podem existir concentrações mais elevadas de Cd.

Também os resultados das concentrações de Cd obtidos nas amostras de solo profundo indicam a presença de uma concentração inferior a 0,4mg/kg deste metal.

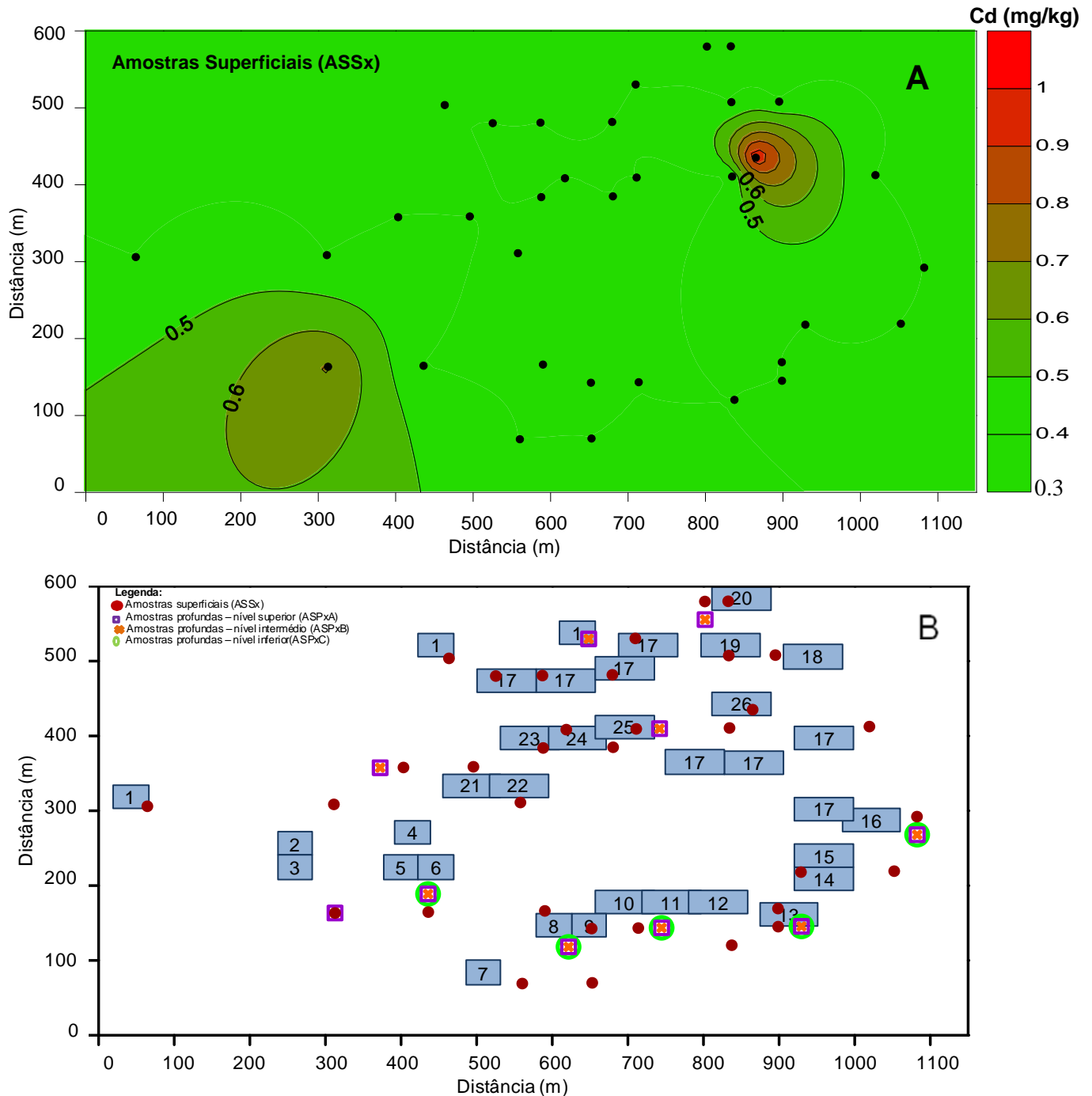


Figura 24 – Comparação da concentração de cádmio (em mg/kg) nas várias amostragens realizadas a diferentes profundidades.

- A** – Representação em mapa de isolinhas da concentração de Cd nas amostras superficiais (ASSx).
- B** – Localização de toda a amostragem relativamente às zonas/atividades da unidade fabril em estudo (ver legenda da Fig. 9 A).
- C** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Cd nas amostras superficiais (ASSx).
- D** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Cd nas amostras profundas do nível superior (ASPxA).
- E** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Cd nas amostras profundas do nível intermédio (ASPxB).
- F** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Cd nas amostras profundas do nível inferior (ASPxC).

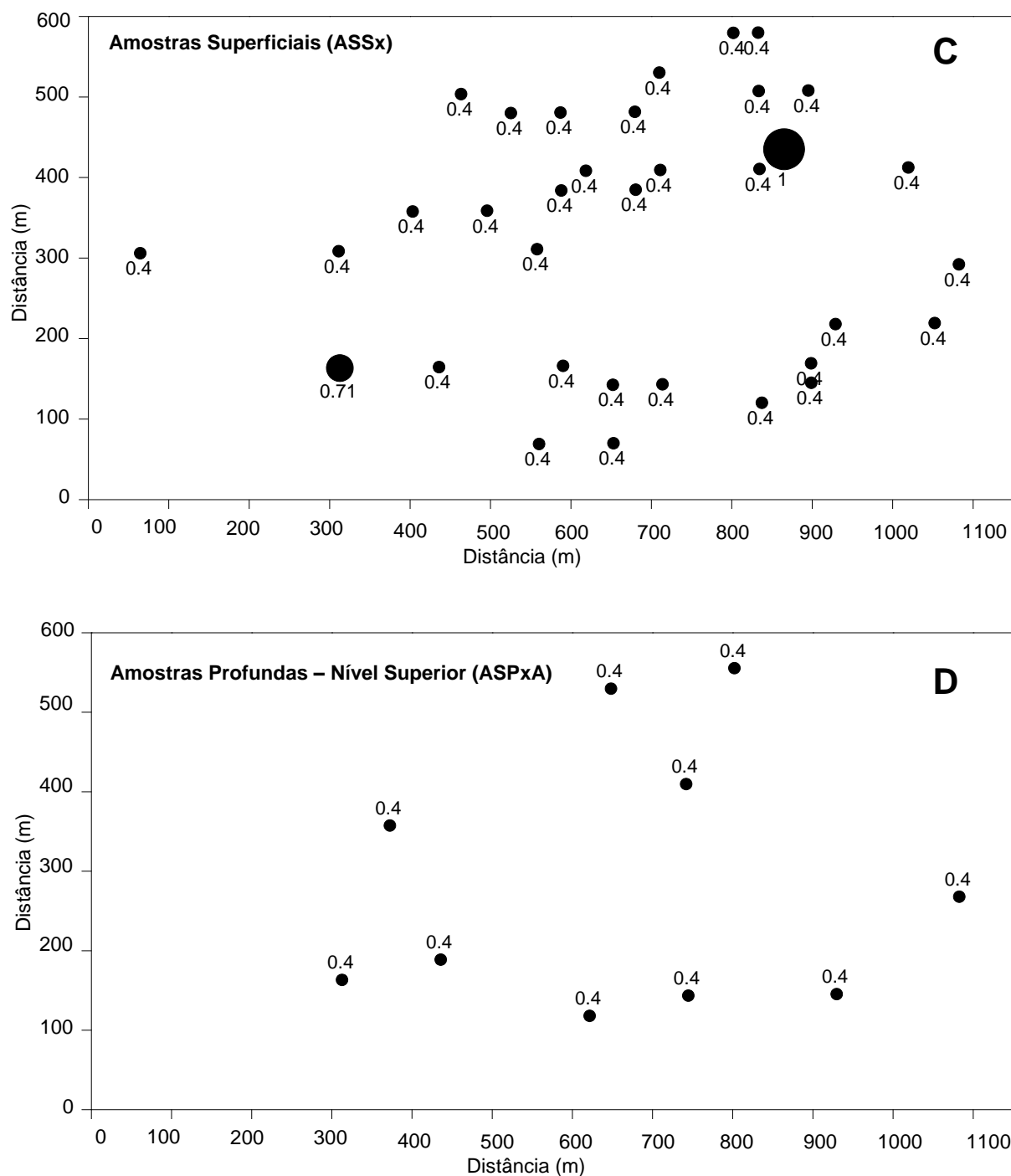


Figura 24 (Continuação) – Comparação da concentração de cádmio (em mg/kg) nas várias amostragens realizadas a diferentes profundidades.

- A** – Representação em mapa de isolinhas da concentração de Cd nas amostras superficiais (ASSx).
- B** – Localização de toda a amostragem relativamente às zonas/actividades da unidade fabril em estudo (ver legenda da Fig. 9 A).
- C** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Cd nas amostras superficiais (ASSx).
- D** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Cd nas amostras profundas do nível superior (ASPxA).
- E** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Cd nas amostras profundas do nível intermédio (ASPxB).
- F** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Cd nas amostras profundas do nível inferior (ASPxC).

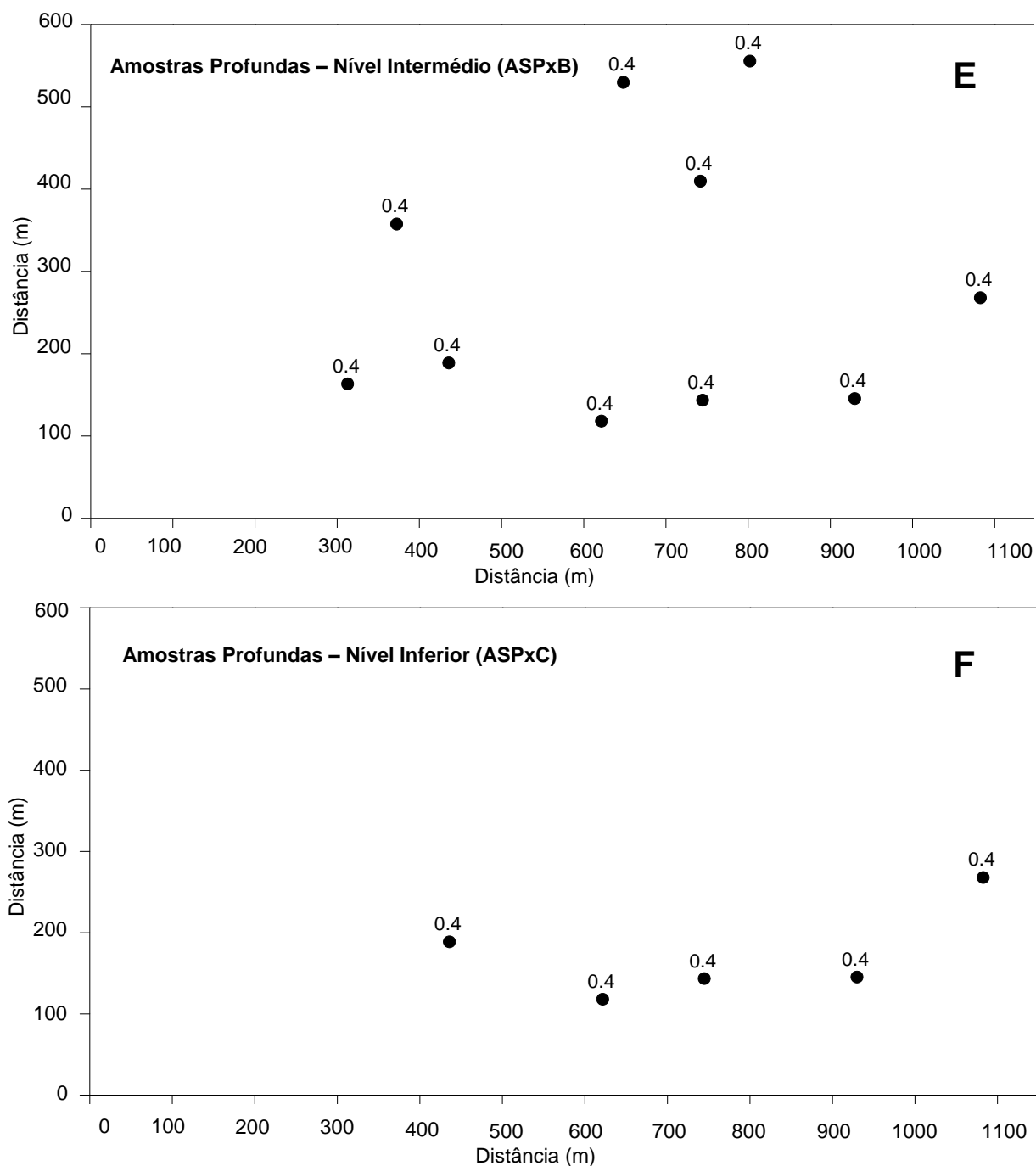


Figura 24 (Continuação) – Comparação da concentração de cádmio (em mg/kg) nas várias amostragens realizadas a diferentes profundidades.

- A** – Representação em mapa de isolinhas da concentração de cádmio nas amostras superficiais (ASSx).
- B** – Localização de toda a amostragem relativamente às zonas/actividades da unidade fabril em estudo (ver legenda da Fig. 9 A).
- C** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Cd nas amostras superficiais (ASSx).
- D** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Cd nas amostras profundas do nível superior (ASPxA).
- E** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Cd nas amostras profundas do nível intermédio (ASPxB).
- F** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Cd nas amostras profundas do nível inferior (ASPxC).

8.4.3. Chumbo

Relativamente às concentrações de Pb, obtidas nas amostras de solo superficial, a maior parte dos locais da unidade fabril apresenta concentrações inferiores a 10mg/kg. Contudo, existem algumas zonas da unidade fabril que apresentam concentrações superiores, nomeadamente a sul da portaria de entrada dos funcionários (Zona 3) e Estação de gás natural (Zona 2), a sul do Depósito de gasóleo (Zona 12) e do Parque de resíduos (Zona 13), a zona das Torres de refrigeração (Zona 19) e a zona de um dos Parques de armazenamento de bobines (Zona 17).

Os solos superficiais da zona sul do Parque de resíduos (Zona 13) e a sul do Depósito de gasóleo (Zona 12) apresentam uma concentração de Pb variável entre 61mg/kg e 68mg/kg, a zona das Torres de refrigeração (Zona 19) apresenta uma concentração de Pb de 23mg/kg, e a zona de um dos Parques de armazenamento de bobines (Zona 17) apresenta uma concentração de Pb de 22mg/kg.

Os solos superficiais a sul da portaria de entrada dos funcionários (Zona 3) e Estação de gás natural (Zona 2) apresentam as maiores concentrações de Pb, onde se encontra uma concentração máxima deste metal de 170mg/kg.

É de realçar que as amostras superficiais dizem respeito a uma camada de solo abaixo dos 50cm, não representando, assim, a camada mais superficial que é aquela que se encontra em contacto com os resíduos e será provavelmente a mais contaminada. Isto pode significar que na zona efetivamente mais superficial do solo (entre os 0 a 50cm) podem existir concentrações mais elevadas de Pb.

Relativamente aos resultados obtidos nas amostras de solo profundo do nível superior, estes demonstram que os valores das concentrações de Pb são inferiores a 10mg/kg, havendo contudo três zonas em que os solos profundos do nível superior da unidade fabril apresentam:

- Concentrações de 90mg/kg de Pb a sul da portaria de entrada dos funcionários (Zona 3) e a sul da Central de hidrogénio (Zona 5);
- Concentrações de 12mg/kg de Pb a oeste do Parque de resíduos de construção e demolição (Zona 16);
- Concentrações de 11mg/kg de Pb no exterior da zona norte da unidade fabril (Zona 1).

Os resultados obtidos nas amostras de solo profundo do nível intermédio, apresentam valores de concentrações de Pb inferiores a 10mg/kg, havendo contudo duas zonas da unidade fabril cujos solos profundos do nível intermédio apresentam:

- Concentrações de 22 mg/kg de Pb a sul da portaria de entrada dos funcionários (Zona 3) e a sul da Central de hidrogénio (Zona 5);
- Concentrações de 21mg/kg de Pb a sul do Depósito óleos granel (Zona 6).

Os resultados obtidos nas amostras de solo profundo do nível inferior, estes demonstram que existem concentrações de Pb inferiores a 10mg/kg.

A figura 26 é relativa à distribuição da concentração de Pb em profundidade, em perfil do solo, em 5 locais da unidade fabril. É possível observar que a distribuição da concentração deste metal ao longo da profundidade do solo é irregular em alguns locais.

A sul do Depósito de óleos granel (Zona 6), zona representada pela referência ASS14/ASP3, verificam-se concentrações mais elevadas de Pb nos solos superficiais e nos solos profundos do nível intermédio, havendo uma diminuição da concentração deste metal à medida que aumenta a profundidade de solo.

Nos solos superficiais das zonas central e sul do Tanque de ácido crómico (Zona 9) (zonas representadas pelas referências ASS11 e ASS24, respectivamente), da zona oeste próxima do Parque de sucatas (Zona 7) (zona representada pela referência ASS17), e da zona da Central de azoto (Zona 8) (zona representada pela referência ASS13); e nos solos profundos a sul da Central de azoto (Zona 8) e do Tanque de ácido crómico (Zona 9) (zona representada pela referência ASP4) verifica-se a existência de concentrações deste metal inferiores a 10mg/kg.

A sul do Contentor de armazenamento de chapa (Zona 10) e da Sala de compressores (Zona 11), zona representada pela referência ASS12/ASP5; verifica-se a existência de concentrações deste metal inferiores a 10mg/kg.

Na zona do Parque de resíduos (Zona 13), zona representada pela referência ASS8/ASS9/ASP6, verifica-se a variação da concentração de Pb nos solos superficiais entre valores inferiores a 10mg/kg e 61mg/kg, havendo contudo uma diminuição dessa concentração nos solos profundos, onde se encontram valores de concentrações inferiores a 10mg/kg.

Na zona oeste do Parque de resíduos de construção e demolição (Zona 16), zona representada pela referência ASS6/ASP7, verifica-se um aumento pouco significativo da concentração de Pb nos solos profundos do nível superior, havendo uma diminuição da concentração deste metal à medida que aumenta a profundidade de solo.

Deste modo, pode-se concluir que dos locais analisados, é na zona do Parque de resíduos (Zona 13) da unidade fabril que se encontram maiores concentrações de Pb nos solos superficiais. Também se encontram concentrações mais elevadas de Pb nos solos profundos do nível intermédio a sul do Depósito de óleos granel (Zona 6).

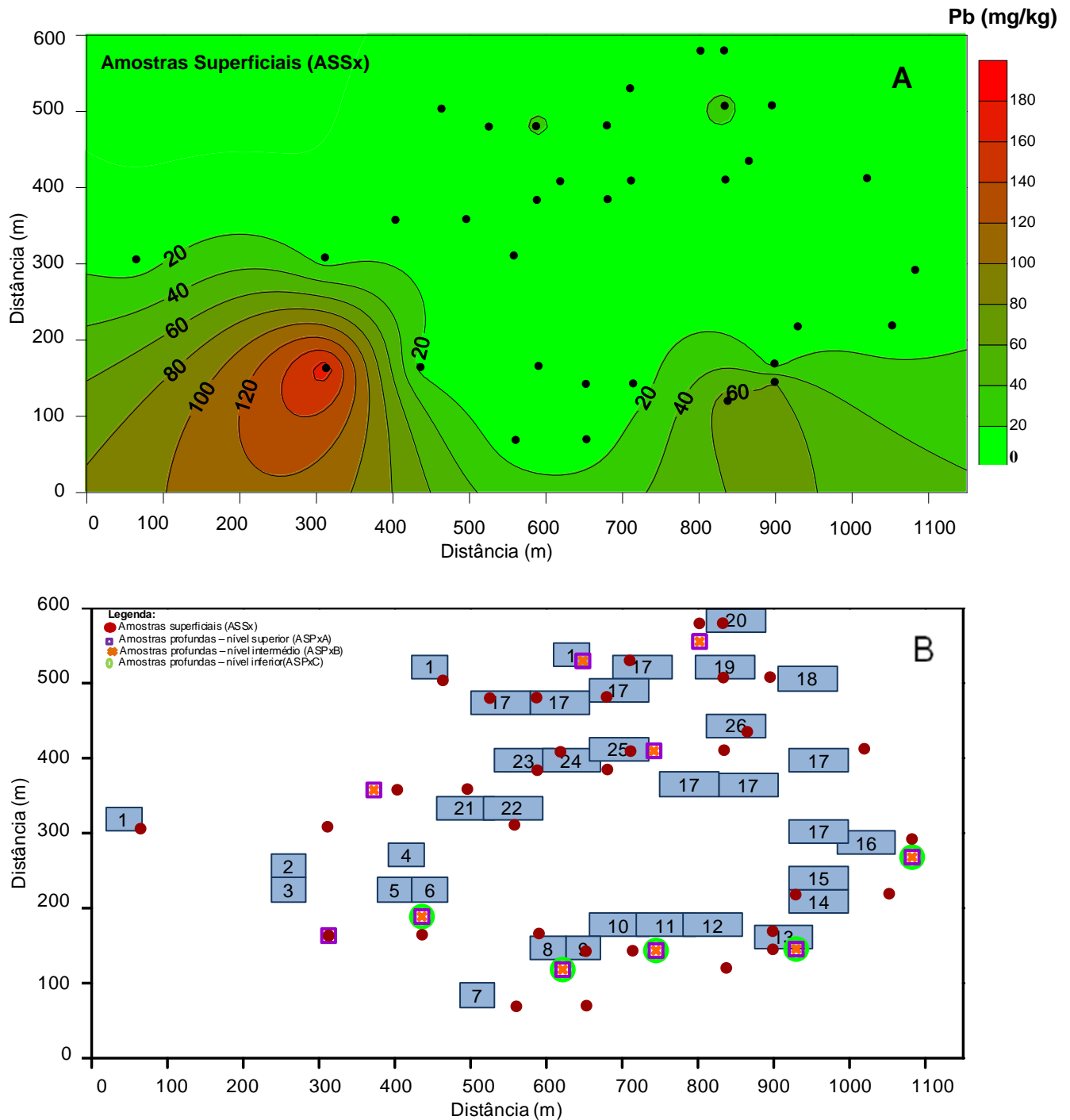


Figura 25 – Comparação da concentração de chumbo (em mg/kg) nas várias amostragens realizadas a diferentes profundidades.

- A** – Representação em mapa de isolinhas da concentração de Pb nas amostras superficiais (ASSx).
- B** – Localização de toda a amostragem relativamente às zonas/actividades da unidade fabril em estudo (ver legenda da Fig. 9 A).
- C** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Pb nas amostras superficiais (ASSx).
- D** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Pb nas amostras profundas do nível superior (ASPxA).
- E** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Pb nas amostras profundas do nível intermédio (ASPxB).
- F** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Pb nas amostras profundas do nível inferior (ASPxC).

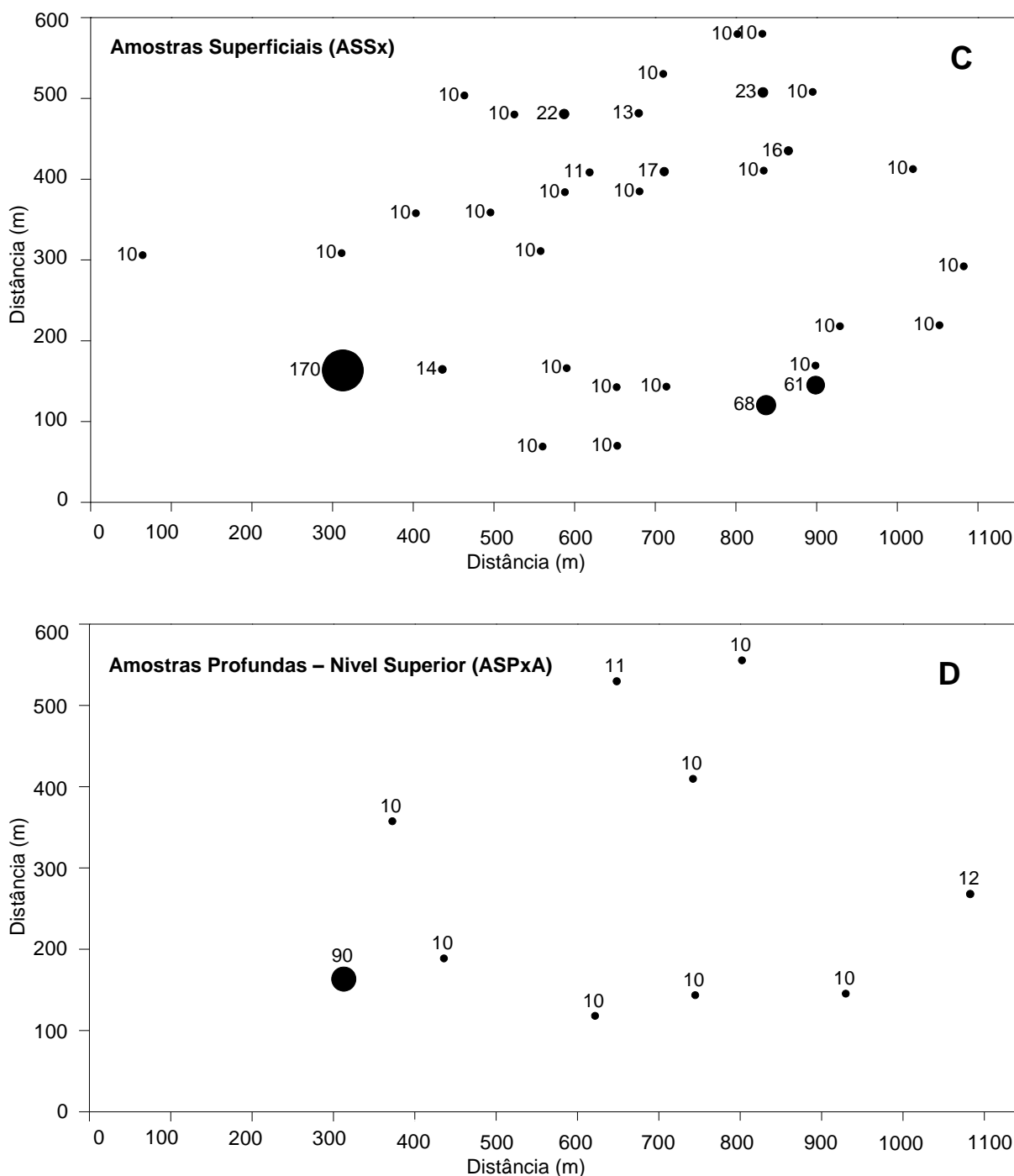


Figura 25 (Continuação) – Comparação da concentração de chumbo (em mg/kg) nas várias amostragens realizadas a diferentes profundidades.

- A – Representação em mapa de isolinhas da concentração de Pb nas amostras superficiais (ASSx).
- B – Localização de toda a amostragem relativamente às zonas/actividades da unidade fabril em estudo (ver legenda da Fig. 9 A).
- C – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Pb nas amostras superficiais (ASSx).
- D – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Pb nas amostras profundas do nível superior (ASPxA).
- E – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Pb nas amostras profundas do nível intermédio (ASPxB).
- F – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Pb nas amostras profundas do nível inferior (ASPxC).

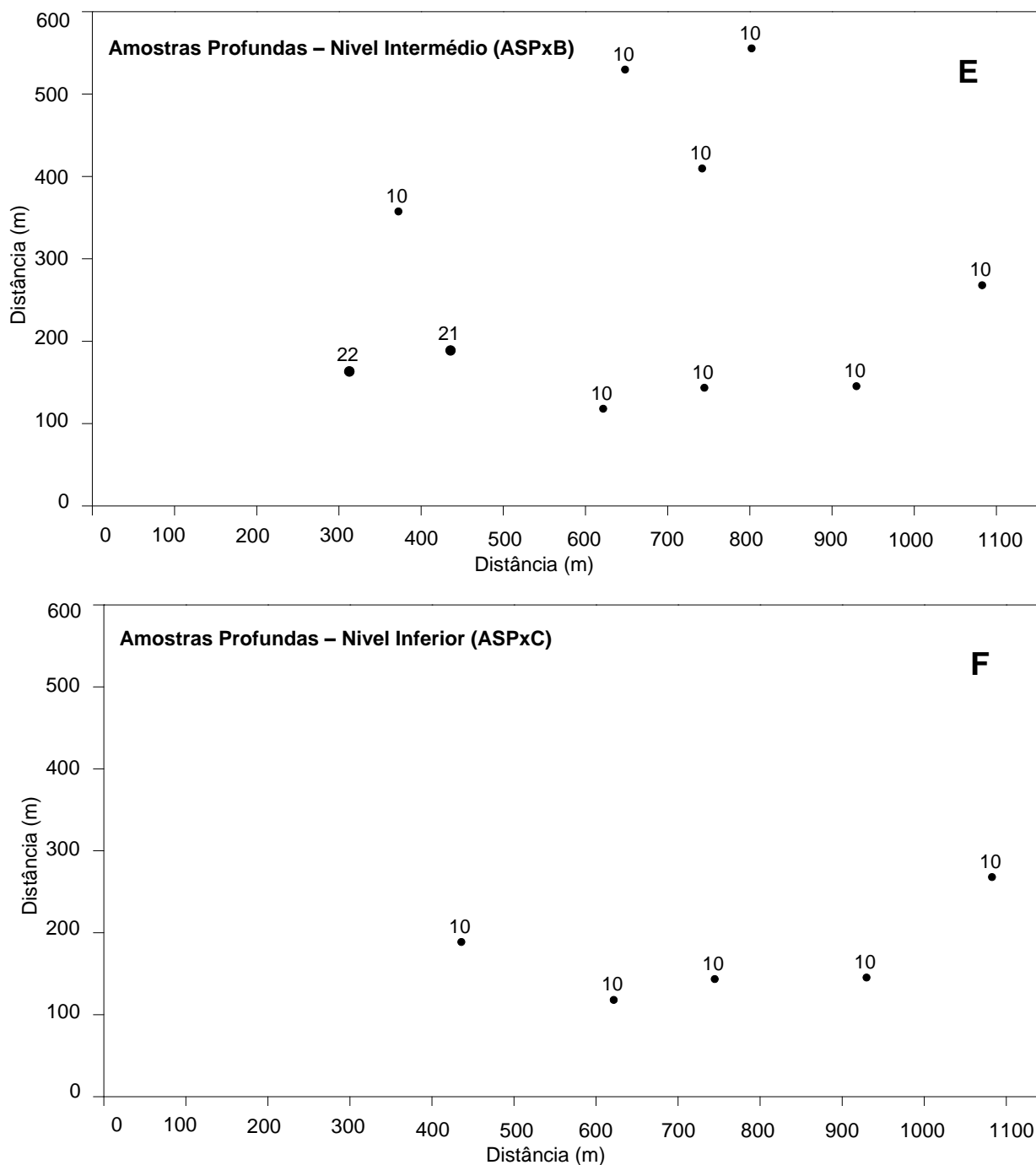
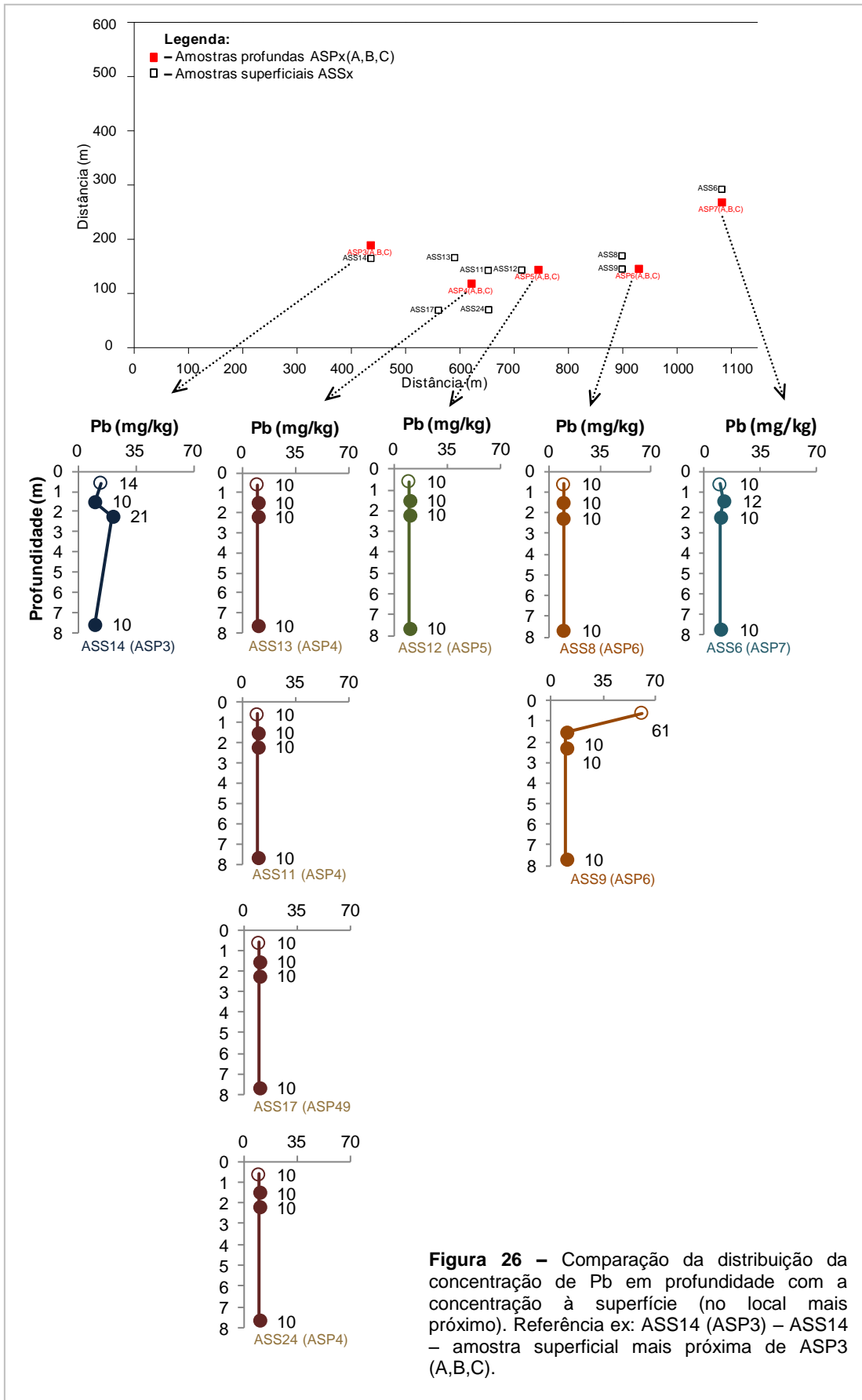


Figura 25 (Continuação) – Comparação da concentração de chumbo (em mg/kg) nas várias amostragens realizadas a diferentes profundidades.

- A** – Representação em mapa de isolinhas da concentração de Pb nas amostras superficiais (ASSx).
- B** – Localização de toda a amostragem relativamente às zonas/actividades da unidade fabril em estudo (ver legenda da Fig. 9 A).
- C** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Pb nas amostras superficiais (ASSx).
- D** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Pb nas amostras profundas do nível superior (ASPxA).
- E** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Pb nas amostras profundas do nível intermédio (ASPxB).
- F** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Pb nas amostras profundas do nível inferior (ASPxC).



8.4.4. Cobre

Relativamente às concentrações de Cu, obtidas nas amostras de solo superficial, a maior parte dos locais da unidade fabril apresentam concentrações inferiores a 5mg/kg. Contudo, existem algumas zonas da unidade fabril que apresentam concentrações superiores, nomeadamente a sul do Contentor de armazenamento de chapa (Zona 10), da Sala de compressores (Zona 11), do Depósito de gasóleo (Zona 12) e do Parque de resíduos (Zona 13).

Os solos superficiais a sul do Parque de resíduos (Zona 13) apresentam uma concentração de Cu de 22mg/kg, os solos superficiais a sul do Contentor de armazenamento de chapa (Zona 10) e da Sala de compressores (Zona 11) apresentam uma concentração de cobre de 47mg/kg e os solos superficiais a sul do Depósito de gasóleo (Zona 12) apresentam uma concentração de Cu de 62mg/kg.

É de realçar que as amostras superficiais dizem respeito a uma camada de solo abaixo dos 50cm, não representando, assim, a camada mais superficial que é aquela que se encontra em contacto com os resíduos e será provavelmente a mais contaminada. Isto pode significar que na zona efetivamente mais superficial do solo (entre os 0 a 50cm) podem existir concentrações mais elevadas de Cu.

As amostras de solo profundo dos três níveis apresentam concentrações de Cu inferiores a 5mg/kg. Contudo, os solos profundos do nível superior da zona norte do exterior da unidade fabril (Zona 1) apresentam uma concentração de Cu de 6,7mg/kg. Nos solos profundos do nível intermédio na zona sul do Depósito óleos granel foi medida uma concentração de 14m/kg deste metal. Nos solos profundos do nível inferior da zona sul do Parque de resíduos foi observada uma concentração de 5,6mg/kg de Cu.

A Figura 28 é relativa à distribuição da concentração de Cu em profundidade, em perfil do solo, em cinco locais da unidade fabril. É possível observar que a distribuição da concentração deste metal ao longo da profundidade do solo é regular na generalidade desses locais.

A sul do Depósito de óleos granel (Zona 6), zona representada pela referência ASS14/ASP3, verifica-se um aumento da concentração de Cu nos solos profundos do nível intermédio, havendo posteriormente uma diminuição da concentração deste metal à medida que aumenta a profundidade de solo.

Nos solos superficiais das zonas central e sul do Tanque de ácido crómico (Zona 9) (zonas representadas pelas referências ASS11 e ASS24, respectivamente), da zona oeste próxima do Parque de sucatas (Zona 7) (zona representada pela referência ASS17), e da zona da Central de azoto (Zona 8) (zona representada pela referência ASS13); e nos solos

profundos da zona sul da Central de azoto (Zona 8) e do Tanque de ácido crómico (Zona 9) (zona representada pela referência ASP4) verifica-se a existência de concentrações de Cu inferiores a 5mg/kg.

Na zona sul do Contentor de armazenamento de chapa (Zona 10) e da Sala de compressores (Zona 11), zona representada pela referência ASS12/ASP5; verifica-se uma diminuição significativa da concentração de Cu ao longo da profundidade do solo, onde se verificam concentrações mais elevadas deste metal (de 47mg/kg) nos solos superficiais e concentrações mais baixas do mesmo metal nos solos profundos.

Na zona do Parque de resíduos (Zona 13), zona representada pela referência ASS8/ASS9/ASP6, verifica-se uma variação da concentração de Cu entre concentrações inferiores a 5mg/kg e 22mg/kg, havendo uma diminuição da concentração deste metal à medida que aumenta a profundidade do solo.

Na zona oeste do Parque de resíduos de construção e demolição (Zona 16), zona representada pela referência ASS6/ASP7, verifica-se que existem concentrações de cobre inferiores a 5mg/kg.

Deste modo, pode-se concluir que dos locais analisados, os solos superficiais da zona do Parque de resíduos (Zona 13) e da zona sul da Sala de compressores (Zona 11) são aqueles que apresentam maiores concentrações de Cu.

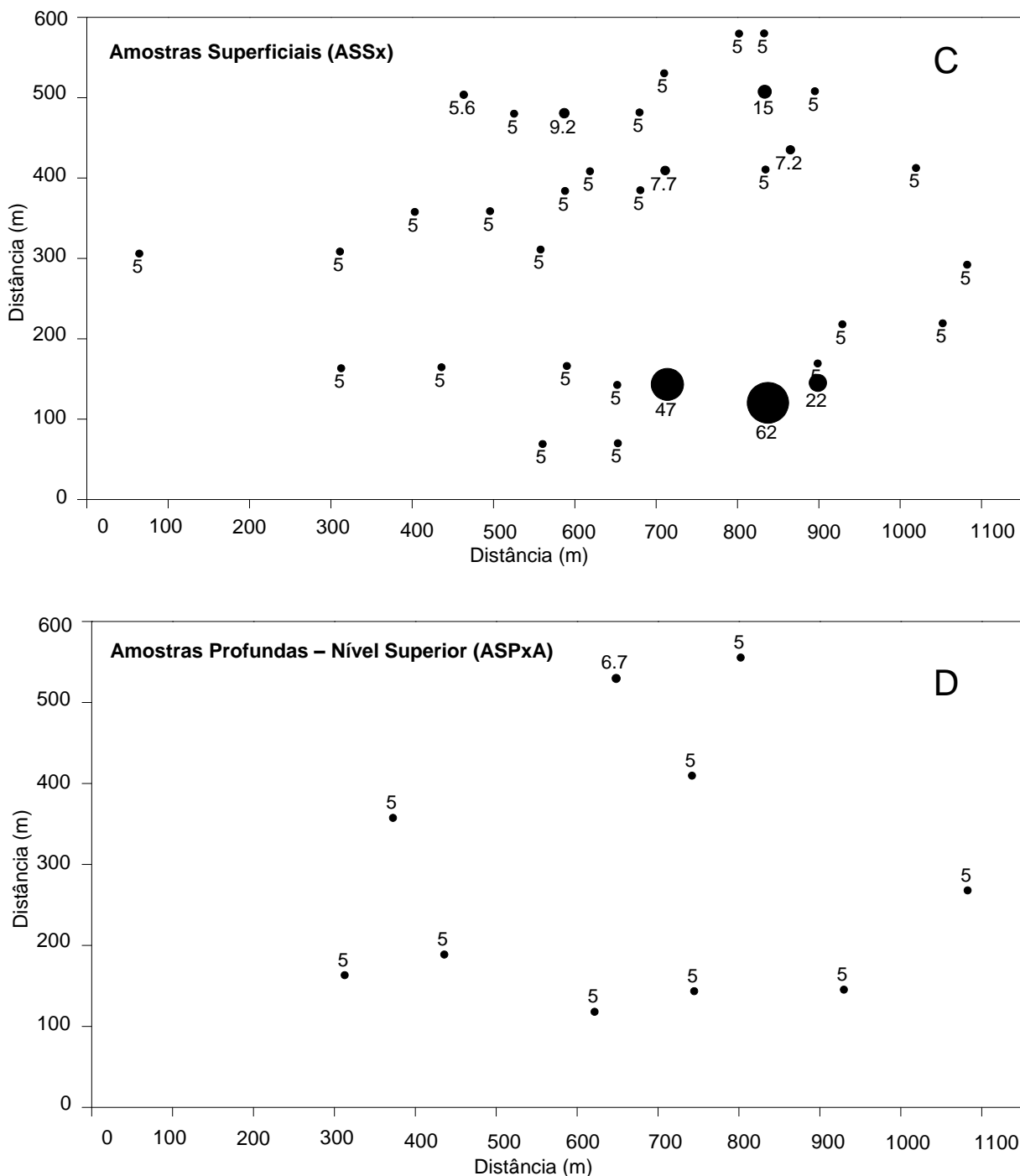


Figura 27 (Continuação) – Comparação da concentração de cobre (em mg/kg) nas várias amostragens realizadas a diferentes profundidades.

- A** – Representação em mapa de isolinhas da concentração de Cu nas amostras superficiais (ASSx).
- B** – Localização de toda a amostragem relativamente às zonas/actividades da unidade fabril em estudo (ver legenda da Fig. 9 A).
- C** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Cu nas amostras superficiais (ASSx).
- D** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Cu nas amostras profundas do nível superior (ASPxA).
- E** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Cu nas amostras profundas do nível intermédio (ASPxB).
- F** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Cu nas amostras profundas do nível inferior (ASPxC).

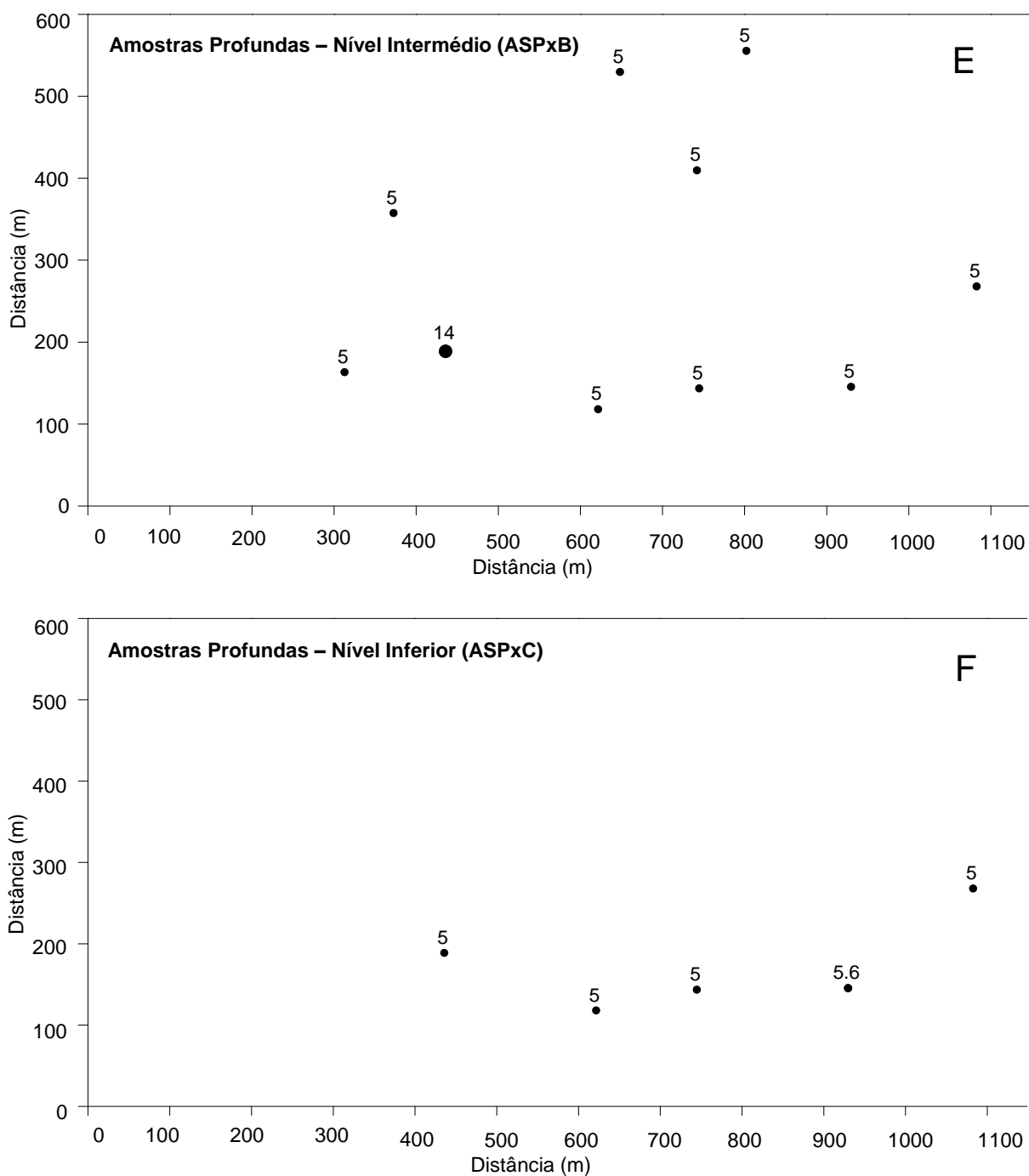
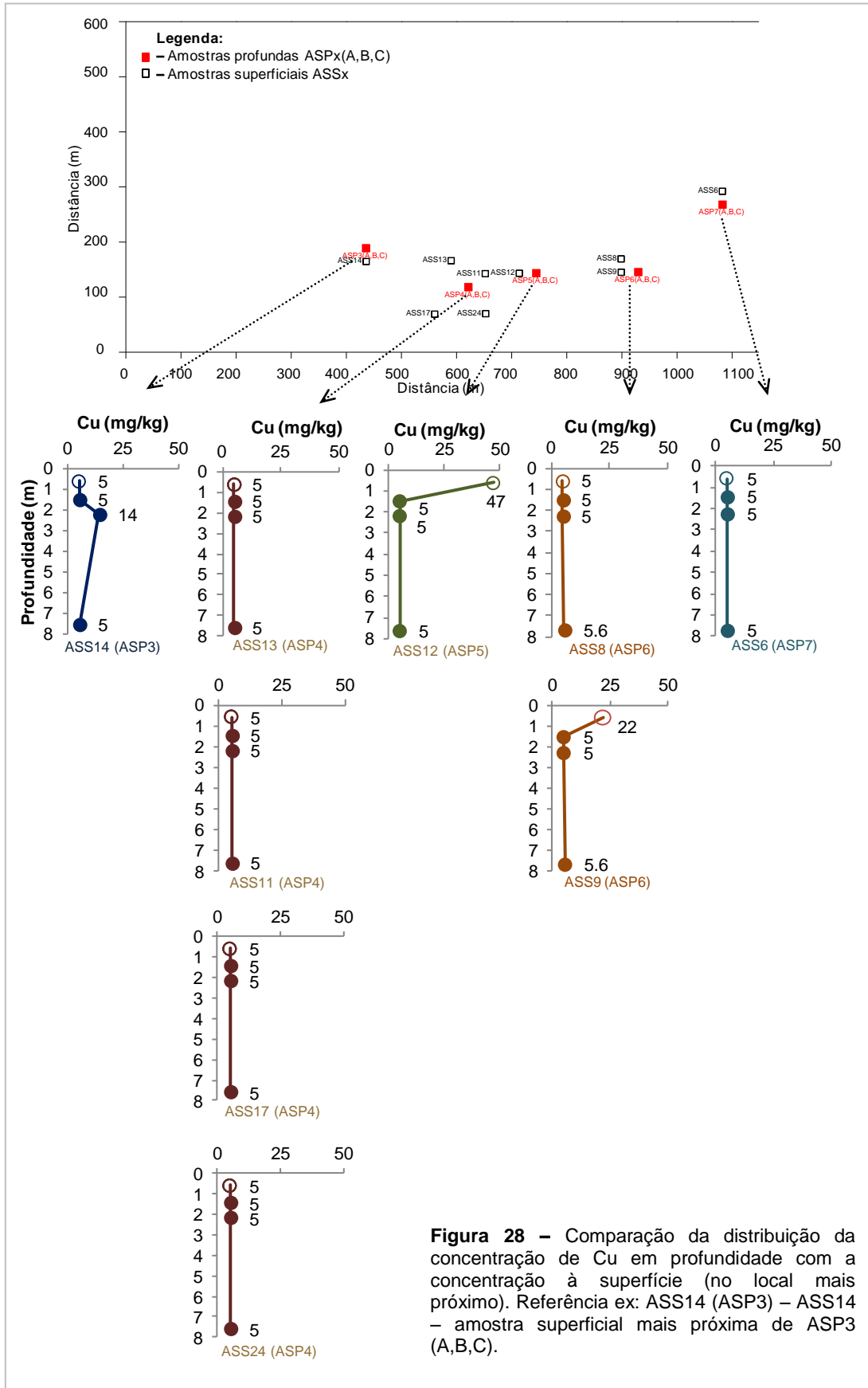


Figura 27 (Continuação) – Comparação da concentração de cobre (em mg/kg) nas várias amostragens realizadas a diferentes profundidades.

- A** – Representação em mapa de isolinhas da concentração de Cu nas amostras superficiais (ASSx).
- B** – Localização de toda a amostragem relativamente às zonas/actividades da unidade fabril em estudo (ver legenda da Fig. 9 A).
- C** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Cu nas amostras superficiais (ASSx).
- D** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Cu nas amostras profundas do nível superior (ASPxA).
- E** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Cu nas amostras profundas do nível intermédio (ASPxB).
- F** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Cu nas amostras profundas do nível inferior (ASPxC).



8.4.5. Crómio

Relativamente às concentrações de Cr, obtidas nas amostras de solo superficial, cerca de 50% dos locais da unidade fabril apresenta concentrações inferiores a 5mg/kg. Contudo, existem algumas zonas da unidade fabril que apresentam concentrações superiores, nomeadamente a oeste do exterior das instalações (Zona 1), a zona do Depósito de óleos emulsão (Zona 21) e a sul do Parque de resíduos (Zona 13), próxima do Depósito de gasóleo (Zona 12). Os solos superficiais da zona próxima do Parque de resíduos (Zona 13) apresentam uma concentração de Cr variável entre 34mg/kg e 39mg/kg, os solos superficiais da zona de Depósito de óleos emulsão (Zona 21) apresentam uma concentração de crómio de 20mg/kg e os solos superficiais da zona oeste do exterior das instalações (Zona 1) apresentam uma concentração de crómio de 17mg/kg.

É de realçar que as amostras superficiais dizem respeito a uma camada de solo abaixo dos 50cm, não representando, assim, a camada mais superficial que é aquela que se encontra em contacto com os resíduos e será provavelmente a mais contaminada. Isto pode significar que na zona efetivamente mais superficial do solo (entre os 0 a 50cm) podem existir concentrações mais elevadas de Cr.

Relativamente aos resultados obtidos nas amostras de solo profundo do nível superior, estes demonstram uma variação da concentração de Cr entre concentrações inferiores a 5mg/kg e 25mg/kg. Os solos profundos do nível superior da unidade fabril apresentam:

- Concentrações de 25mg/kg de Cr no Parque de resíduos Zona 13);
- Concentrações de 16mg/kg de Cr a norte do exterior da unidade fabril (Zona 1);
- Concentrações de 12mg/kg de Cr a sul da Sala de compressores (Zona 11);
- Concentrações de 9,8mg/kg de Cr a sul da zona de Depósito óleos granel (Zona 6);
- Concentrações de 8,5mg/kg de Cr a sul das zonas da portaria de entrada dos funcionários (Zona 3) e da Central de hidrogénio (Zona 5);
- Concentrações de 8,4mg/kg de Cr a este do Parque de resíduos de construção e demolição (Zona 16);
- Concentrações inferiores a 5mg/kg de Cr a este do Depósito de óleo emulsão (Zona 21), a sul da Central de azoto (Zona 8) e Tanque de ácido crómio (Zona 9), na zona oeste próxima dos Tanques de fuel oil (Zona 25) e a norte das Torres de refrigeração (Zona19).

Relativamente aos resultados obtidos nas amostras de solo profundo do nível intermédio, estes demonstram que existem concentrações de Cr inferiores a 5mg/kg,

havendo contudo duas zonas da unidade fabril cujos solos profundos do nível intermédio apresentam:

- Concentrações de 10 mg/kg de Cr na zona do Parque de resíduos (Zona 13);
- Concentrações de 8,4mg/kg de Cr a sul do Depósito óleos granel (Zona 6).

Relativamente aos resultados obtidos nas amostras de solo profundo do nível inferior, estes demonstram que existem concentrações de Cr inferiores a 5mg/kg, havendo contudo duas zonas da unidade fabril cujos solos profundos do nível inferior apresentam:

- Concentrações de 30mg/kg de Cr a sul da Sala de compressores (Zona 11);
- Concentrações de 19mg/kg de Cr na zona do Parque de resíduos (Zona 13).

A Figura 30 é relativa à distribuição da concentração de Cr em profundidade, em perfil do solo, em cinco locais da unidade fabril. É possível observar que a distribuição da concentração deste metal ao longo da profundidade do solo é irregular em alguns locais.

Na zona sul do Depósito de óleos granel (Zona 6), zona representada pela referência ASS14/ASP3, verifica-se um aumento da concentração de Cr nos solos profundos do nível superior, havendo uma diminuição da concentração deste metal à medida que aumenta a profundidade de solo, onde há uma estabilização da concentração de Cr em 5mg/kg.

Nos solos superficiais das zonas central e sul do Tanque de ácido crómico (Zona 9) (zonas representadas pelas referências ASS11 e ASS24, respectivamente), da zona oeste próxima do Parque de sucatas (Zona 7) (zona representada pela referência ASS17), e da zona da Central de azoto (Zona 8) (zona representada pela referência ASS13); e nos solos profundos da zona sul da Central de azoto (Zona 8) e do Tanque de ácido crómico (Zona 9) (zona representada pela referência ASP4) verifica-se a uniformização da concentração de Cr, desde a superfície até à profundidade, onde se verificam concentrações não variáveis de Cr de 5mg/kg.

A sul do Contentor de armazenamento de chapa (Zona 10) e da Sala de compressores (Zona 11), zona representada pela referência ASS12/ASP5; verifica-se um aumento gradual da concentração de Cr ao longo da profundidade do solo, onde se verificam concentrações mais elevadas deste metal nos solos profundos do nível superior e nos solos profundos do nível inferior, com concentrações de Cr de 12mg/kg e 30mg/kg respectivamente.

Na zona do Parque de resíduos (Zona 13), zona representada pela referência ASS8/ASS9/ASP6, verifica-se uma diminuição da concentração de Cr ao longo da profundidade do solo até aos solos profundos do nível intermédio, a partir deste local, verifica-se um ligeiro aumento da concentração de Cr até aos solos profundos do nível inferior, onde há uma estabilização da concentração de Cr em 19mg/kg.

Na zona oeste do Parque de resíduos de construção e demolição (Zona 16), zona representada pela referência ASS6/ASP7, verifica-se um aumento da concentração de Cr nos solos profundos do nível superior, havendo uma diminuição da concentração deste metal à medida que aumenta a profundidade de solo, onde há uma estabilização da concentração de Cr em 5mg/kg.

Deste modo, pode-se concluir que dos locais analisados, é na zona do Parque de resíduos (Zona 13) da unidade fabril que se encontram maiores concentrações de Cr nos solos superficiais e profundos. Também se encontram concentrações elevadas de Cr nos solos profundos do nível inferior da zona sul da Sala de compressores (Zona 11).

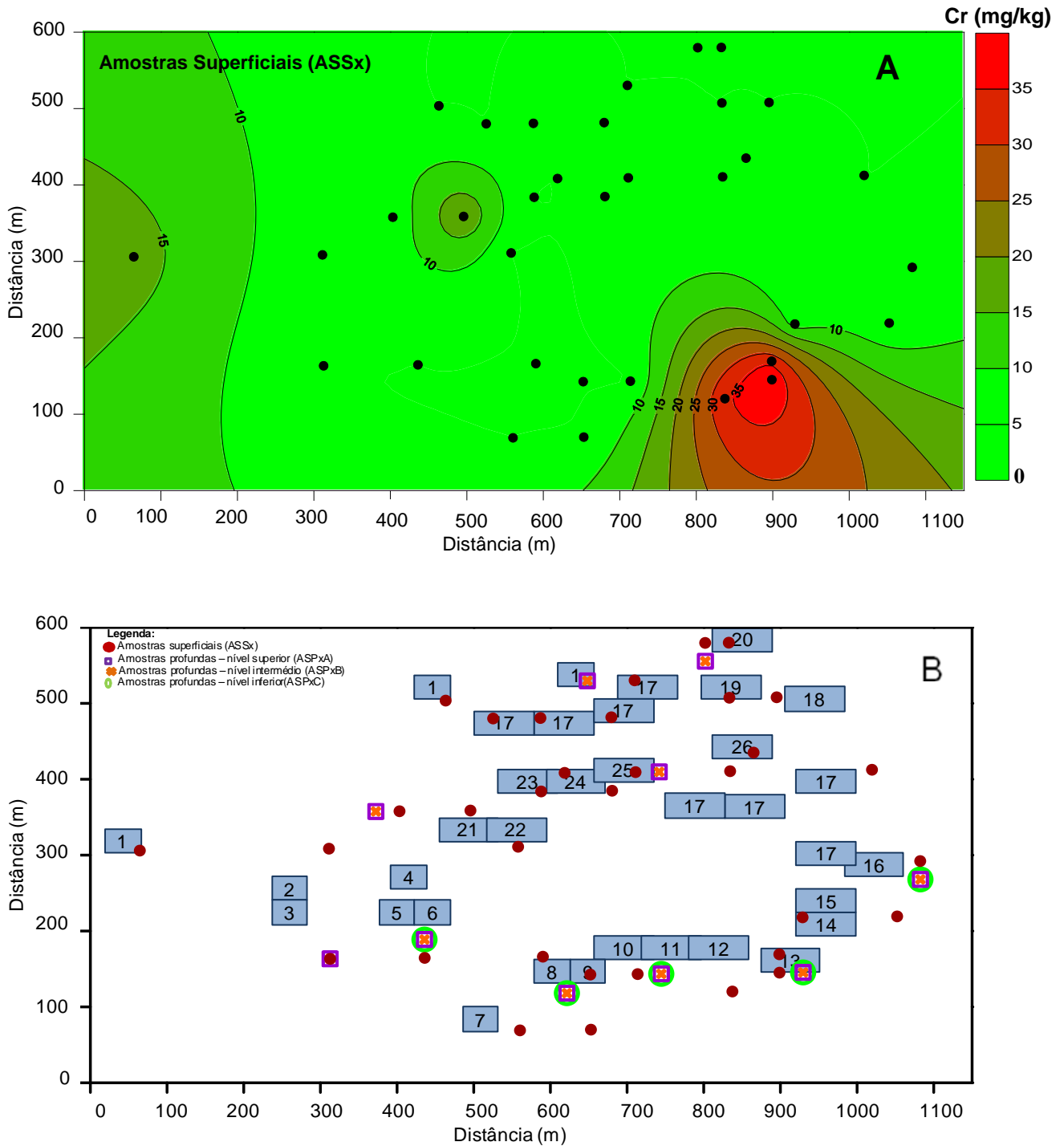


Figura 29 – Comparação da concentração de crómio (em mg/kg) nas várias amostragens realizadas a diferentes profundidades.

A – Representação em mapa de isolinhas da concentração de Cr nas amostras superficiais (ASSx).

B – Localização de toda a amostragem relativamente às zonas/atividades da unidade fabril em estudo (ver legenda da Fig. 9 A).

C – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Cr nas amostras superficiais (ASSx).

D – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Cr nas amostras profundas do nível superior (ASPxA).

E – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Cr nas amostras profundas do nível intermédio (ASPxB).

F – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Cr nas amostras profundas do nível inferior (ASPxC).

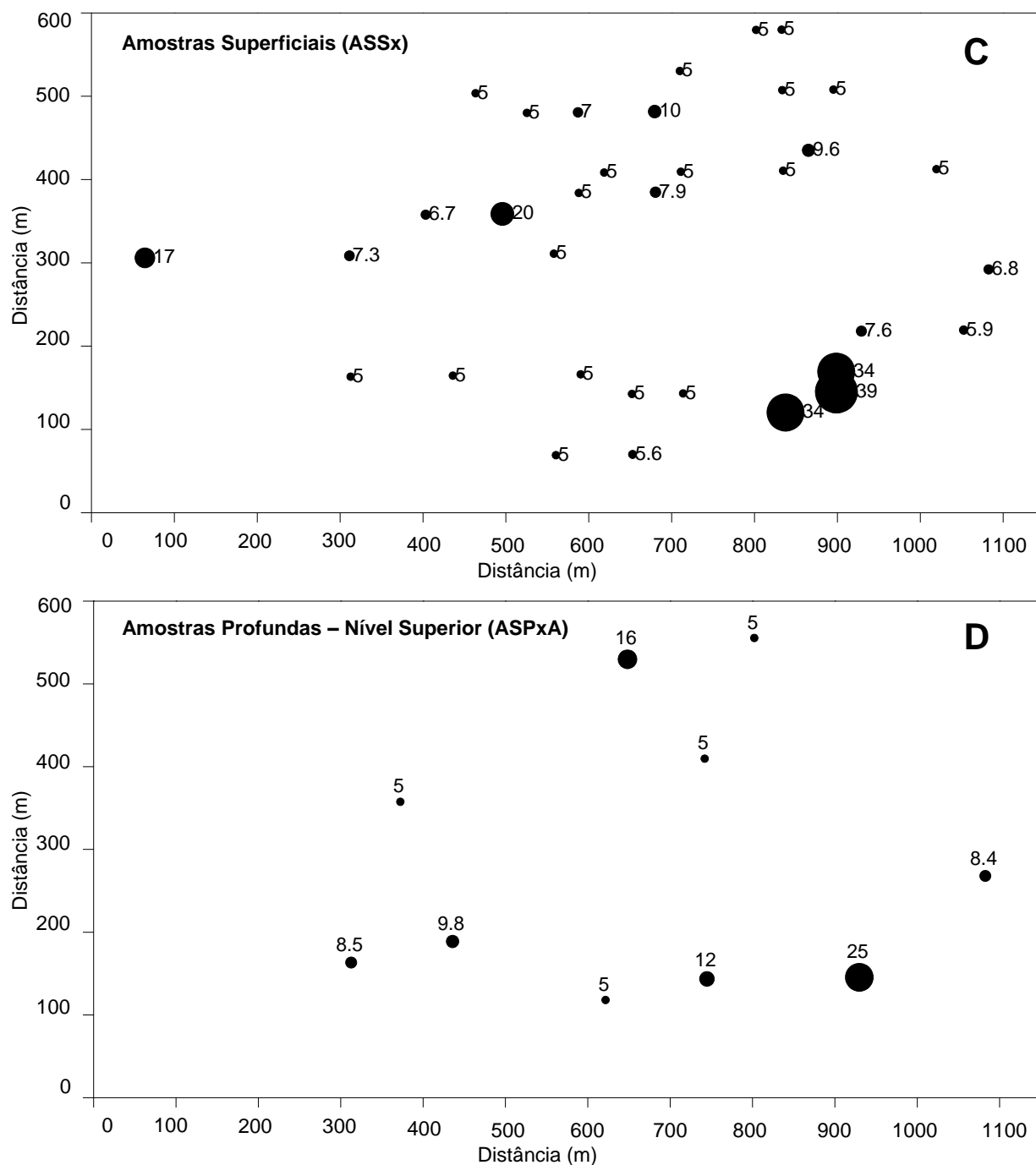


Figura 29 (Continuação) – Comparação da concentração de crómio (em mg/kg) nas várias amostragens realizadas a diferentes profundidades.

- A – Representação em mapa de isolinhas da concentração de Cr nas amostras superficiais (ASSx).
- B – Localização de toda a amostragem relativamente às zonas/actividades da unidade fabril em estudo (ver legenda da Fig. 9 A).
- C – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Cr nas amostras superficiais (ASSx).
- D – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Cr nas amostras profundas do nível superior (ASPxA).
- E – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Cr nas amostras profundas do nível intermédio (ASPxB).
- F – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Cr nas amostras profundas do nível inferior (ASPxC).

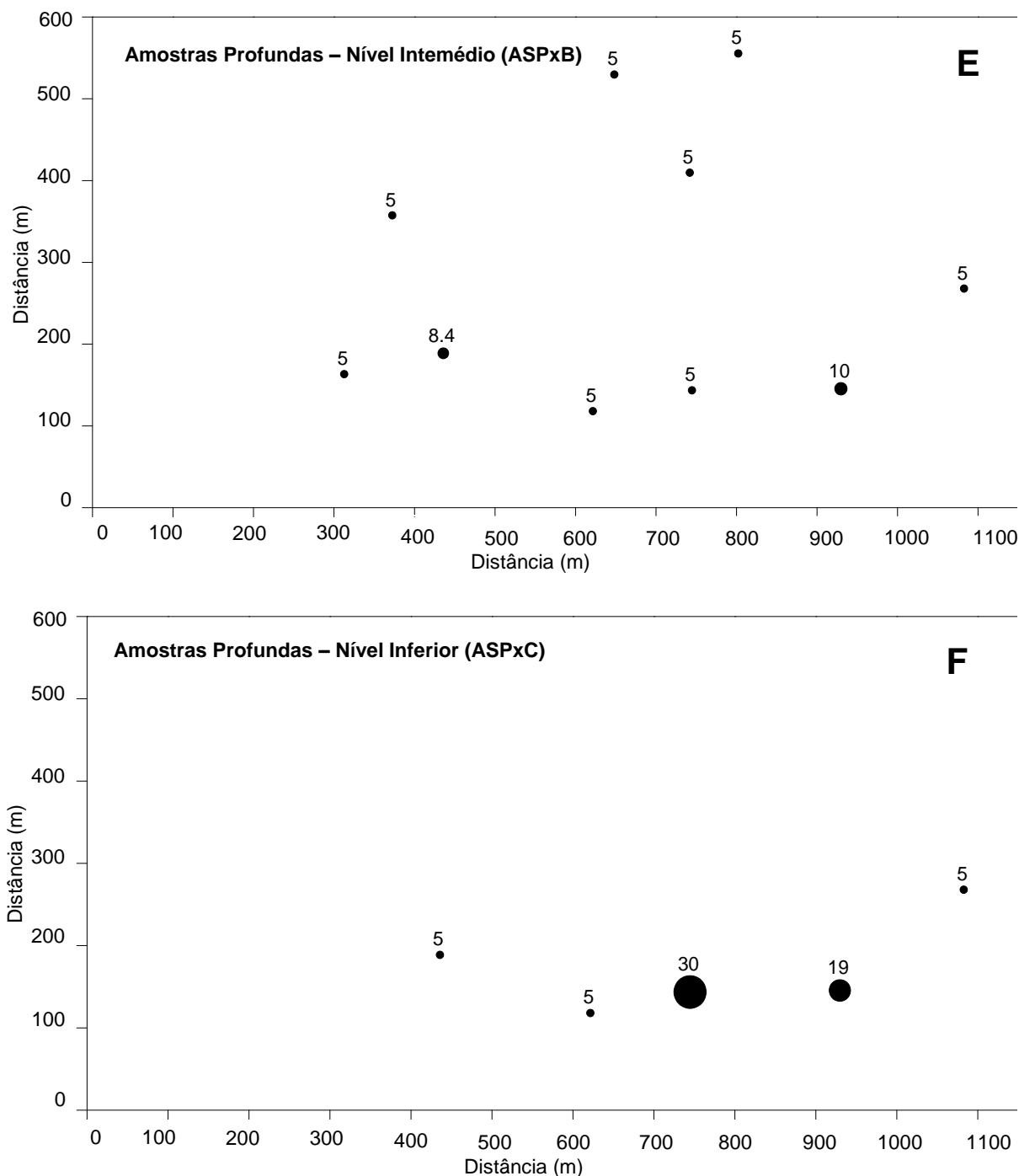


Figura 29 (Continuação) – Comparação da concentração de crómio (em mg/kg) nas várias amostragens realizadas a diferentes profundidades.

- A** – Representação em mapa de isolinhas da concentração de Cr nas amostras superficiais (ASSx).
- B** – Localização de toda a amostragem relativamente às zonas/actividades da unidade fabril em estudo (ver legenda da Fig. 9 A).
- C** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Cr nas amostras superficiais (ASSx).
- D** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Cr nas amostras profundas do nível superior (ASPxA).
- E** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Cr nas amostras profundas do nível intermédio (ASPxB).
- F** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Cr nas amostras profundas do nível inferior (ASPxC).

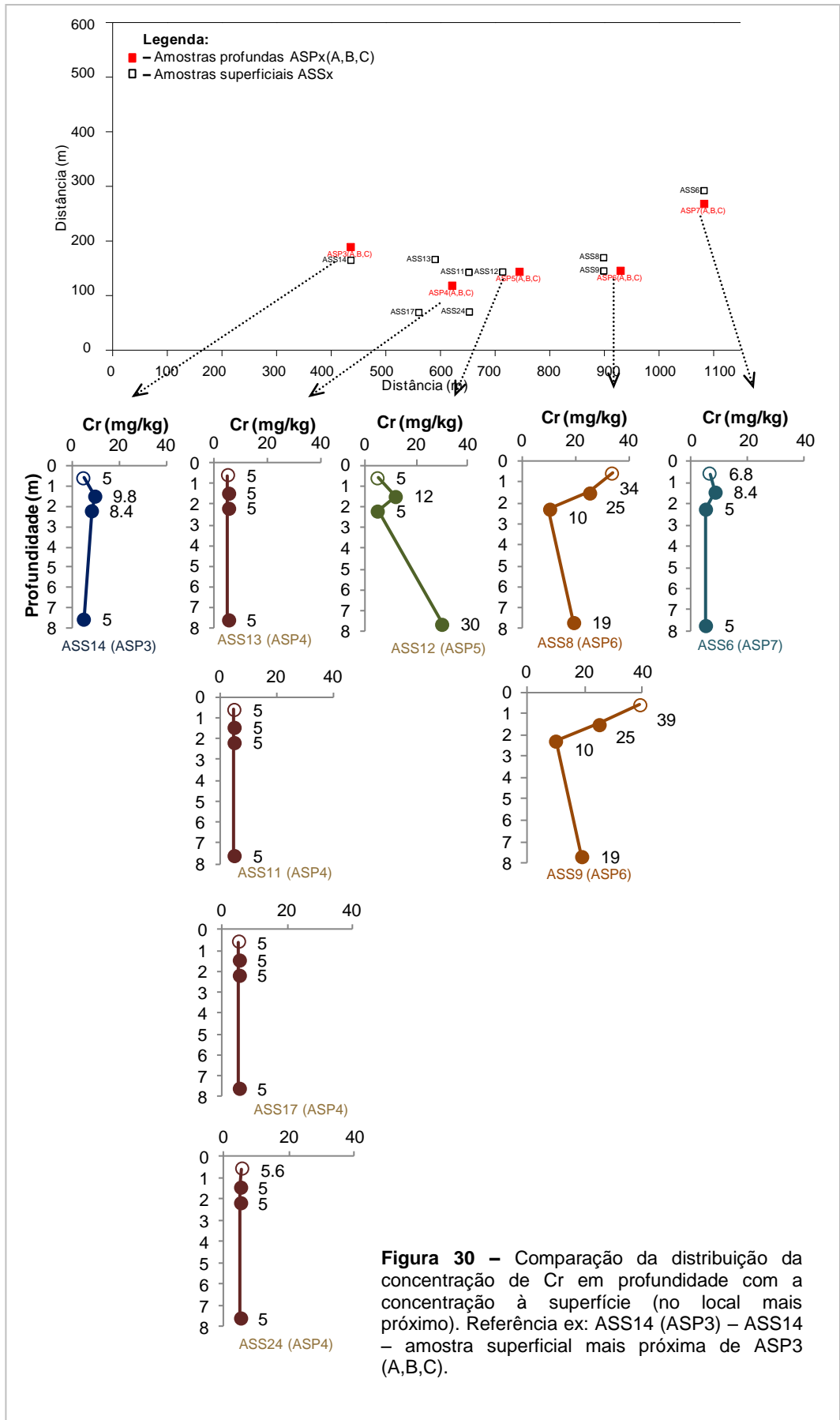


Figura 30 – Comparação da distribuição da concentração de Cr em profundidade com a concentração à superfície (no local mais próximo). Referência ex: ASS14 (ASP3) – ASS14 – amostra superficial mais próxima de ASP3 (A,B,C).

8.4.6. Mercúrio

Relativamente às concentrações de Hg, obtidas nas amostras de solo superficial, a maior parte dos locais da unidade fabril apresenta concentrações inferiores a 0,1mg/kg. Apenas se verifica uma concentração de 0,12mg/kg de Hg nos solos superficiais da zona sul da Estação de tratamento de óleos emulsionados (Zona 22).

É de realçar que as amostras superficiais dizem respeito a uma camada de solo abaixo dos 50cm, não representando, assim, a camada mais superficial que é aquela que se encontra em contacto com os resíduos e será provavelmente a mais contaminada. Isto pode significar que na zona efetivamente mais superficial do solo (entre os 0 a 50cm) podem existir concentrações mais elevadas de Hg.

As amostras de solo profundo dos três níveis apresentam concentrações de Hg inferiores a 0,1mg/kg. Contudo, os solos profundos do nível intermédio apresentam concentrações de 1,2mg/kg de Hg, a sul do Depósito óleos granel (Zona 6).

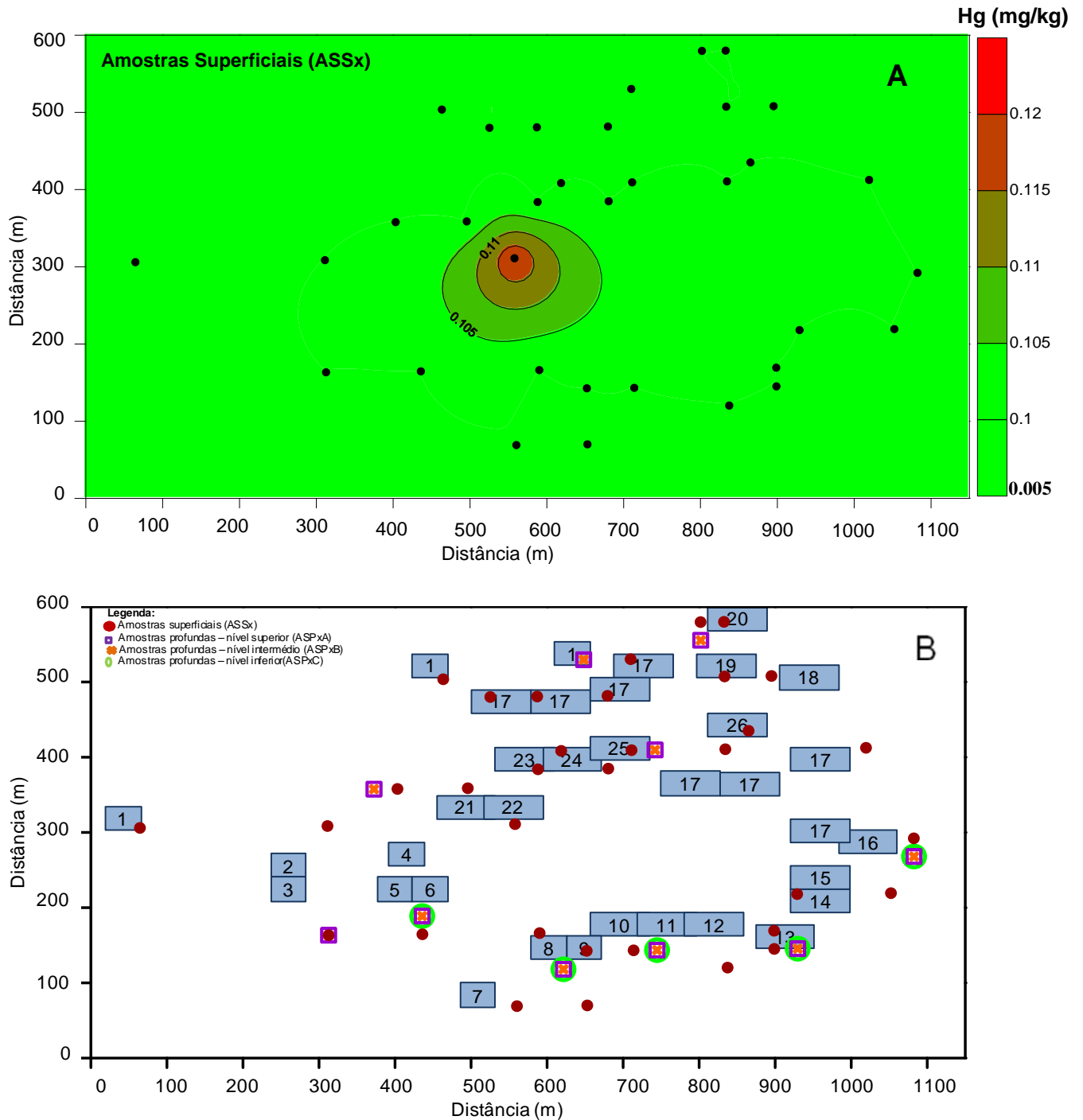


Figura 31 – Comparação da concentração de mercúrio (em mg/kg) nas várias amostragens realizadas a diferentes profundidades.

- A** – Representação em mapa de isolinhas da concentração de Hg nas amostras superficiais (ASSx).
- B** – Localização de toda a amostragem relativamente às zonas/actividades da unidade fabril em estudo (ver legenda da Fig. 9 A).
- C** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Hg nas amostras superficiais (ASSx).
- D** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Hg nas amostras profundas do nível superior (ASPxA).
- E** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Hg nas amostras profundas do nível intermédio (ASPxB).
- F** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Hg nas amostras profundas do nível inferior (ASPxC).

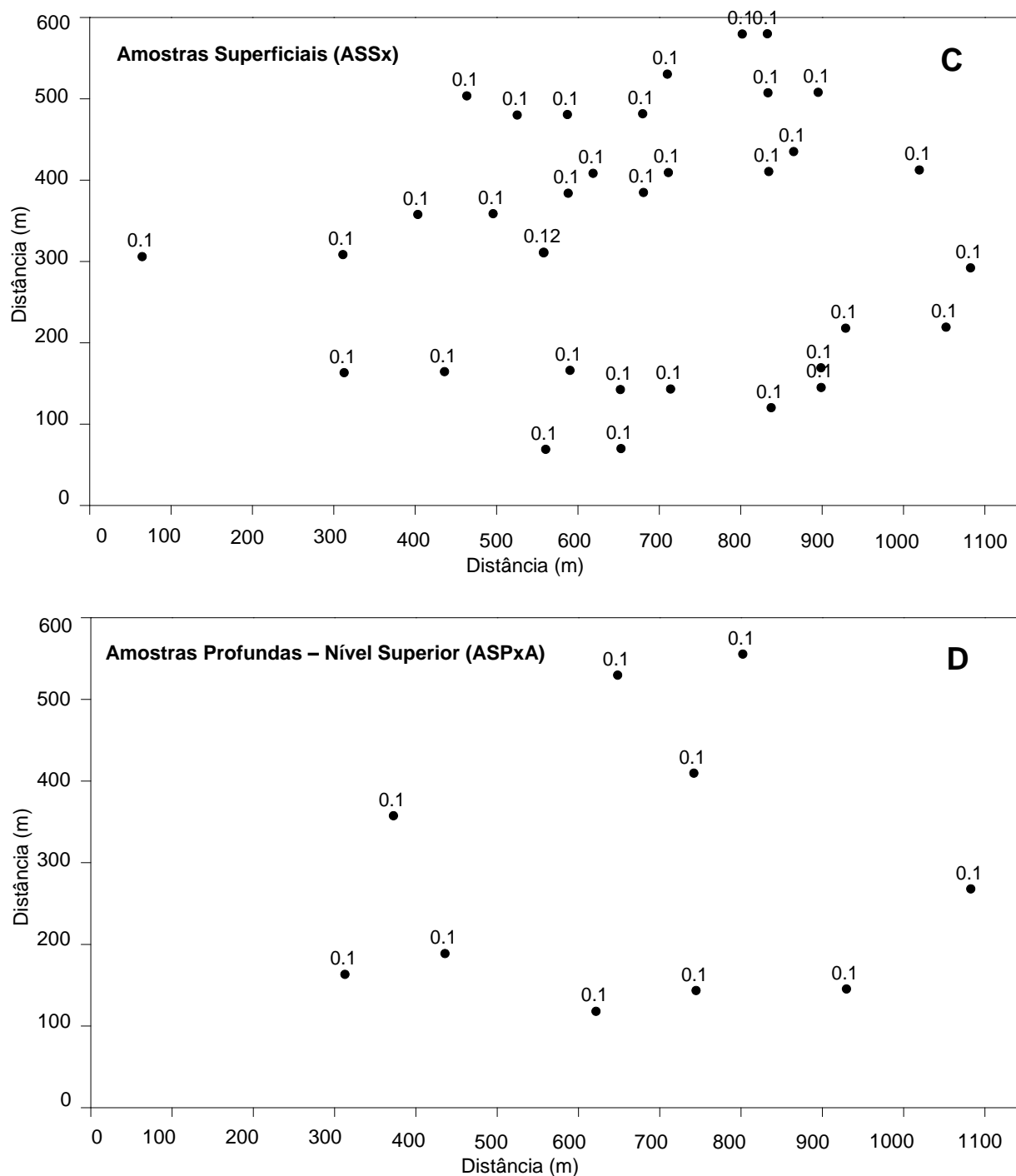


Figura 31 (Continuação) – Comparação da concentração de mercúrio (em mg/kg) nas várias amostragens realizadas a diferentes profundidades.

- A** – Representação em mapa de isolinhas da concentração de Hg nas amostras superficiais (ASSx).
- B** – Localização de toda a amostragem relativamente às zonas/actividades da unidade fabril em estudo (ver legenda da Fig. 9 A).
- C** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Hg nas amostras superficiais (ASSx).
- D** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Hg nas amostras profundas do nível superior (ASPxA).
- E** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Hg nas amostras profundas do nível intermédio (ASPxB).
- F** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Hg nas amostras profundas do nível inferior (ASPxC).

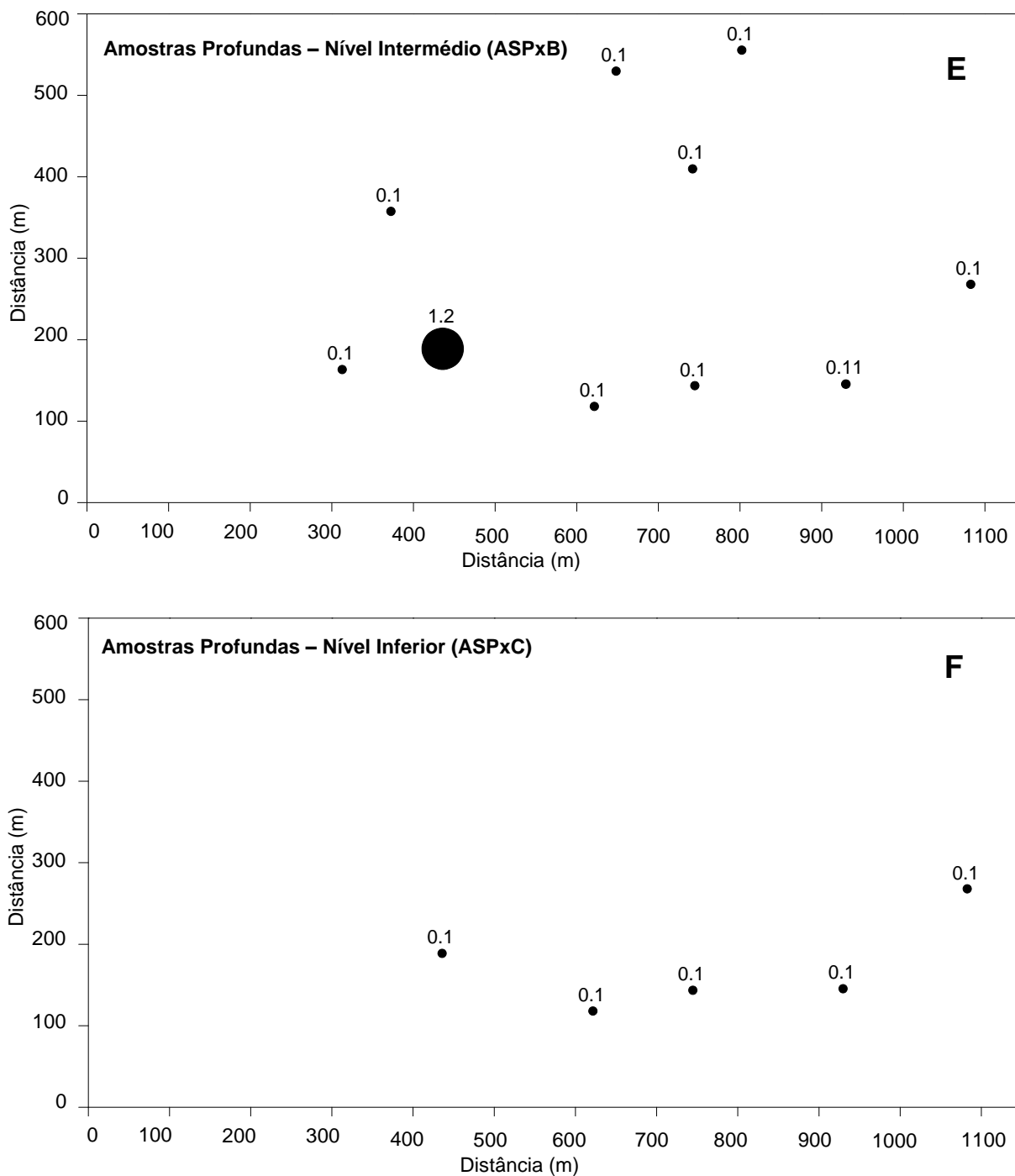


Figura 31 (Continuação) – Comparação da concentração de mercúrio (em mg/kg) nas várias amostragens realizadas a diferentes profundidades.

- A** – Representação em mapa de isolinhas da concentração de Hg nas amostras superficiais (ASSx).
- B** – Localização de toda a amostragem relativamente às zonas/actividades da unidade fabril em estudo (ver legenda da Fig. 9 A).
- C** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Hg nas amostras superficiais (ASSx).
- D** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Hg nas amostras profundas do nível superior (ASPxA).
- E** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Hg nas amostras profundas do nível intermédio (ASPxB).
- F** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Hg nas amostras profundas do nível inferior (ASPxC).

8.4.7. Níquel

Relativamente às concentrações de Ni, obtidas nas amostras de solo superficial, a maior parte dos locais da unidade fabril apresentam concentrações inferiores a 5mg/kg. Contudo, existem algumas zonas da unidade fabril que apresentam concentrações superiores, nomeadamente a sul da zona do Depósito de gasóleo (Zona 12) e do Parque de resíduos (Zona 13).

Os solos superficiais a sul do Parque de resíduos (Zona 13) apresentam uma concentração de Ni de 9,6mg/kg, e os solos superficiais a sul do Depósito de gasóleo (Zona 12) apresentam uma concentração de Ni de 29mg/kg.

É de realçar que as amostras superficiais dizem respeito a uma camada de solo abaixo dos 50cm, não representando, assim, a camada mais superficial que é aquela que se encontra em contacto com os resíduos e será provavelmente a mais contaminada. Isto pode significar que na zona efetivamente mais superficial do solo (entre os 0 a 50cm) podem existir concentrações mais elevadas de Ni.

As amostras de solo profundo dos três níveis apresentam concentrações de Ni inferiores a 5mg/kg. Contudo, nos solos profundos do nível superior, a norte do exterior da unidade fabril (Zona 1) e a sul da Sala de compressores (Zona 11) apresentam concentrações de Ni de 8,1mg/kg e 5,7mg/kg, respectivamente. Os solos profundos do nível intermédio apresentam concentrações de 20mg/kg de Ni a sul do Depósito de óleos granel (Zona 6).

A Figura 33 é relativa à distribuição da concentração de Ni em profundidade, em perfil do solo, em cinco locais da unidade fabril. É possível observar que a distribuição da concentração deste metal ao longo da profundidade do solo é regular na generalidade desses locais.

Na zona sul do Depósito de óleos granel (Zona 6), zona representada pela referência ASS14/ASP3, verifica-se um aumento da concentração de Ni nos solos profundos do nível intermédio, havendo posteriormente uma diminuição da concentração deste metal à medida que aumenta a profundidade de solo, onde se encontram concentrações de Ni inferiores a 5mg/kg.

Nos solos superficiais das zonas central e sul do Tanque de ácido crómico (Zona 9) (zonas representadas pelas referências ASS11 e ASS24, respectivamente), da zona oeste próxima do Parque de sucatas (Zona 7) (zona representada pela referência ASS17), e da zona da Central de azoto (Zona 8) (zona representada pela referência ASS13); e nos solos profundos da zona sul da Central de azoto (Zona 8) e do Tanque de ácido crómico (Zona 9)

(zona representada pela referência ASP4) verifica-se a existência de concentrações deste metal inferiores a 5mg/kg.

A sul do Contentor de armazenamento de chapa (Zona 10) e da Sala de compressores (Zona 11), zona representada pela referência ASS12/ASP5; verifica-se um aumento significativo da concentração de Ni nos solos profundos do nível superior onde se verificam concentrações de 5,7mg/kg deste metal. Contudo, à medida que aumenta a profundidade de solo, encontram-se concentrações de Ni inferiores a 5mg/kg.

Na zona do Parque de resíduos (Zona 13), zona representada pela referência ASS8/ASS9/ASP6, verifica-se a variação da concentração de níquel nos solos superficiais entre concentrações inferiores a 5mg/kg e 9,6mg/kg, havendo uma diminuição da concentração deste metal à medida que aumenta a profundidade do solo, onde se encontram concentrações de Ni inferiores a 5mg/kg.

Na zona oeste do Parque de resíduos de construção e demolição (Zona 16), zona representada pela referência ASS6/ASP7, verifica-se que existem concentrações de Ni inferiores a 5mg/kg.

Deste modo, pode-se concluir que dos locais analisados, os solos profundos do nível intermédio a sul do Depósito de óleos granel (Zona 6) e os solos superficiais da zona do Parque de resíduos (Zona 13) são aqueles que apresentam maiores concentrações de Ni.

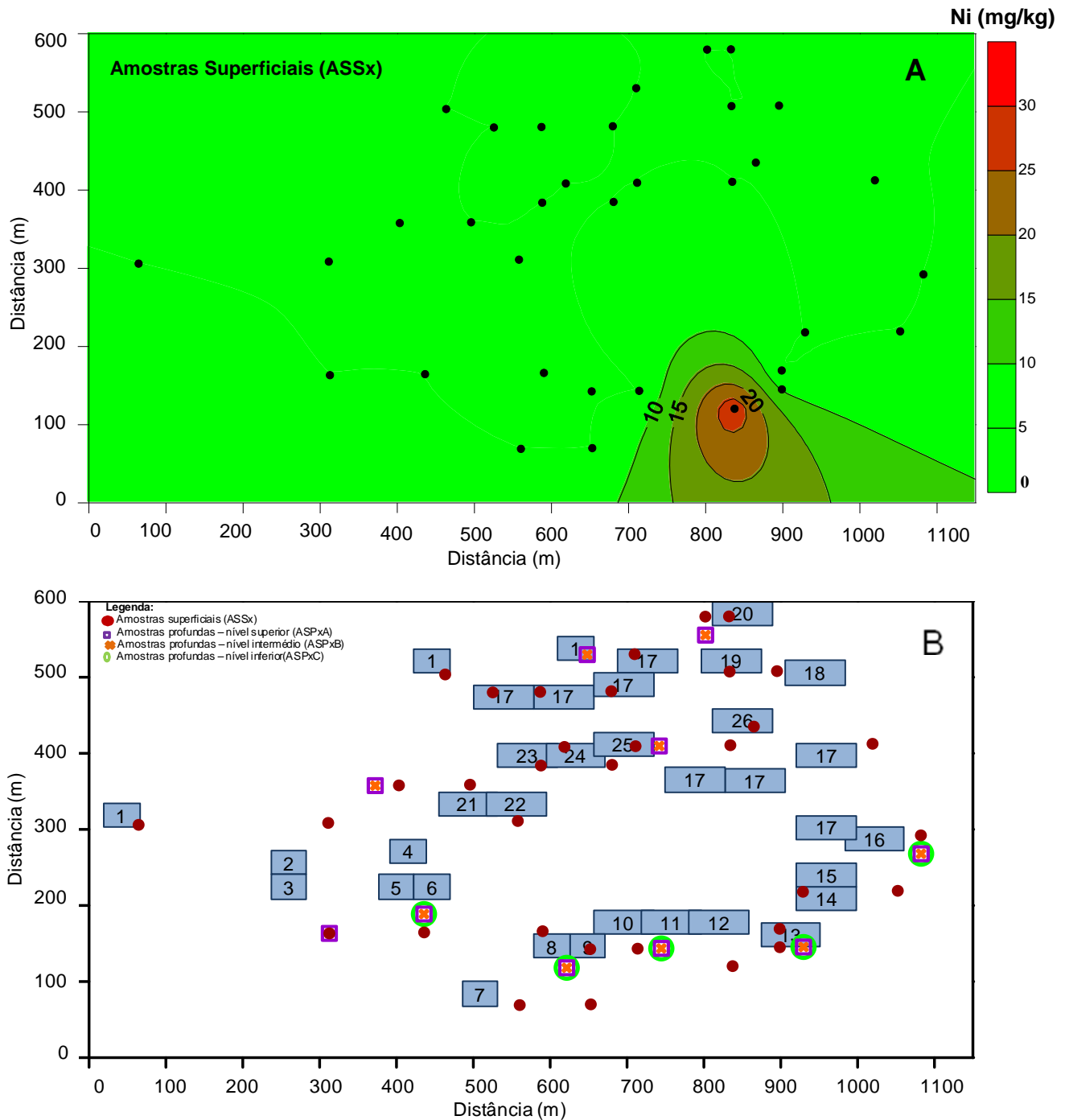


Figura 32 – Comparação da concentração de níquel (em mg/kg) nas várias amostragens realizadas a diferentes profundidades.

- A** – Representação em mapa de isolinhas da concentração de Ni nas amostras superficiais (ASSx).
- B** – Localização de toda a amostragem relativamente às zonas/atividades da unidade fabril em estudo (ver legenda da Fig. 9 A).
- C** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Ni nas amostras superficiais (ASSx).
- D** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Ni nas amostras profundas do nível superior (ASPxA).
- E** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Ni nas amostras profundas do nível intermédio (ASPxB).
- F** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Ni nas amostras profundas do nível inferior (ASPxC).

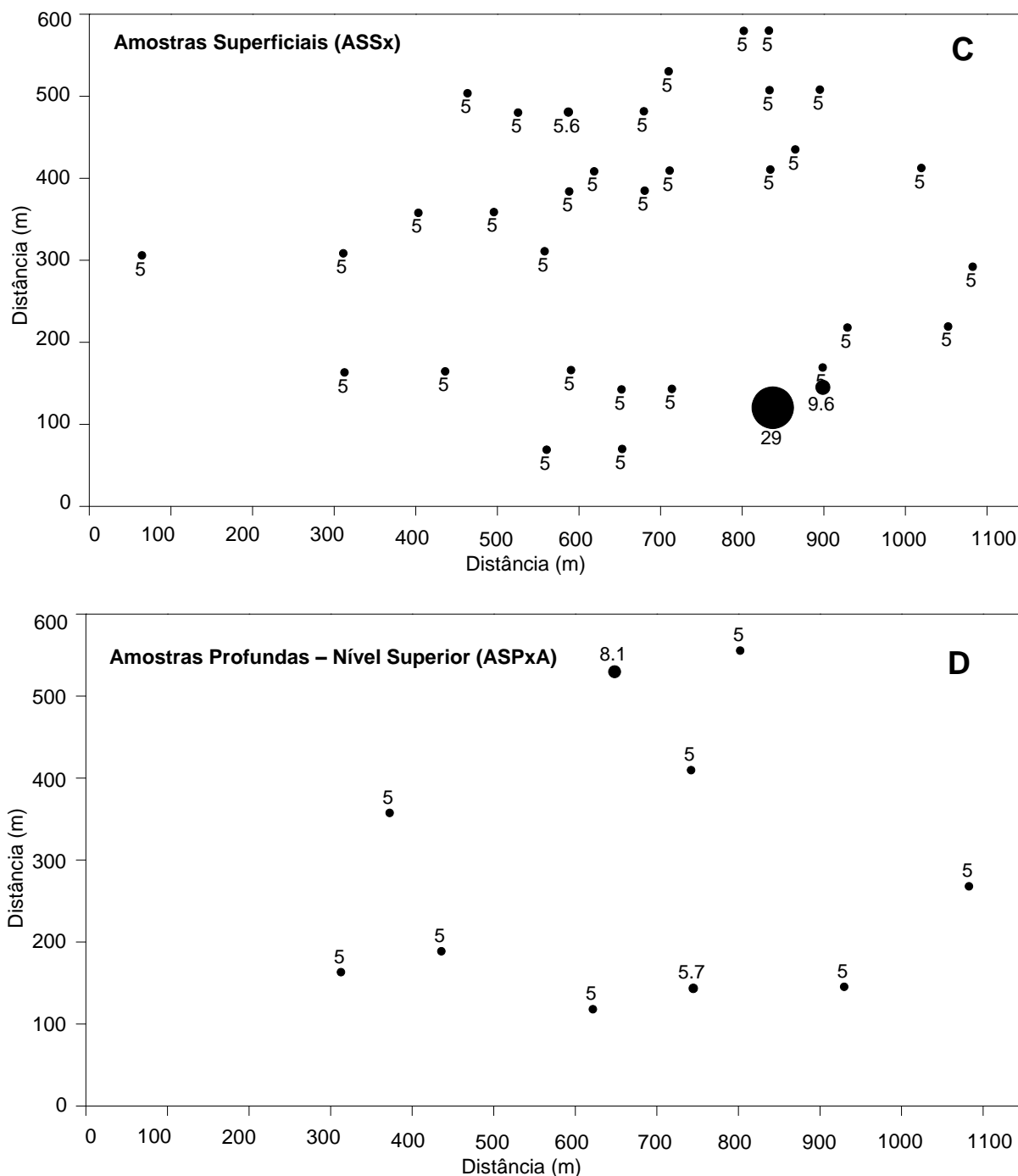


Figura 32 (Continuação) – Comparação da concentração de níquel (em mg/kg) nas várias amostragens realizadas a diferentes profundidades.

- A – Representação em mapa de isolinhas da concentração de Ni nas amostras superficiais (ASSx).
- B – Localização de toda a amostragem relativamente às zonas/actividades da unidade fabril em estudo (ver legenda da Fig. 9 A).
- C – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Ni nas amostras superficiais (ASSx).
- D – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Ni nas amostras profundas do nível superior (ASPxA).
- E – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Ni nas amostras profundas do nível intermédio (ASPxB).
- F – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Ni nas amostras profundas do nível inferior (ASPxC).

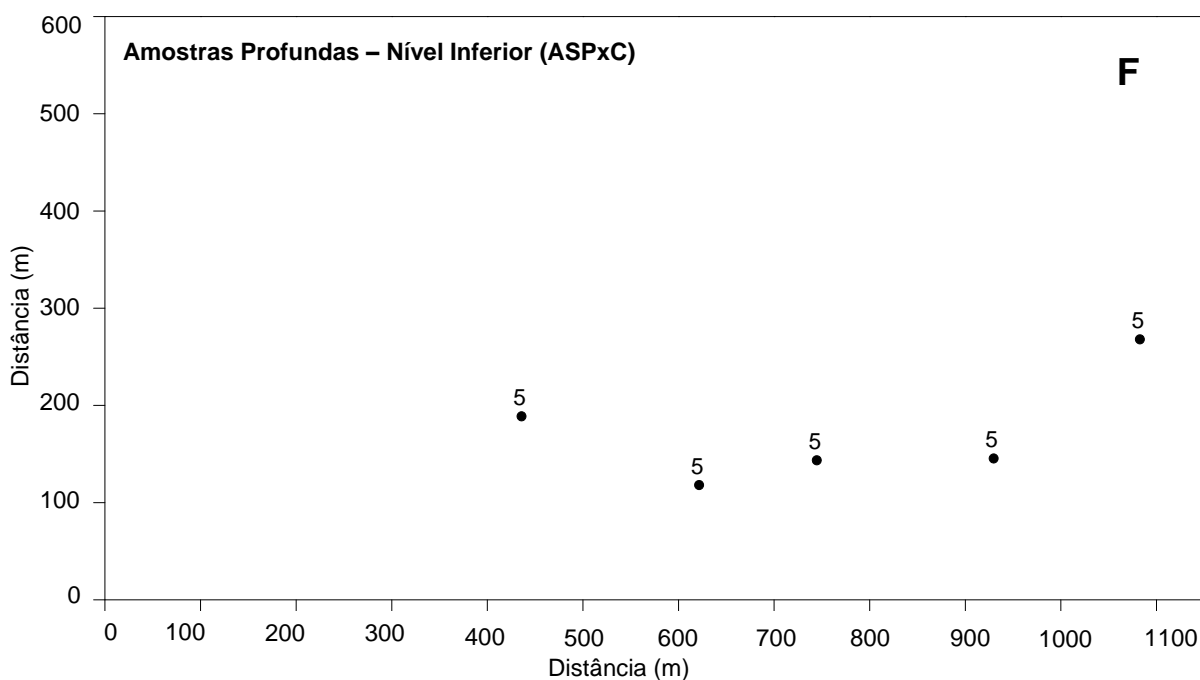
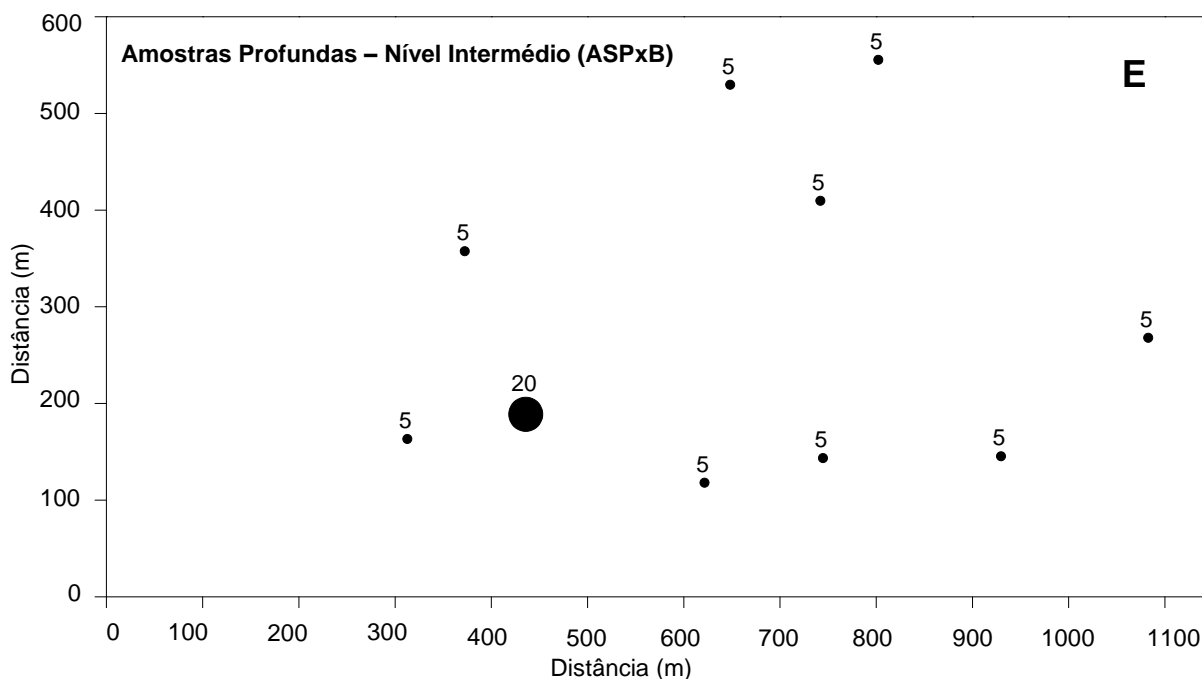
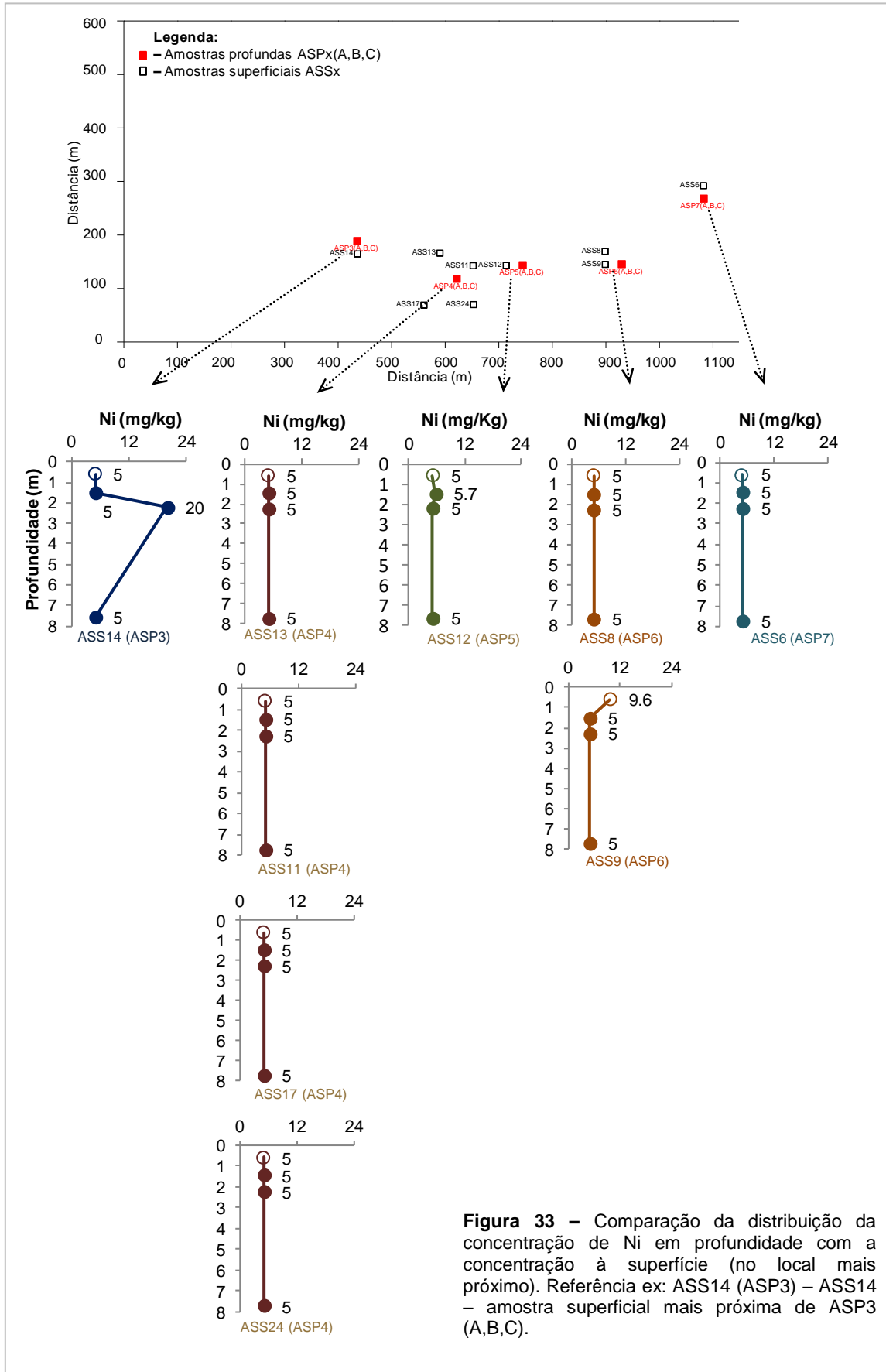


Figura 32 (Continuação) – Comparação da concentração de níquel (em mg/kg) nas várias amostragens realizadas a diferentes profundidades.

- A** – Representação em mapa de isolinhas da concentração de Ni nas amostras superficiais (ASSx).
- B** – Localização de toda a amostragem relativamente às zonas/atividades da unidade fabril em estudo (ver legenda da Fig. 9 A).
- C** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Ni nas amostras superficiais (ASSx).
- D** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Ni nas amostras profundas do nível superior (ASPxA).
- E** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Ni nas amostras profundas do nível intermédio (ASPxB).
- F** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Ni nas amostras profundas do nível inferior (ASPxC).



8.4.8. Zinco

Relativamente à generalidade das amostras de solo superficial, verifica-se a distribuição irregular da concentração de Zn. Apesar de se observarem concentrações inferiores a 5mg/kg de Zn nos solos superficiais, verifica-se a existência de concentrações mais elevadas deste metal nos solos superficiais de alguns locais.

Os solos superficiais a sul da portaria de entrada dos funcionários (Zona 3) e a sul da Central de hidrogénio (Zona 5) apresentam as maiores concentrações de Zn com valores de concentração máxima a atingir os 790mg/kg. Os solos superficiais do Parque de resíduos (Zona 13) apresentam concentrações variáveis de Zn entre 30mg/kg e 120mg/kg. Os solos superficiais a sul do Depósito de gasóleo (Zona 12) apresentam concentrações de Zn de 45mg/kg. Os solos superficiais do Parque de armazenamento de óleos (Zona 26) apresentam uma concentração de Zn de 99mg/kg. Os solos superficiais da zona dos Parques de armazenamento de bobines (Zona 17) localizados a norte da unidade fabril apresentam concentrações que variam de valores inferiores a 5mg/kg até 66mg/kg de Zn.

É de realçar que as amostras superficiais dizem respeito a uma camada de solo abaixo dos 50cm, não representando, assim, a camada mais superficial que é aquela que se encontra em contacto com os resíduos e será provavelmente a mais contaminada. Isto pode significar que na zona efetivamente mais superficial do solo (entre os 0 a 50cm) podem existir concentrações mais elevadas de Zn.

Relativamente aos resultados obtidos nas amostras de solo profundo do nível superior, estes demonstram que não há uma uniformização das concentrações de Zn, havendo:

- Concentrações de 230mg/kg de Zn a sul da portaria de entrada dos funcionários (Zona 3) e a sul da Central de hidrogénio (Zona 5);
- Concentrações de 44mg/kg de Zn na zona oeste do Parque de resíduos de construção e demolição (Zona 16);
- Concentrações de 17mg/kg de Zn no exterior da zona norte da unidade fabril (Zona 1);
- Concentrações de 15mg/kg de Zn no Parque de resíduos (Zona 13);
- Concentrações de 14mg/kg de Zn a sul da Central de azoto (Zona 8) e do Tanque ácido crómio (Zona 9).

Relativamente aos resultados obtidos nas amostras de solo profundo do nível intermédio, estes demonstram que existem maioritariamente concentrações de Zn inferiores a 5mg/kg, havendo contudo três zonas da unidade fabril cujos solos profundos do nível intermédio apresentam:

- Concentrações de 110mg/kg de Zn a sul do Depósito de óleos granel (Zona 6);
- Concentrações de 55mg/kg de Zn a sul da portaria de entrada dos funcionários (Zona 3) e a sul da Central de hidrogénio (Zona 5);
- Concentrações de 7,4mg/kg de Zn no Parque de resíduos (Zona 13).

Relativamente aos resultados obtidos nas amostras de solo profundo do nível inferior, estes demonstram que em três dos cinco locais amostrados, a concentração mínima de Zn observada é inferior a 5mg/kg, havendo, contudo, dois locais com concentrações diferentes. Verifica-se uma concentração de 17mg/kg de Zn nos solos profundos do nível inferior da zona do Parque de resíduos (Zona 13) e uma concentração de 10mg/kg de Zn nos mesmos solos a sul da sala de compressores (Zona 11).

A Figura 35 é relativa à distribuição da concentração de Zn em profundidade, em perfil do solo, em cinco locais da unidade fabril. É possível observar que a distribuição da concentração deste metal ao longo da profundidade do solo é irregular em alguns locais.

A sul do Depósito de óleos granel (Zona 6), zona representada pela referência ASS14/ASP3, verificam-se concentrações mais elevadas de Zn nos solos superficiais e nos solos profundos do nível intermédio, havendo uma diminuição da concentração deste metal dos solos profundos do nível intermédio até aos solos profundos do nível inferior.

Nos solos superficiais das zonas central e sul do Tanque de ácido crómico (Zona 9) (zonas representadas pelas referências ASS11 e ASS24, respectivamente), da zona oeste próxima do Parque de sucatas (Zona 7) (zona representada pela referência ASS17), e da zona da Central de azoto (zona representada pela referência ASS13); e nos solos profundos da zona sul da Central de azoto (Zona 8) e do Tanque de ácido crómico (Zona 9) (zona representada pela referência ASP4) verifica-se a existência de concentrações de Zn, desde a superfície até à profundidade, inferiores a 5mg/kg.

A sul do Contentor de armazenamento de chapa (Zona 10) e da Sala de compressores (Zona 11), zona representada pela referência ASS12/ASP5; verifica-se um ligeiro aumento da concentração de Zn desde a superfície até aos solos profundos do nível superior. Nos solos profundos do nível intermédio encontram-se as menores concentrações deste metal (inferiores a 5mg/kg) e nos solos profundos do nível inferior verifica-se um ligeiro aumento da concentração de Zn até 10mg/kg.

Na zona do Parque de resíduos (Zona 13), zona representada pela referência ASS8/ASS9/ASP6, verifica-se a variação da concentração de Zn nos solos superficiais entre valores de 30mg/kg e 120mg/kg, e verifica-se uma diminuição da concentração deste metal à medida que aumenta a profundidade de solo, sendo nos solos profundos do nível intermédio onde se encontram menores concentrações de Zn (7,4mg/kg). Nos solos

profundos do nível inferior verifica-se um aumento da concentração de Zn onde se encontram concentrações deste metal de 17mg/kg.

Na zona oeste do Parque de resíduos de construção e demolição (Zona 16), zona representada pela referência ASS6/ASP7, verifica-se um aumento significativo da concentração de Zn nos solos profundos do nível superior, havendo uma diminuição da concentração deste metal à medida que aumenta a profundidade de solo.

Deste modo, pode-se concluir que dos locais analisados, é a sul do Depósito de óleos granel (Zona 6) e na zona do Parque de resíduos (Zona 13) da unidade fabril que se encontram maiores concentrações de Zn nos solos superficiais. Também os solos profundos do nível intermédio, a sul do Depósito de óleos granel (Zona 6) e os solos profundos do nível superior da zona oeste do Parque de resíduos de construção e demolição (Zona 16) apresentam concentrações mais elevadas de Zn.

Foram realizados gráficos de correlação entre a concentração de hidrocarbonetos totais e a concentração dos diferentes elementos químicos analisados. A partir da análise destes gráficos foi encontrada uma correlação linear significativa ($r^2 = 0,96$) entre a concentração de Zn e hidrocarbonetos totais para as amostras de solo superficial. Esta correlação poderá significar que o Zn será o único elemento químico que tem afinidade para os hidrocarbonetos totais. Pode também explicar que a actividade responsável pela contaminação do solo por Zn, é também responsável pela contaminação do solo por hidrocarbonetos totais.

É importante, contudo, realçar que esta correlação pode não ser uma correlação real, uma vez que, dos 34 resultados de amostras de solo superficial, apenas se utilizaram 5 resultados dessas amostras. Foram, assim, rejeitados 29 resultados devido ao facto de estes se encontrarem abaixo do limite de deteção. Foram rejeitados os resultados das amostras com concentrações de Zn inferiores a 5mg/kg (limite de deteção de 5mg/kg) e as amostras com concentrações de hidrocarbonetos totais inferiores a 40mg/kg (limite de deteção de 40mg/kg) (As concentrações de Hidrocarbonetos totais obtidas, no ano de 2007, nas amostras de solo superficial e profundo, podem ser observadas nos Anexos 9 e 10, respectivamente).

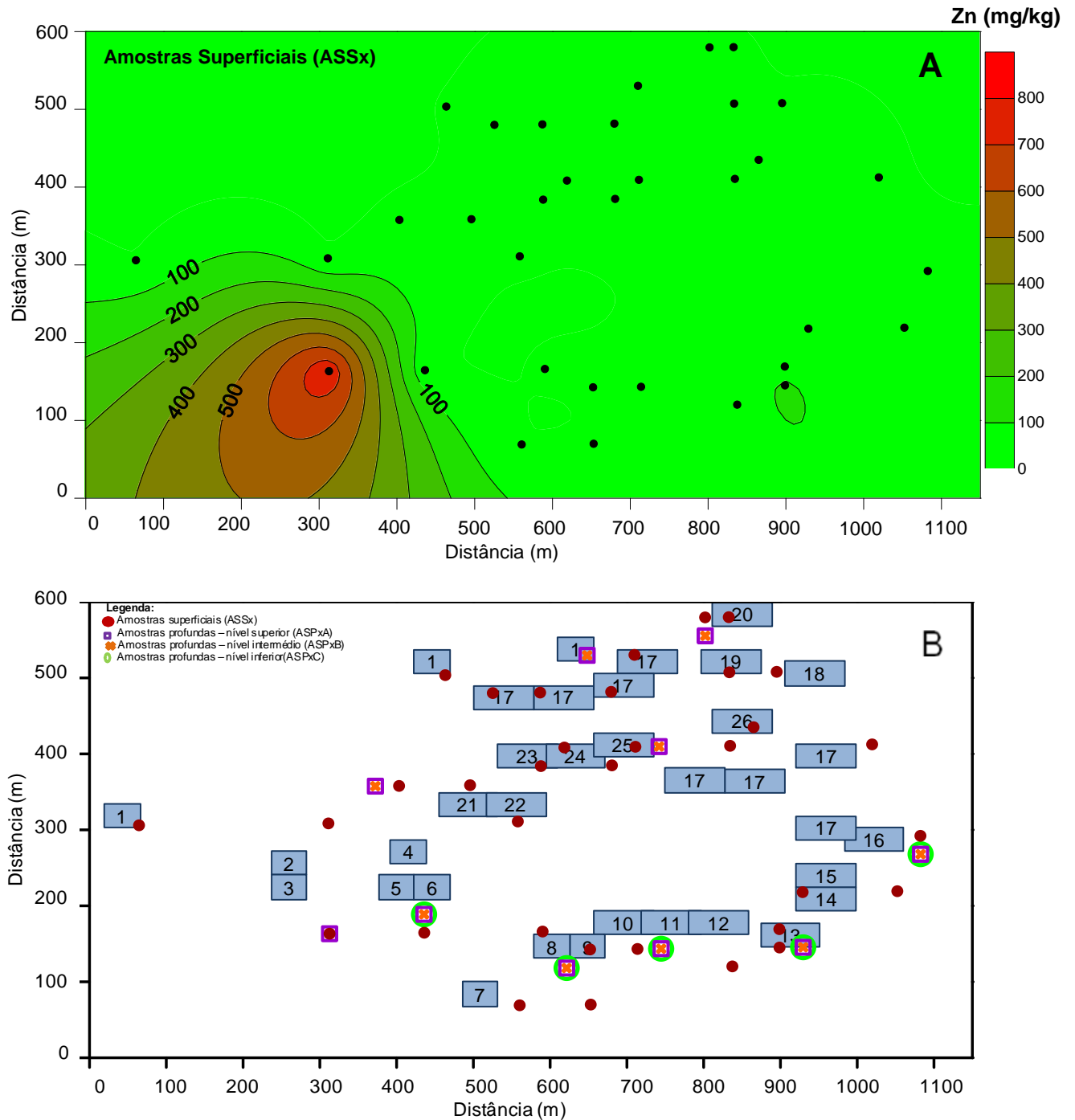


Figura 34 – Comparação da concentração de zinco (em mg/kg) nas várias amostragens realizadas a diferentes profundidades.

- A** – Representação em mapa de isolinhas da concentração de Zn nas amostras superficiais (ASSx).
- B** – Localização de toda a amostragem relativamente às zonas/atividades da unidade fabril em estudo (ver legenda da Fig. 9 A).
- C** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Zn nas amostras superficiais (ASSx).
- D** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Zn nas amostras profundas do nível superior (ASPxA).
- E** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Zn nas amostras profundas do nível intermédio (ASPxB).
- F** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Zn nas amostras profundas do nível inferior (ASPxC).

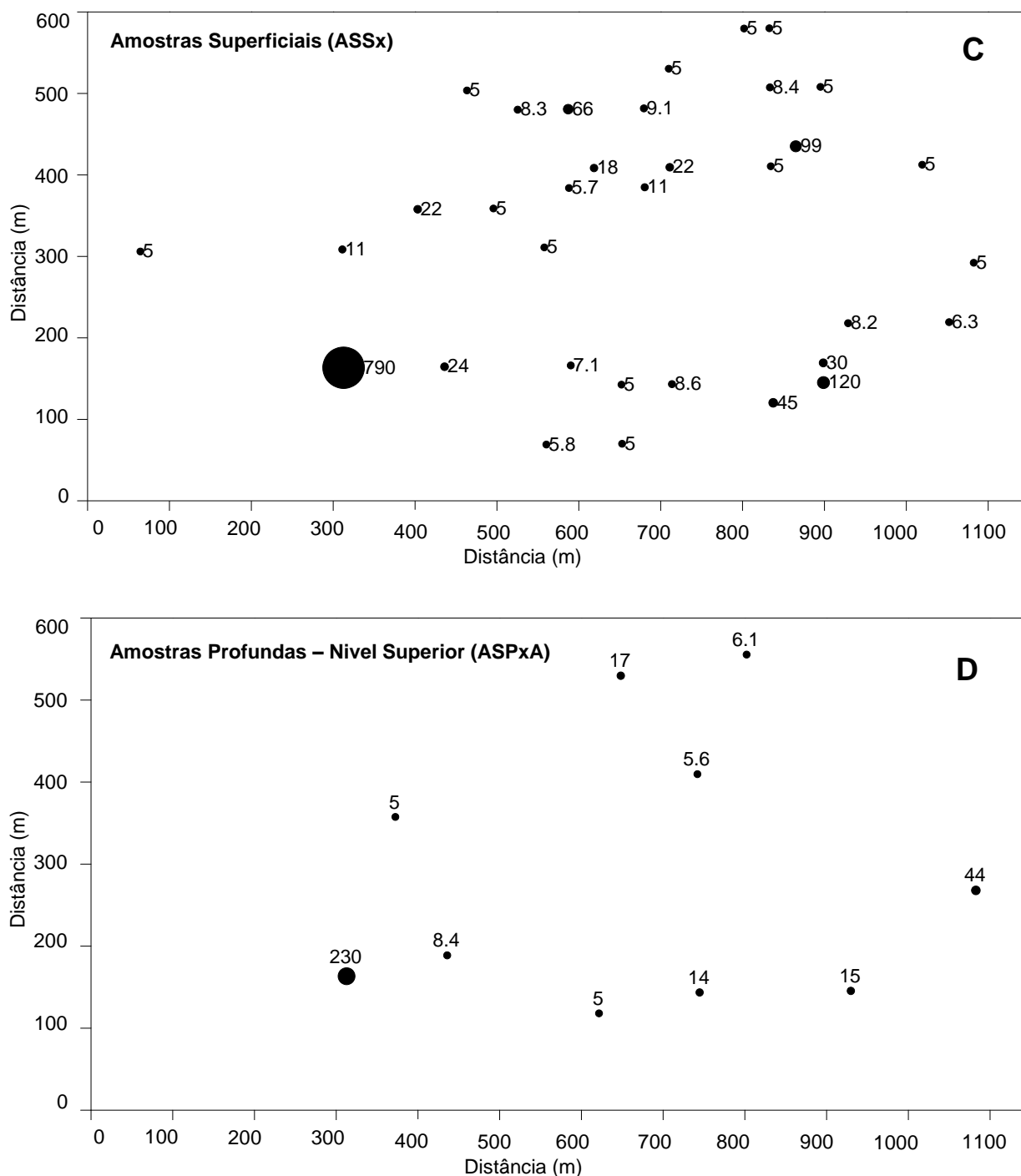


Figura 34 (Continuação) – Comparação da concentração de zinco (em mg/kg) nas várias amostragens realizadas a diferentes profundidades.

- A** – Representação em mapa de isolinhas da concentração de Zn nas amostras superficiais (ASSx).
- B** – Localização de toda a amostragem relativamente às zonas/actividades da unidade fabril em estudo (ver legenda da Fig. 9 A).
- C** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Zn nas amostras superficiais (ASSx).
- D** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Zn nas amostras profundas do nível superior (ASPxA).
- E** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Zn nas amostras profundas do nível intermédio (ASPxB).
- F** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Zn nas amostras profundas do nível inferior (ASPxC).

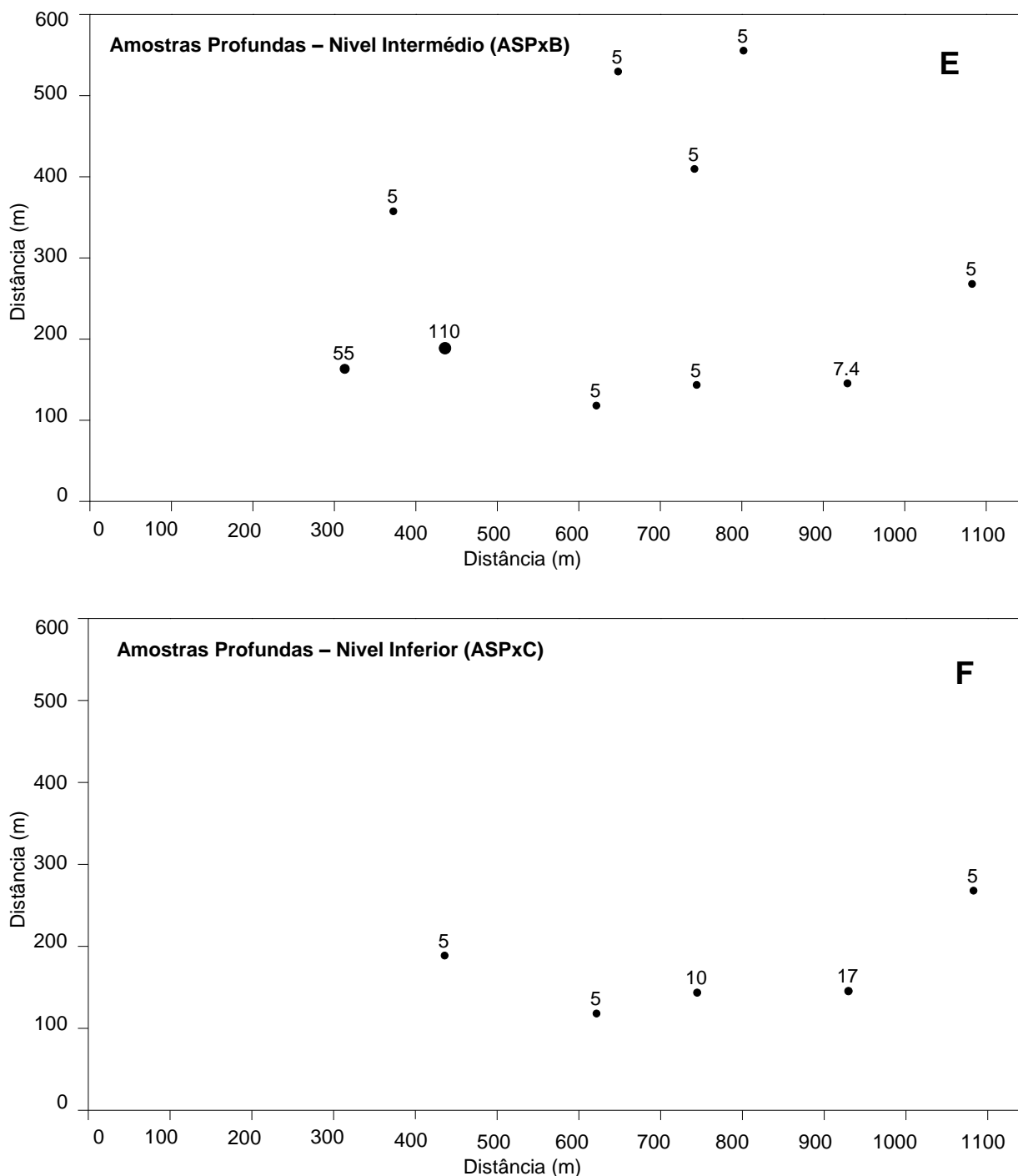
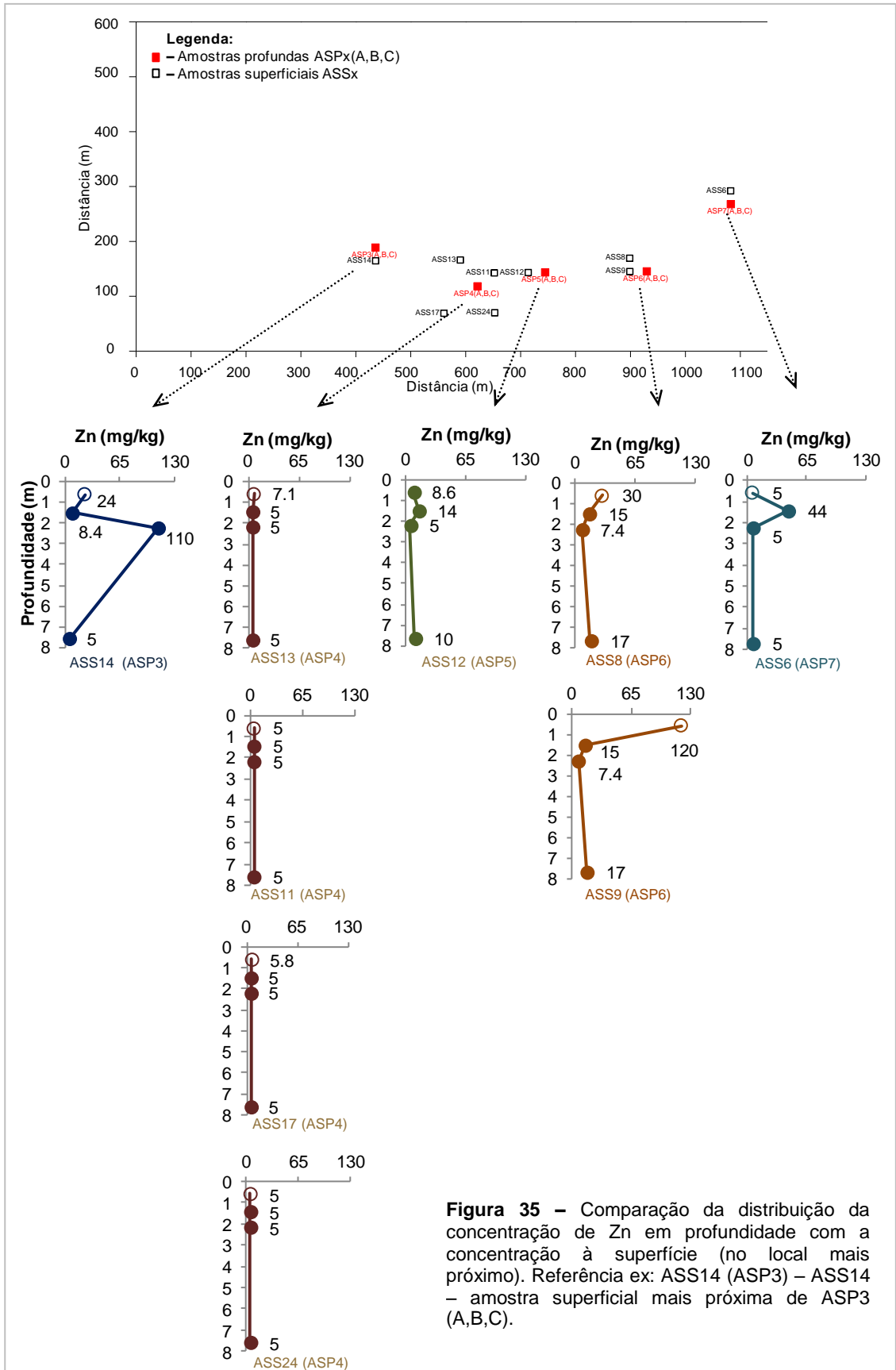


Figura 34 (Continuação) – Comparação da concentração de zinco (em mg/kg) nas várias amostragens realizadas a diferentes profundidades.

- A** – Representação em mapa de isolinhas da concentração de Zn nas amostras superficiais (ASSx).
- B** – Localização de toda a amostragem relativamente às zonas/actividades da unidade fabril em estudo (ver legenda da Fig. 9 A).
- C** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Zn nas amostras superficiais (ASSx).
- D** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Zn nas amostras profundas do nível superior (ASPxA).
- E** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Zn nas amostras profundas do nível intermédio (ASPxB).
- F** – Representação em mapa de pontos com diâmetro proporcional à concentração de Zn nas amostras profundas do nível inferior (ASPxC).



8.4.9. Evolução da Contaminação

Avaliou-se a evolução da concentração de quatro metais pesados (Cu, Cr, Pb, Zn – estes foram os únicos disponibilizados) e dos hidrocarbonetos totais entre 1997 e 2007, nas amostras de solo superficial e nas amostras de solo profundo (nível superior e intermédio).

Nos Anexos 7 e 8 podem observar-se os resultados obtidos, relativos a 1997:

- Anexo 7 – das amostras de solo superficial (profundidade média de 0,60 a 0,65m);
- Anexo 8 – das amostras de solo profundo: nível superior (profundidade média de 1,45 a 1,51m) e nível intermédio (profundidade média de 2,18 a 2,46m).

O Anexo 9 apresenta os resultados de hidrocarbonetos totais obtidos nas amostras de solo superficial (0,60 a 0,65m) nos anos de 1997 e de 2007. O Anexo 10 apresenta os resultados de hidrocarbonetos totais obtidos nos anos de 1997 e de 2007 nas amostras profundas do nível superior e intermédio.

De um modo geral, é possível verificar que as concentrações dos metais analisados (Fig. 36, 37, 38 e 39) e dos hidrocarbonetos totais (Fig. 40) foram mais elevadas em 1997 do que em 2007.

A Figura 36 ilustra a concentração de Cu nas amostras de solo da unidade fabril em 1997 e em 2007. As amostras de solo, recolhidas e analisadas em 1997, possuíam na sua grande maioria concentrações inferiores a 10mg/kg de Cu (limite de deteção de 10 e 9,4 mg/kg nas amostras de solo superficial e profundo, respectivamente), havendo, contudo, algumas amostras de solo com concentrações máximas de 55mg/kg de Cu. É de referir que estes teores de Cu encontrados nas amostras ASS9, ASS10, ASS15, ASS24 e ASS32 são referentes à concentração média, uma vez que a concentração real de Cu nestas amostras se encontra entre 11mg/kg e 90mg/kg.

As amostras de solo, recolhidas e analisadas em 2007, possuíam na sua grande maioria concentrações inferiores a 5mg/kg de Cu (limite de deteção de 5mg/kg nas amostras de solo superficial e profundo), havendo, contudo, algumas amostras de solo com concentrações superiores em que a concentração máxima foi de 62mg/kg. De um modo geral, pode-se afirmar que as amostras de solos superficiais foram aquelas que continham maiores concentrações de Cu relativamente às amostras de solos profundos, em ambos os anos. Apenas a amostra de solo profundo ASP3B apresentou uma concentração superior às restantes amostras de solo profundo.

A amostra de solo superficial ASS10 apresentou a maior concentração de Cu em ambos os anos, 1997 e 2007, e corresponde à zona próxima do parque de resíduos da unidade fabril. Verificou-se um aumento da concentração de Cu nas amostras ASS10,

ASS12, ASS21 e ASP3B em 2007, e uma diminuição da concentração de Cu na generalidade das restantes amostras no mesmo ano.

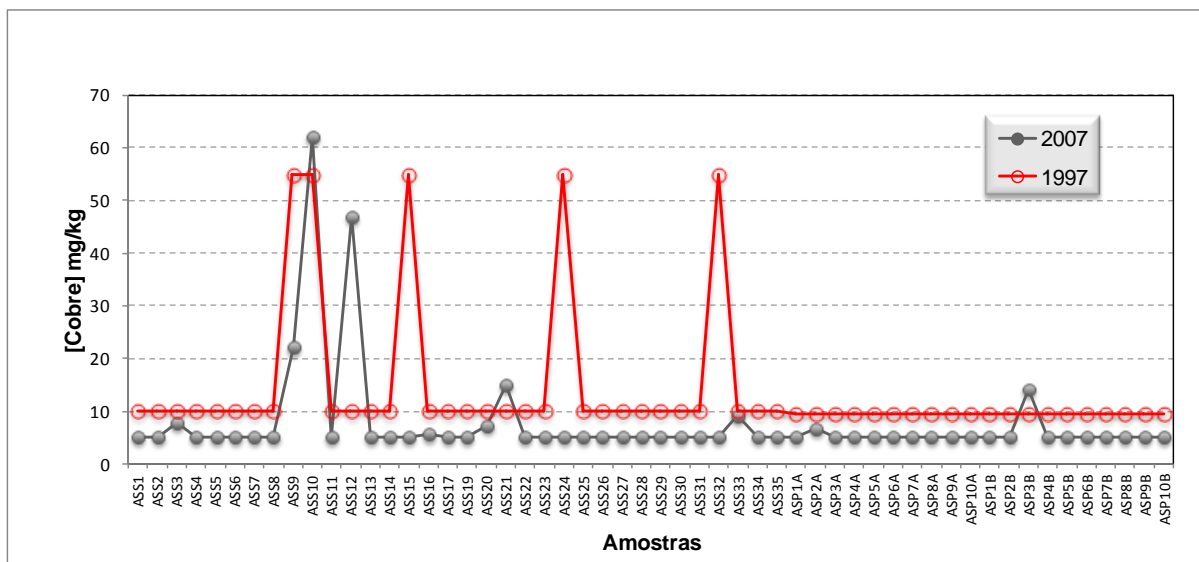


Figura 36 – Concentrações de cobre nas amostras de solo da unidade fabril nos anos de 1997 e 2007.

A Figura 37 ilustra a concentração de Cr nas amostras de solo da unidade fabril no em 1997 e em 2007. As amostras de solo, recolhidas e analisadas em 1997, possuíam na sua grande maioria concentrações inferiores a 10mg/kg e 21mg/kg de Cr (limites de deteção nas amostras de solo superficial e profundo, respectivamente), havendo, contudo, algumas amostras de solo com concentrações mais elevadas, onde foi encontrada a concentração máxima de Cr de 75mg/kg.

As amostras de solo, recolhidas e analisadas em 2007, possuíam na sua maioria concentrações inferiores a 5mg/kg de Cr (limite de deteção nas amostras de solo superficial e profundo), havendo, contudo, algumas amostras de solo com concentrações mais elevadas, onde foi encontrada a concentração máxima de Cr de 39mg/kg. As concentrações de Cr demonstram grandes variações, em ambos os anos e em ambas as amostras de solo superficial e profundo.

As amostras ASS9 e ASS10 apresentaram maiores concentrações de Cr em ambos os anos, 1997 e 2007, e ambas as amostras correspondem à zona próxima do parque de resíduos da unidade fabril. Relativamente à evolução da contaminação, verificou-se um aumento da concentração de Cr nas amostras ASS8, ASS23 e ASS25 em 2007, verificou-se a existência das mesmas concentrações de Cr nas amostras ASS20 e ASP6A em 1997 e 2007, e nas restantes amostras de solo verificou-se uma diminuição da concentração de Cr no ano de 2007.

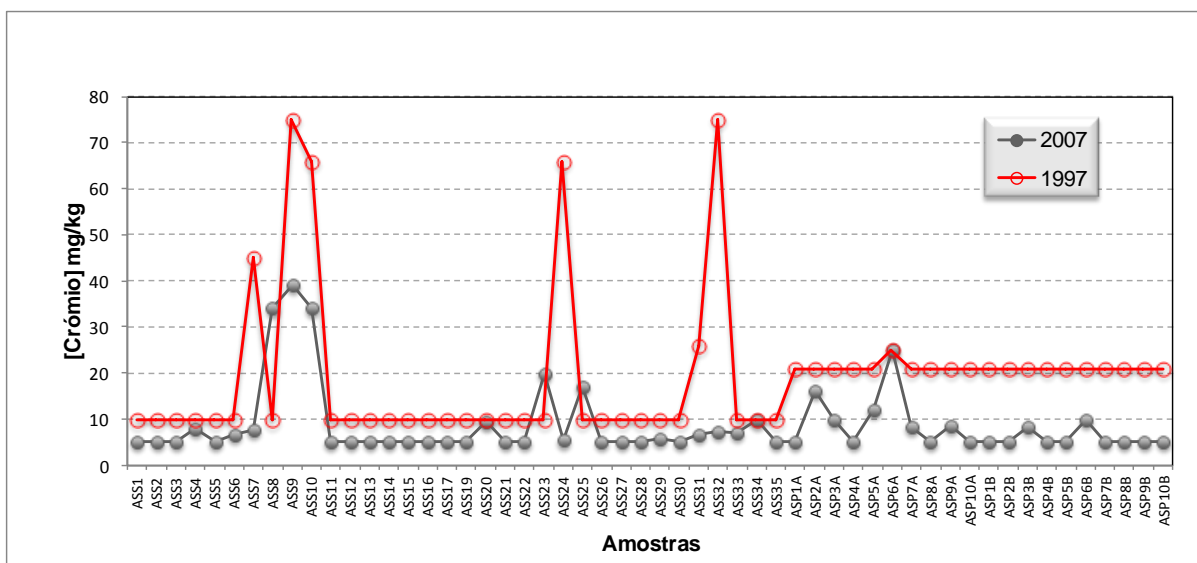


Figura 37 – Concentrações de crómio nas amostras de solo da unidade fabril nos anos de 1997 e 2007.

A Figura 38 ilustra a concentração de Pb nas amostras de solo da unidade fabril em 1997 e em 2007. As amostras de solo, recolhidas e analisadas em 1997, possuíam na sua grande maioria concentrações inferiores a 10mg/kg e 34mg/kg de Pb (limites de deteção nas amostras de solo superficial e profundo, respectivamente), havendo, contudo, uma concentração máxima de 1300mg/kg de Pb na amostra ASS15, que corresponde à zona próxima da portaria de entrada dos funcionários.

As amostras de solo, recolhidas e analisadas em 2007, possuíam na sua grande maioria concentrações inferiores a 10mg/kg de Pb (limite de deteção nas amostras de solo superficial e profundo), havendo, contudo, algumas amostras de solo com concentrações superiores em que a concentração máxima de Pb encontrada foi de 170mg/kg. As amostras ASS9, ASS10 e ASP9A foram aquelas que apresentaram maiores concentrações de Pb em 2007 e correspondem à zona próxima do parque de resíduos e próximo da portaria de entrada dos funcionários.

Relativamente à evolução da contaminação, verificou-se um aumento da concentração de Pb nas amostras ASS3, ASS10, ASS14, ASS20, ASS21, ASS33, ASS34 e ASP9A em 2007, verificou-se a existência das mesmas concentrações de Pb nas restantes amostras de solo superficial (ASS5, ASS6, ASS8, ASS11, ASS12, ASS13, ASS16, ASS17, ASS19, ASS23, ASS25, ASS26, ASS27, ASS28, ASS29, ASS30 e ASS31) em 1997 e em 2007, e nas restantes amostras de solo profundo (ASP1A, ASP2A, ASP3A, ASP4A, ASP5A, ASP6A, ASP7A, ASP8A, ASP10A, ASP1B, ASP2B, ASP3B, ASP4B, ASP5B, ASP6B, ASP7B, ASP8B, ASP9B e ASP10B) verificou-se uma diminuição da concentração de Pb no ano de 2007.

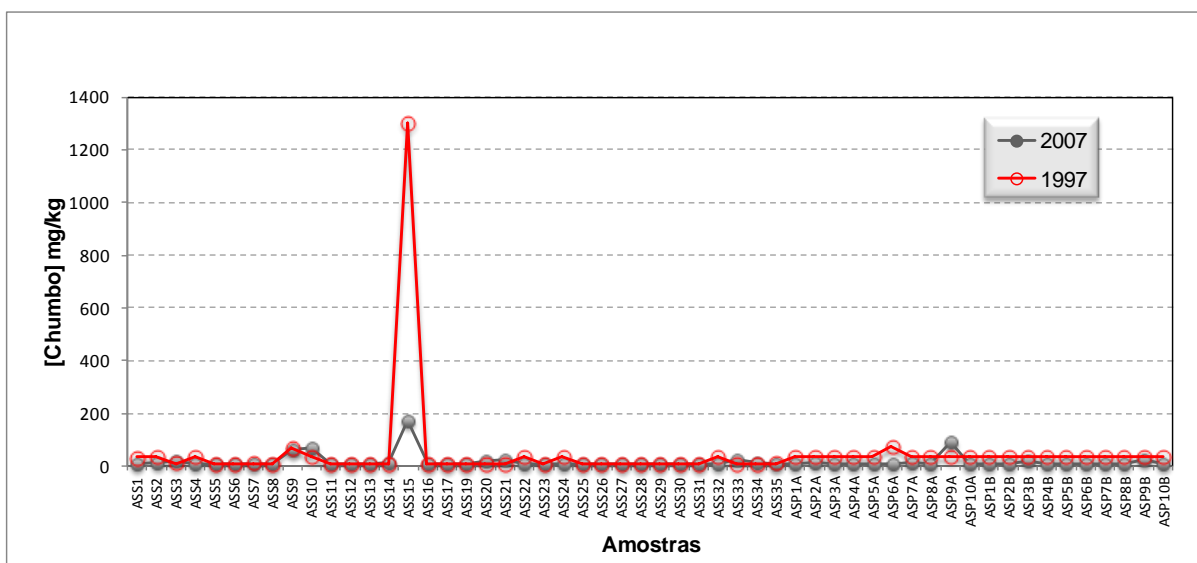


Figura 38 – Concentrações de chumbo nas amostras de solo da unidade fabril nos anos de 1997 e 2007.

A Figura 39 ilustra a concentração de Zn nas amostras de solo da unidade fabril em 1997 e em 2007. As amostras de solo, recolhidas e analisadas em 1997, possuíam concentrações irregulares de Zn (limite de deteção de 10mg/kg e 32mg/kg nas amostras de solo superficial e profundo, respectivamente), havendo, contudo, algumas amostras de solo com concentrações mais elevadas, onde foi encontrada a concentração máxima de zinco de 790mg/kg na amostra ASS15. As amostras ASS3, ASS8 e ASS15 foram aquelas que apresentaram maiores concentrações de Zn e correspondem à zona próxima dos tanques de fuel oil junto ao parque de armazenamento de bobines, à zona de um dos parques de resíduos e à zona próxima da portaria de entrada dos funcionários.

As amostras de solo, recolhidas e analisadas em 2007, possuíam na sua maioria concentrações inferiores a 5mg/kg (solos superficiais) e 32mg/kg (solos profundos) de Zn (limite de deteção de 5 e 32mg/kg nas amostras de solo superficial e profundo, respectivamente), havendo, contudo, algumas amostras de solo com concentrações mais elevadas, onde foi encontrada a concentração máxima de Zn de 790mg/kg na amostra ASS15.

As amostras ASS2, ASS4, ASS9, ASS20, ASS31, ASS33, ASP9A, ASP3B e ASP9B foram aquelas que apresentaram maiores concentrações de Zn, em 2007, e correspondem às zonas: próxima do parque de resíduos, junto à zona de depósito de óleos a granel, no parque de armazenamento de bobines, próximo da portaria de entrada dos funcionários, entre a central de ar comprimido e a central de vapor, próximo dos tanques de fuel oil, e em frente à zona de fornos de recozimento ao lado do depósito de óleos emulsão.

Relativamente à evolução da contaminação, verificou-se um aumento da concentração de Zn nas amostras ASS2, ASS4, ASS9, ASS20, ASS31, ASS33, ASP9A, ASP3B, ASP9B em 2007, verificou-se a existência da mesma concentração de Zn na amostra ASS15 em 1997 e 2007 e verificou-se a diminuição da concentração de Zn nas restantes amostras de solo em 2007.

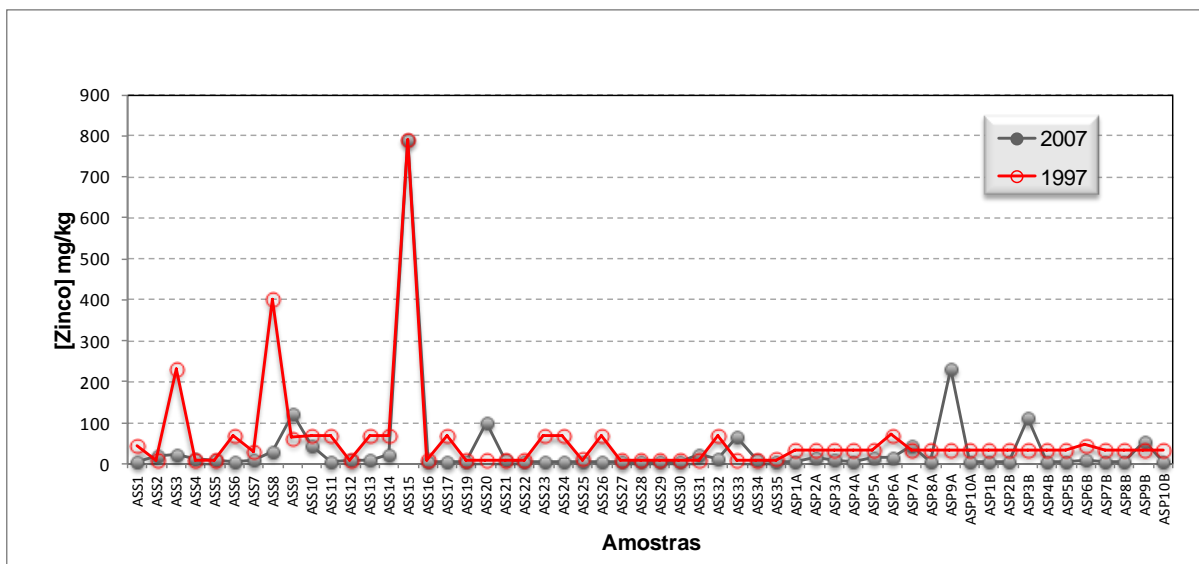


Figura 39 – Concentrações de zinco nas amostras de solo da unidade fabril nos anos de 1997 e 2007.

A Figura 40 ilustra a concentração de hidrocarbonetos totais nas amostras de solo da unidade fabril no ano de 1997 e no ano de 2007. As amostras de solo, recolhidas e analisadas em 1997, possuíam na sua grande maioria concentrações inferiores a 50mg/kg e inferiores a 100mg/kg de hidrocarbonetos totais (limite de deteção de 50 e 100mg/kg nas amostras de solo superficial e profundo, respectivamente), havendo, contudo, algumas amostras de solo com concentrações mais elevadas, onde foram encontradas concentrações máximas de hidrocarbonetos totais de 9200mg/kg. Nesse ano as amostras ASS4, ASS11, ASS13, ASS32, ASP8A e ASP8B foram aquelas que apresentaram maiores concentrações de hidrocarbonetos totais e correspondem às zonas: próxima do parque de armazenamento de bobines, na zona próxima da estação de gás natural, na zona próxima da central de refrigeração de azoto, na zona próxima dos tanques de fuel oil, junto à entrada do parque de armazenamento de bobines, ao lado da estrada interna com intensa circulação de pesados e na zona entre o separador de óleos por gravidade e o tanque de ácido crómio.

As amostras de solo, recolhidas e analisadas em 2007, possuíam na sua maioria concentrações inferiores a 40mg/kg de hidrocarbonetos totais (limite de deteção de 40mg/kg nas amostras de solo superficial e profundo), havendo, contudo, algumas amostras de solo

com concentrações mais elevadas, onde foi encontrada a concentração máxima de hidrocarbonetos totais de 18 000mg/kg. Neste ano, as amostras de solo superficial foram aquelas que apresentaram maiores concentrações de hidrocarbonetos totais, sendo as amostras ASS11, ASS22 e AS25 aquelas com maiores concentrações e correspondem às zonas entre o separador de óleos e o tanque de ácido crômico, na zona à frente da estação de tratamento de óleos emulsionados e na zona fora das instalações, na estrada de acesso à mesma, numa curva onde anteriormente tinha sido identificada uma mancha de óleo.

Relativamente à evolução da contaminação, verificou-se um aumento da concentração de hidrocarbonetos totais nas amostras ASS8, ASS10, ASS11, ASS22, ASS33, ASP1A, ASP2A, ASP3A, ASP4A, ASP5A, ASP6A e ASP1B em 2007, e verificou-se a diminuição da concentração de hidrocarbonetos totais nas restantes amostras de solo.

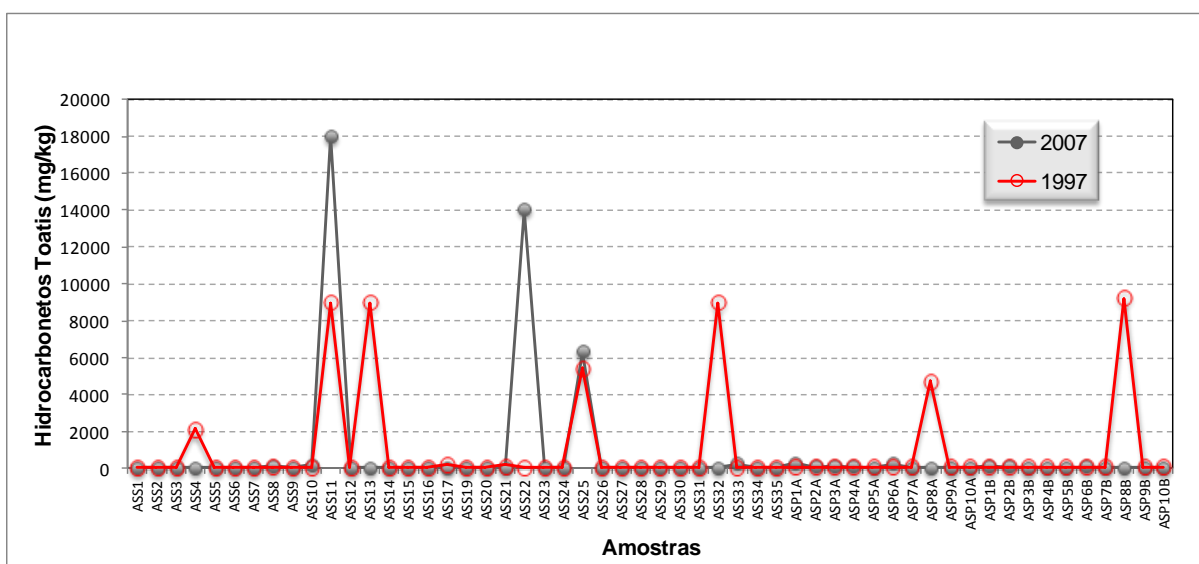


Figura 40 – Concentrações de hidrocarbonetos totais nas amostras de solo da unidade fabril nos anos de 1997 e 2007.

8.5. Comparação entre os valores obtidos neste trabalho e a legislação internacional

Um dos objetivos principais da determinação dos valores de fundo, ou concentrações naturais dos elementos químicos presentes no meio ambiente, é providenciar uma referência real do estado de contaminação por esses elementos.

Apesar dos valores de fundo de elementos químicos no meio ambiente permitirem conhecer a possível existência de uma contaminação antropogénica em determinado local,

esta é deveras muito difícil de obter, uma vez que já não existem locais com concentrações de elementos químicos a níveis considerados naturais, como é o caso do Pb, Hg, Cd e As (Fergusson, 1990).

Torna-se, assim, necessário obter estimativas dos valores de fundo dos elementos químicos, tendo em conta que estes não podem ser comparados às concentrações naturais de determinado elemento no meio ambiente.

Uma das alternativas passa por conhecer e medir a concentração desses elementos em zonas remotas, como na Antártida e no Ártico. Outra alternativa implica a quantificação dos valores de fundo desses elementos, que podem ser considerados como as concentrações de elementos existentes antes da introdução de materiais antropogénicos poluentes, avaliando a concentração de determinado elemento ao longo da profundidade do solo. Existe, ainda, outra alternativa que implica a investigação da concentração de metais em materiais que existiam antes da industrialização (Fergusson, 1990).

Um método para determinar se a concentração de determinado elemento é próxima da sua concentração natural no meio ambiente, é calcular o fator de enriquecimento ou o fator de mobilização do elemento. Quando o fator de enriquecimento é superior a um significa que determinado elemento está enriquecido no solo comparativamente aos valores de fundo/valores naturais. O fator de enriquecimento (FE) pode ser calculado através da equação (Fergusson, 1990):

$$FE = \frac{\frac{[M]_A}{[Al]_A}}{\frac{[M]_P}{[Al]_P}}, \text{ em que:}$$

M – concentração do metal;

Al – concentração de alumínio;

A – na Amostra;

P – no material de referência tido como não contaminado.

O fator de mobilização de determinado elemento pode ser calculado através do quociente da divisão entre a taxa de emissão antropogénica e a taxa de emissão natural do elemento (Fergusson, 1990).

Conforme foi analisado no capítulo 5 deste trabalho, verificou-se que as legislações internacionais (Holanda, Espanha e Ontário) estabelecem valores de fundo para elementos químicos nos seus solos. Apesar de adotarem metodologias ligeiramente diferentes na determinação desses valores de fundo, todos os países determinaram esses valores através

da interpretação dos resultados obtidos para a concentração de determinado elemento em amostras de solo.

Na legislação de Madrid, os valores de fundo foram calculados tendo em conta que 90% das amostras realizadas apresentavam determinada concentração do elemento, considerando-se, assim, o percentil 90 da distribuição da frequência cumulativa dessas concentrações como a concentração do elemento naturalmente presente no solo.

Na legislação da Catalunha, os valores de fundo foram calculados tendo em conta que 95% das amostras realizadas apresentavam determinada concentração do elemento, considerando-se, assim, o percentil 95 da distribuição da frequência cumulativa dessas concentrações como a concentração do elemento naturalmente presente no solo.

Na Holanda, os valores de fundo para os elementos químicos foram determinados através de um estudo realizado em 2009 com o objetivo de determinar e estimar a frequência cumulativa dos valores de fundo para 252 substâncias químicas existentes na legislação holandesa. Foram usados para tal, solos cultivados utilizados na agricultura, solos naturais presentes em zonas florestais e solos poluídos por fontes difusas de poluição (como por exemplo deposição atmosférica, utilização de fertilizantes e atividades de soldadura de metal) (Brus *et. al.*, 2009).

O objetivo do estudo consistiu em estimar a distribuição da frequência cumulativa para as concentrações dos elementos em solos superficiais (de 0 a 10cm de profundidade) e solos profundos (de 50 a 100cm de profundidade), sendo que os resultados obtidos nas amostras de solo profundo são aqueles que mais se aproximam das concentrações correspondentes aos valores de fundo. As amostras-alvo correspondiam a cerca de 2713663 hectares de solo que cobriam aproximadamente 65% da área total da Holanda. Estas amostras foram classificadas para duas categorias, sendo que uma das categorias correspondia ao tipo de material de origem do solo (areia, turfa, argila marinha, argila fluvial) e a outra categoria correspondia ao tipo de solo (solo cultivado ou solo natural de florestas). Seguindo a nomenclatura utilizada nas amostras, cerca de 998773 hectares correspondiam a solos arenosos cultivados e cerca de 791318 hectares correspondiam a solos cultivados de argila. Contudo, tendo em conta os elevados custos laboratoriais, o número total de amostras recolhidas foi calculado mediante as categorias de solo caracterizadas previamente levando a um número total final de 100 amostras de solo recolhidas. Em cada local foram recolhidas 3 amostras de 10kg de solo obtidas a três diferentes profundidades (entre 0 a 10cm, entre 10 a 50cm e entre 50 a 100cm) (Brus *et. al.*, 2009).

Os valores de fundo para os elementos químicos dos solos holandeses foram, assim, obtidos a partir do percentil 95 da distribuição da frequência cumulativa das concentrações padronizadas na camada superior do solo (Brus *et. al.*, 2009).

Na legislação de Ontário os valores de fundo foram determinados pela primeira vez em 1993, através do Ministério do Ambiente e Energia de Ontário, tendo em conta o percentil 97,5 da distribuição da base de dados de solos superficiais que não se encontram contaminados por fontes pontuais de poluição.

Apesar de desde 1993 existirem, na legislação de Ontário, valores de fundo para todo o tipo de substâncias (orgânicas e inorgânicas), as substâncias inorgânicas, nomeadamente os valores de fundo para metais sofreram atualizações. Os valores de fundo para substâncias orgânicas mantêm-se sem alterações, havendo contudo intenções, por parte do Ministério de Ontário, de atualizar esses valores no futuro.

A legislação de Ontário, ao definir os valores de fundo para elementos/compostos químicos, estabelece que estes dependem do tipo de utilização que é dado ao solo: solo urbano ou solo rural. Como solo rural pode interpretar-se como sendo solo existente em campos de agricultura por exemplo, e como solo urbano pode interpretar-se como sendo solo existente em zonas industriais/comerciais e residenciais.

A nível nacional, a legislação portuguesa, não fornece qualquer tipo de informação relativamente aos valores de fundo existentes para elementos químicos. Torna-se, assim, muitas vezes incoerente transportar e utilizar valores de fundo de outros países para a interpretação de resultados obtidos em amostras de solo português, uma vez que os valores de fundo de determinado país são indicativos e representativos das características geológicas e geoquímicas do solo desse país.

Analisando a Carta Geológica de Portugal, analisando em especial a geologia do local de implantação da unidade fabril em estudo neste trabalho, verifica-se que esta zona é representada pelas Areias de Santa Marta (P_{SM} – Formação de Santa Marta) onde existem arenitos amarelados a avermelhados com fósseis de moluscos marinhos. Na zona de implantação da unidade fabril em estudo, as formações sedimentares tiveram origem no Pliocénico (INETI, 2006).

No quadro 28 mostra-se a comparação entre os valores típicos dos elementos químicos analisados na zona de implementação da unidade fabril em estudo neste trabalho e valores de fundo desses mesmos metais em solos internacionais obtidos na legislação internacional (Holanda, Ontário e Espanha). Relativamente às concentrações dos elementos químicos obtidas na região em estudo neste trabalho são utilizadas para comparação as concentrações mínimas obtidas (valores típicos) e as concentrações máximas obtidas para cada elemento químico. De realçar que estas últimas (3ª coluna do Quadro 28) correspondem às encontradas nas amostras superficiais, recolhidas abaixo dos 50cm de profundidade, e apesar de terem sido referenciadas como Amostras de Solo Superficial (ASSx), não representam, a zona mais superficial que é aquela que se encontra em

contacto com os resíduos e será provavelmente a mais contaminada. Isto pode significar que na camada mais superficial do solo (entre os 0 a 50cm) podem existir concentrações mais elevadas que as apresentadas no Quadro 28.

Relativamente ao As, a concentração máxima obtida neste estudo foi de 14mg/kg (ASS10) e a concentração mínima obtida foi de valores inferiores a 10mg/kg. Relativamente aos valores de fundo para o As em solos internacionais, observa-se que a Catalunha possui a concentração mais elevada deste elemento de 30mg/kg. É importante referir que os solos rurais de Ontário apresentam como valores de fundo de As, concentrações de 11mg/kg, sendo assim, este país aquele que apresenta o menor valor de fundo de As nos solos.

Relativamente ao Cd, a concentração máxima obtida neste estudo foi de 1mg/kg (ASS20) e a concentração mínima foi de valores inferiores a 0,4mg/kg. Relativamente aos valores de fundo para o Cd em solos internacionais, observa-se que os solos urbanos de Ontário possuem a concentração mais elevada deste metal de 1,2mg/kg. É importante referir que os solos da área em estudo neste trabalho apresentam concentrações mínimas de Cd, em profundidade, que são inferiores a todos os valores de fundo de Cd para solos internacionais.

Quanto ao Cr, apenas a Catalunha apresenta valores de fundo para Cr III e Cr VI, enquanto que a Holanda e Madrid apresentam valores de fundo para Cr total e Ontário apresenta valores de fundo para Cr III e Cr total. A concentração máxima de Cr obtida neste estudo foi de 39mg/kg (ASS9) e a concentração mínima obtida foi inferior a 5mg/kg. Relativamente aos valores de fundo para o Cr em solos internacionais, observa-se que os solos urbanos de Ontário possuem a concentração mais elevada deste metal de 67mg/kg. Os solos de Madrid apresentam como valores de fundo de Cr, concentrações de 32mg/kg, sendo este, no conjunto da legislação analisada a região que apresenta o menor valor de fundo de Cr nos solos.

A concentração máxima de Cu obtida neste estudo foi de 62mg/kg (ASS10) e a concentração mínima obtida foi de valores inferiores a 5mg/kg. Relativamente aos valores de fundo para o Cu em solos internacionais, observa-se que os solos urbanos de Ontário possuem a concentração mais elevada deste metal de 66mg/kg e os solos de Madrid os mais baixos de 20mg/kg.

A concentração máxima de Hg obtida neste estudo foi de 1,2mg/kg (ASP3B) e a concentração mínima obtida foi de valores inferiores a 0,1mg/kg. Relativamente aos valores de fundo para o Hg em solos internacionais, observa-se que os solos da Catalunha possuem a concentração mais elevada deste metal de 2mg/kg e os solos de Madrid as mais baixas de 0,065mg/kg.

A concentração máxima de Ni obtida neste estudo foi de 29mg/kg (ASS10) e a concentração mínima obtida foi de valores inferiores a 5mg/kg. Relativamente aos valores de fundo para o Ni em solos internacionais, observa-se que os solos urbanos de Ontário possuem a concentração mais elevada deste metal de 82mg/kg e os solos de Madrid a mais baixa de 21mg/kg.

A concentração máxima de Pb obtida neste estudo foi de 170mg/kg (ASS15) e a concentração mínima obtida foi de valores inferiores a 10mg/kg. Relativamente aos valores de fundo para o Pb em solos internacionais, observa-se que os solos urbanos de Ontário possuem a concentração mais elevada deste metal de 120mg/kg e os solos de Madrid apresentam o menor valor (30mg/kg).

A concentração máxima de Zn obtida neste estudo foi de 790mg/kg (ASS15) e a concentração mínima obtida foi de valores inferiores a 5mg/kg. Relativamente aos valores de fundo para o Zn em solos internacionais, observa-se que os solos urbanos e rurais de Ontário possuem a concentração mais elevada deste metal de 290mg/kg e os solos de Madrid apresentam o menor valor (73mg/kg).

Fazendo uma análise global do Quadro 28 verifica-se que a nível internacional, os solos urbanos de Ontário apresentam os valores de fundo mais elevados para a maioria dos elementos químicos analisados, Cd, Cr (total), Cu, Ni, Pb e Zn comparativamente aos outros locais. Apenas para o As e o Hg, se encontra o maior valor de fundo nos solos da Catalunha.

Quanto aos solos de Madrid, estes apresentam os menores valores de fundo para os metais Cd, Cr (total), Cu, Hg, Ni, Pb e Zn comparativamente aos outros locais. Apenas, mais uma vez, para o As, se encontra o menor valor de fundo nos solos rurais de Ontário.

Relativamente aos valores observados na área de estudo neste trabalho, verifica-se que todos os elementos analisados, excepto o Cd e Hg, apresentam concentrações mais baixas que os menores valores de fundo encontrados a nível internacional. Apenas nestes dois casos, Cd e Hg, se encontram concentrações mínimas destes elementos químicos superiores aos menores valores de fundo encontrados a nível internacional. É, também, de referir que no caso do Pb e Zn foram encontradas concentrações máximas, na área de estudo neste trabalho, superiores aos valores de fundo encontrados a nível internacional.

Quadro 28 – Comparação entre o valor típico e a concentração máxima dos elementos químicos (mg/kg) observados na zona de implementação da unidade fabril em estudo e valores de fundo dos mesmos elementos em solos internacionais obtidos na legislação Holandesa, Ontário e nas Comunidades de Madrid e Catalunha.

Elemento	Valor típico da amostra de solo não contaminada (zona da unidade fabril)	Concentração máxima obtida*	Valor de fundo Holanda	Valores de fundo Ontário		Valor de fundo Catalunha	Valor de fundo Madrid
				Solos Urbanos	Solos Rurais		
As	[0-10]	14	20	18	11	30	24
Cd	[0-0,4]	1	0,6	1,2	1	0,6	0,22
Cr total	[0-5]	39	55	70	67	-	32
Cr III	-	-	-	-	-	85	-
Cr VI	-	-	-	0,66	0,66	1	-
Cu	[0-5]	62	40	92	62	55	20
Hg	[0-0,1]	1,2	0,15	0,27	0,16	2	0,065
Ni	[0-5]	29	35	82	37	45	21
Pb	[0-10]	170	50	120	45	60	30
Zn	[0-5]	790	140	290	290	170	73

*Para o As na amostra ASS10, para o Cd na amostra ASS20, para o Cr na amostra ASS9, para o Cu na amostra ASS10, para o Hg na amostra ASP3B, para o Ni na amostra ASS10, para o Pb na amostra ASS15 e para o Zn na amostra ASS15. Do conjunto dos valores encontrados na legislação consultada, assinalam-se com a cor: “cinzento claro” – as concentrações mais baixas; “cinzento escuro” – as concentrações mais elevadas. A “laranja” indicam-se as concentrações máximas registadas no presente estudo acima das concentrações de fundo das várias legislações internacionais consultadas.

As Figuras 41 a 48 apresentadas de seguida, dizem respeito à comparação entre os valores obtidos no presente estudo (amostras superficiais – ASSx; e profundas – ASPxA, ASPxB e APSxC) com materiais de referência internacionais e com os valores mínimo e máximo da legislação internacional.

Os valores, mínimo e máximo, da legislação internacional são relativos aos valores de fundo de regiões internacionais (Ontário, Holanda, Madrid e Catalunha) e foram retirados do Quadro 28.

Os materiais de referência foram retirados de bibliografia internacional existente. O “SRM 2709” diz respeito ao material de referência de um solo utilizado para atividades de agricultura, sendo, desta forma, considerado como não contaminado. Ou seja, é uma referência que nos fornece valores para as concentrações médias de metais pesados existentes num solo não contaminado (National Institute of Standards and Technology [NIST], 2010). As referências “sandstone” e “average shale” dizem respeito às concentrações médias de metais pesados presentes em arenitos e argilitos, respectivamente (Salomons, W., and Förstner, U., 1984), que funcionam como equivalentes texturais dos solos arenosos e argilosos, respectivamente. Uma vez que a unidade fabril em

estudo se encontra instalada em solos arenosos, torna-se pertinente a comparação especialmente com a referência “sandstone”.

Na Figura 41 é possível verificar que quase todas as amostras apresentaram concentrações de As abaixo do valor mínimo de fundo de As internacional e, também, abaixo do valor de referência *SRM 2709* e *average shale*. Verifica-se também que não é possível garantir que as concentrações de As, em todas as amostras (excepto na ASS10), se encontram próximas ou abaixo do material de referência “sandstone”. (material de referência estruturalmente equivalente às amostras estudadas). Estes resultados mostram que o método analítico escolhido, com um limite de quantificação de 10mg/kg é inapropriado para a obtenção do valor absoluto de As em solos arenosos, sendo necessária nova quantificação com outro método, com limite mais baixo, que permita conhecer os valores típicos de As dos arenitos da região.

Na Figura 42 é possível verificar que mais uma vez o método analítico escolhido, com um limite de quantificação de 0,4mg/kg, é inapropriado para a obtenção do valor absoluto de As em solos arenosos. Todas as amostras apresentaram concentrações de Cd abaixo do valor máximo de Cd internacional. A maioria das amostras encontra-se abaixo ou próximo das concentrações da referência *SRM 2709*.

Na Figura 43 é possível verificar que quase todas as amostras apresentaram concentrações de Cu abaixo do valor mínimo de fundo de Cu internacional e abaixo do limite dos valores de referência *SRM 2709*, *average shale* e *sandstone*. Estes resultados mostram que, na generalidade, as concentrações de Cu não são preocupantes, uma vez que todos os valores obtidos se encontram abaixo dos valores de referência e do valor mínimo da legislação internacional. No entanto, os valores registados nas amostras ASS10 e ASS12, estão acima de todas as referências, revelando a existência de teores que merecem especial atenção.

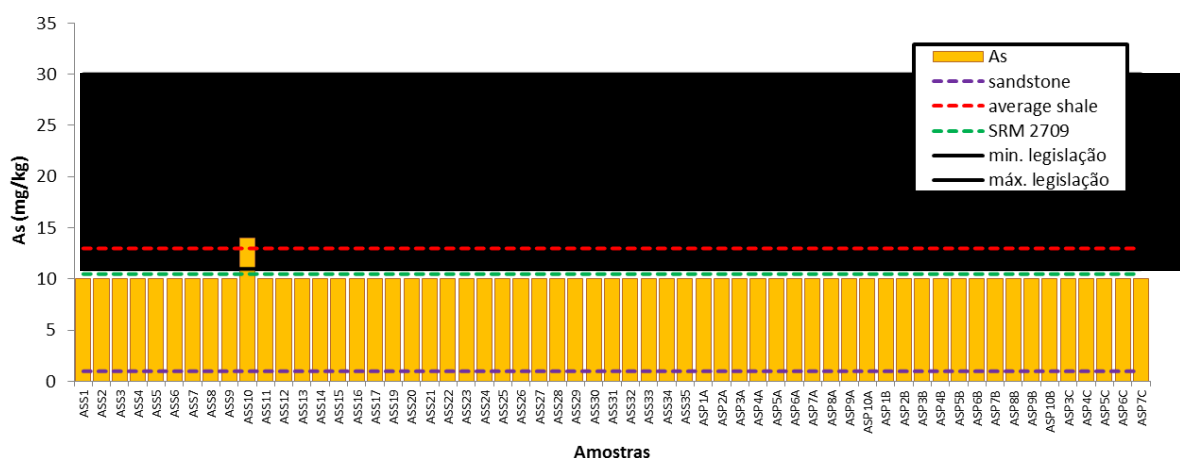


Figura 41 – Comparação entre os valores de As obtidos no presente estudo com materiais de referência internacionais e com os valores mínimo e máximo da legislação internacional.

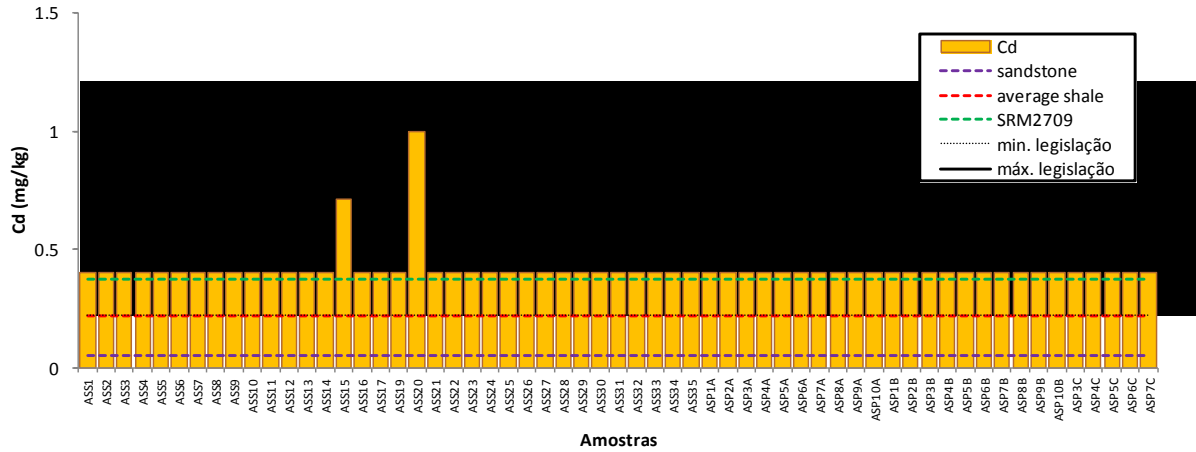


Figura 42 – Comparação entre os valores de Cd obtidos no presente estudo com materiais de referência internacionais e com os valores mínimo e máximo da legislação internacional.

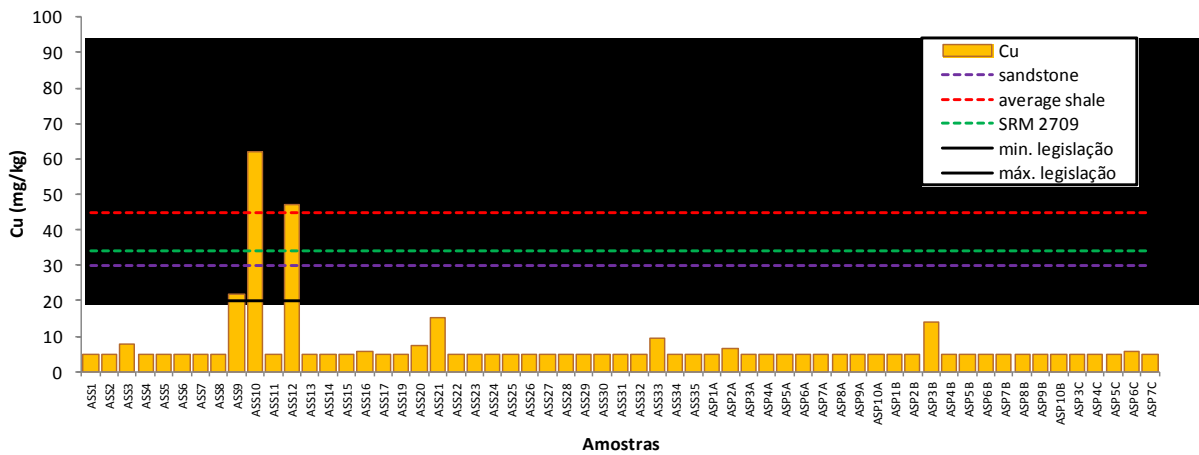


Figura 43 – Comparação entre os valores de Cu obtidos no presente estudo com materiais de referência internacionais e com os valores mínimo e máximo da legislação internacional.

Na Figura 44 é possível verificar que quase todas as amostras apresentaram concentrações de Cr abaixo do valor mínimo de fundo de Cd internacional. Quase todas as amostras se encontram, também, abaixo do limite dos valores de referência *SRM 2709*, *average shale* e *sandstone*. Estes resultados mostram que, na generalidade, as concentrações de Cr não são preocupantes, uma vez que todos os valores obtidos se encontram abaixo dos valores de referência e do valor mínimo da legislação internacional.

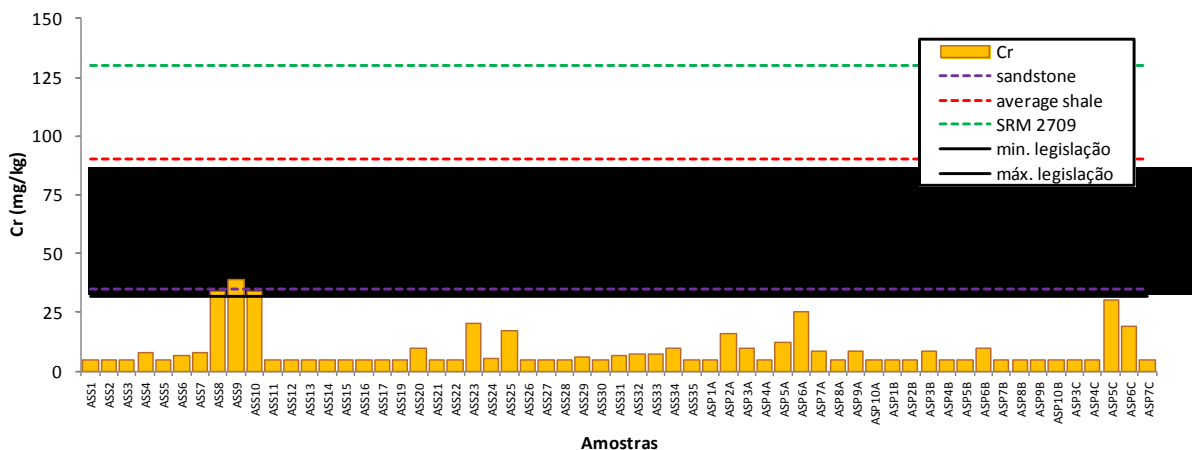


Figura 44 – Comparação entre os valores de Cr obtidos no presente estudo com materiais de referência internacionais e com os valores mínimo e máximo da legislação internacional.

Na Figura 45 é possível verificar que quase todas as amostras apresentaram concentrações de Pb abaixo do valor mínimo de fundo de Pb internacional havendo, contudo, algumas amostras que apresentaram concentrações de Pb acima do valor mínimo e máximo de fundo de Pb internacional. É, também, possível verificar que a maior parte das amostras apresentam concentrações de Pb abaixo do valor de referência *SRM 2709* e *average shale*. As concentrações de Pb, em quase todas as amostras, encontram-se no limite do valor de referência “sandstone”. As concentrações registadas nas amostras ASS9, ASS10, ASS15 e ASP9A, merecem ser analisadas com mais atenção, a fim de averiguar a origem deste incremento da concentração “natural”.

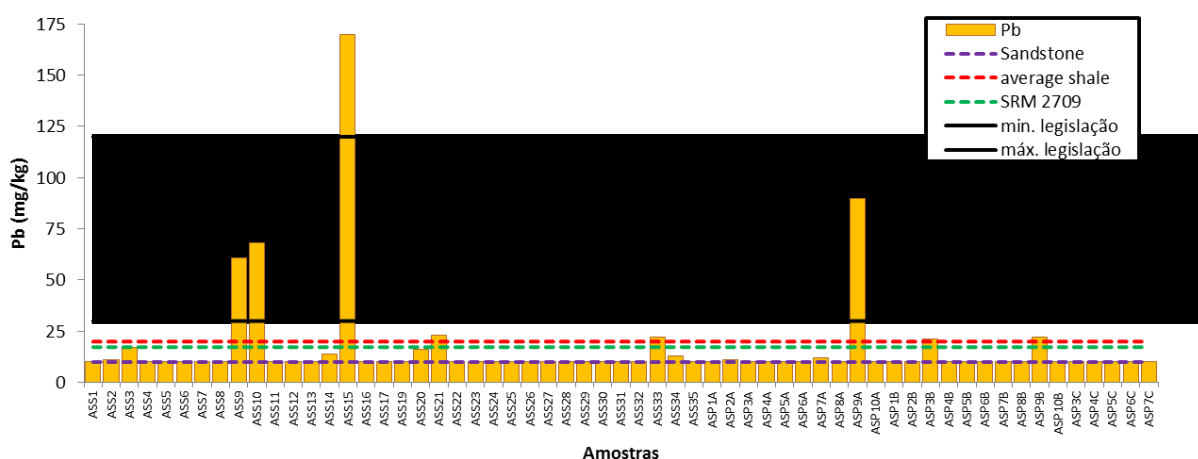


Figura 45 – Comparação entre os valores de Pb obtidos no presente estudo com materiais de referência internacionais e com os valores mínimo e máximo da legislação internacional.

Na Figura 46 é possível verificar que todas as amostras apresentaram concentrações de Hg próximas do valor mínimo de fundo de Hg internacional e que a única amostra com teores mais elevados também se encontra abaixo do valor máximo de fundo de Hg internacional. É possível, também, verificar que todas as amostras, excepto a ASP3B, apresentaram concentrações de Hg abaixo dos valores de referência *SRM 2709*, *average shale* e *sandstone*.

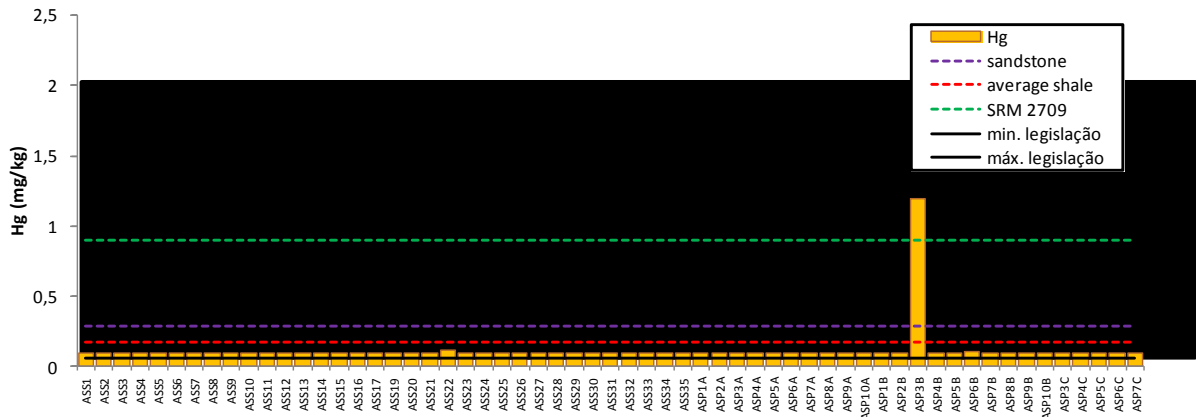


Figura 46 – Comparação entre os valores de Hg obtidos no presente estudo com materiais de referência internacionais e com os valores mínimo e máximo da legislação internacional.

Na Figura 47 é possível verificar que, quase, todas as amostras apresentaram não só concentrações de Ni abaixo do valor mínimo de fundo de Ni internacional, mas também abaixo dos valores de referência *SRM 2709*, *average shale* e *sandstone*.

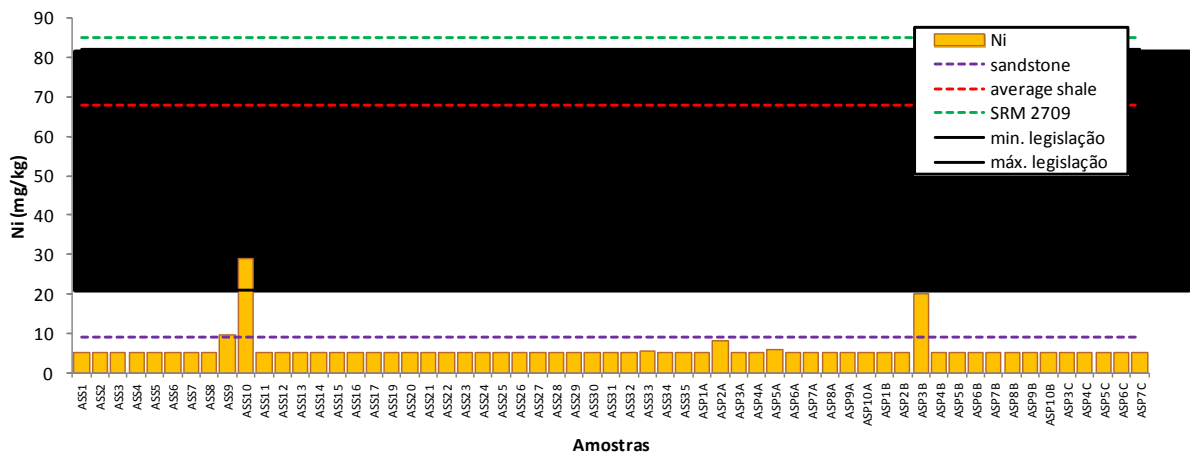


Figura 47 – Comparação entre os valores de Ni obtidos no presente estudo com materiais de referência internacionais e com os valores mínimo e máximo da legislação internacional.

Na Figura 48 é possível verificar que quase todas as amostras apresentaram concentrações de Zn abaixo do valor mínimo de fundo de Zn internacional havendo,

contudo, algumas amostras que apresentaram concentrações de Zn acima do valor mínimo e máximo de fundo de Zn internacional. Apesar de, no geral, as concentrações de Zn se manterem abaixo dos valores de referência *SRM 2709, average shale* e *sandstone*, algumas amostras de Zn apresentaram concentrações que ultrapassaram o limite destes valores de referência. O caso que merece destaque é o da amostra ASS15, que supera todas as concentrações de referência.

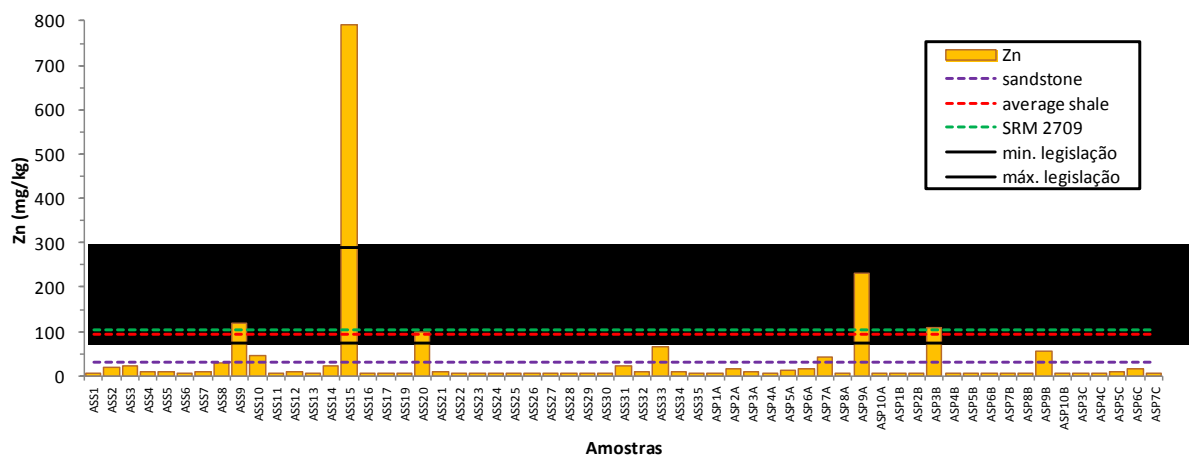


Figura 48 – Comparação entre os valores de Zn obtidos no presente estudo com materiais de referência internacionais e com os valores mínimo e máximo da legislação internacional.

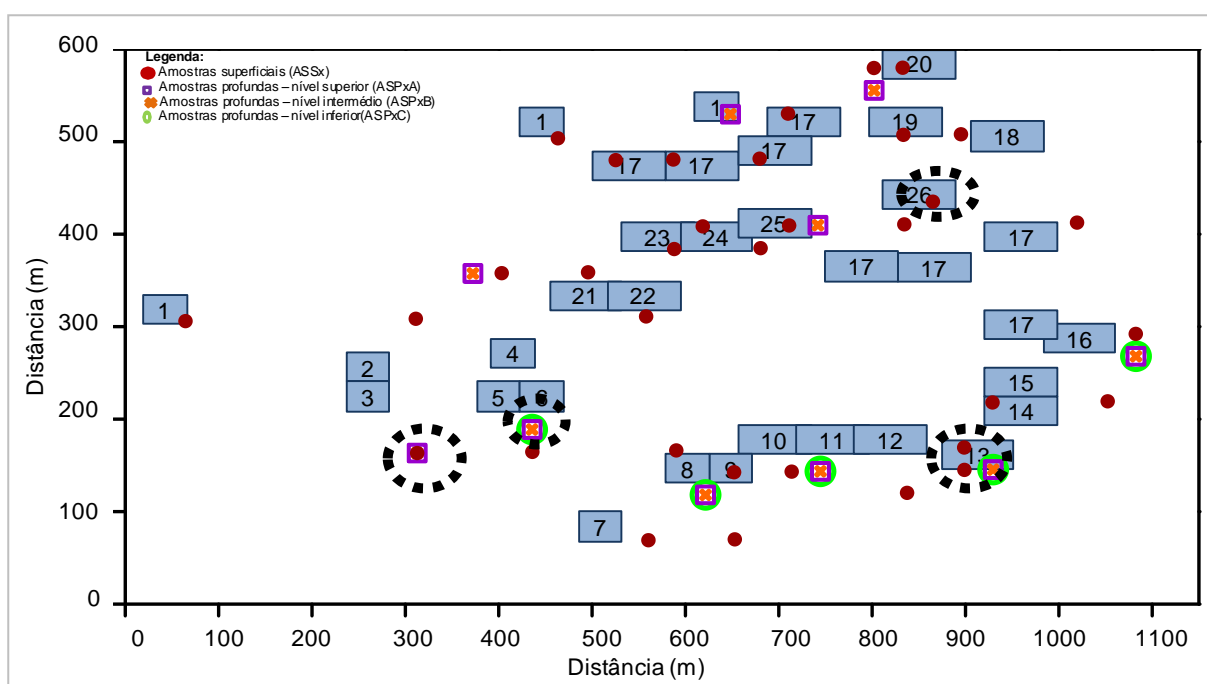
Apesar de, no caso de algumas amostras, as concentrações de elementos químicos se encontrarem abaixo do limite de detecção do método utilizado na análise das amostras de solo, é possível verificar a associação entre as concentrações elevadas de determinados metais em algumas amostras de solo. O Quadro 29 ilustra essa associação entre os elementos químicos nas amostras de solo da unidade fabril.

Do Quadro 29, é possível constatar que existe a associação entre elementos químicos entre duas amostras de solo profundo e cinco amostras de solo superficial. Os metais Zn, Pb, Cr e Ni são aqueles que mais associações apresentam, estando presentes em concentrações elevadas na maioria das amostras. As amostras de solo superficial, ASS8 e ASS9, são aquelas onde existe a associação de um maior número de elementos químicos com concentrações elevadas.

A origem destes metais no solo pode ser explicada através da actividade que é realizada na unidade fabril, sendo os parques de armazenamento de resíduos, o parque de armazenamento de bobinas, a zona de depósitos de óleos a granel e a zona da portaria de entrada dos funcionários os locais que apresentam maiores concentrações de elementos químicos (Fig. 49).

Quadro 29 – Associação entre os elementos químicos nas amostras de solo da unidade fabril.

Amostra de solo	Associação entre elementos químicos	Local/Actividade
ASS8	As, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn	Ao lado do Parque de Resíduos Impermeabilizado.
ASS9	Cu, Cr, Pb, Ni, Zn	Próximo do Parque de Resíduos.
ASS10	Cr, Zn	Próximo do Parque de Resíduos, em frente aos depósitos de gasóleo, do lado oposto da estrada interna.
ASS15	Cd, Pb, Zn	Próximo da Portaria de Entrada dos Funcionários, acesso Sul, junto à estrada interna.
ASS20	Cd, Zn	Junto ao Parque Armazenamento de Bobinas, próximo do parque de armazenamento de óleos.
ASP3B	Hg, Ni, Zn	Junto à zona de Depósito de Óleos a Granel.
ASP9A	Pb, Zn	Próximo da Portaria de Entrada dos Funcionários, acesso Sul, junto à estrada interna.



Legenda
 1 – Exterior das instalações 2 – Estação de Gás Natural; 3 – Portaria de Entrada dos funcionários, acesso sul; 4 – Fornos de Recozimento; 5 – Central de Hidrogénio; 6 – Depósito Óleos Granel; 7 – Parque de sucatas; 8 – Central de Azoto; 9 – Tanque de Ácido Crómico; 10 – Contentor de Armazenamento de Chapa; 11 – Sala de Compressores 12 – Depósito de Gasóleo; 13 – Parque de Resíduos; 14 – Parque de Lamas; 15 – ETARI; 16 – Parque de Resíduos de Construção e Demolição; 17 – Parques de Armazenamento de Bobinas; 18 – Sub-estação Eléctrica; 19 – Torres de Refrigeração; 20 – Central de Bombagem; 21 – Depósito de Óleos Emulsão; 22 – Estação de Tratamento de Óleos Emulsionados; 23 – Central de Ar Comprimido; 24 – Central de Vapor; 25 – Tanques de Fuel Oil; 26 – Parque de Armazenamento de Óleos

Figura 49 – Zonas da unidade fabril que apresentam as concentrações mais elevadas de elementos químicos (assinaladas com a linha preta tracejada), de acordo com o quadro 29.

Conforme foi discutido no Capítulo 5 deste trabalho, a metodologia de avaliação de risco em Portugal relativa a solo contaminado por substâncias químicas perigosas é efetuada tendo por base metodologias internacionais dada a ausência de normativo nacional específico.

Do Quadro 30, é possível comparar:

- Os valores de referência de Ontário, para condições normais de profundidade do solo e de águas não potáveis, para solos industriais (“*Full depth generic site condition standards*”) (este valor de referência foi escolhido tendo em conta o facto do solo da unidade fabril ser um solo homogêneo em profundidade, não ser estratificado e não se localizar a 30m de massas de água);
- Os valores de referência de Madrid para solos industriais (“*Niveles Genericos de Referencia – NGR*”);
- Os valores de referência da Catalunha para solos industriais (“*Nivells genèrics de referència – NGR*”);
- Os valores de intervenção de Holanda para solos industriais (“*Intervention Values*”);
- Os valores máximos permitidos nos solos industriais de Holanda (“*Maximum value function class industry*”);
- As concentrações de elementos químicos nos locais mais contaminados da unidade fabril em estudo que correspondem à zona de solo acima do nível freático (solo não saturado).

Da análise do Quadro 30 é possível observar que existem dois elementos químicos, cujas concentrações máximas, obtidas na unidade fabril em estudo, ultrapassam os valores de referência internacionais. É o caso da concentração de Pb (170mg/kg) na amostra ASS15 que ultrapassa o valor de referência de Ontário (120mg/kg) e a concentração de Zn (790mg/kg) na mesma amostra (ASS15) que ultrapassa o valor máximo permitido para uso industrial do solo (720mg/kg) e o valor de intervenção da Holanda (720mg/kg).

É importante referir que o valor máximo permitido para uso industrial do solo e o valor de intervenção da Holanda têm em conta valores padrão do solo com 10% de matéria orgânica e com 25% de argila. Uma vez que não há informação disponível sobre a percentagem de matéria orgânica e de argila dos solos da unidade fabril, esta comparação pode tornar-se inconclusiva.

O caso do Pb demonstra a problemática em utilizar metodologias internacionais para o estudo de contaminação de solos nacionais. Perante a legislação internacional, a concentração de Pb (170mg/kg) obtida na amostra ASS15 é considerada como uma concentração “problemática” perante o valor de referência de Ontário (120mg/kg) mas é, ao mesmo tempo, considerado como um valor não preocupante perante a legislação de Holanda, Madrid e Catalunha. Isto pode causar ambiguidade na interpretação dos valores obtidos em solos de território nacional.

Quadro 30 – Comparação entre os valores de referência (de Ontário, Madrid e Catalunha), os valores de intervenção e valores máximos permitidos (de Holanda) com as concentrações de elementos químicos nos locais mais contaminados da unidade fabril em estudo.

Elemento	Concentrações de elementos químicos nas amostras de solo da unidade fabril em estudo – locais mais contaminados (mg/kg)							Valores de Referência			Valores máximos permitidos para uso industrial do solo	Valores de Intervenção	
	ASS8	ASS9	ASS10	ASS15	ASS20	ASP9A	ASP3B	Ontário ¹ (µg/g)	Madrid ² (mg/kg)	Catalunha ³ (mg/kg)	Holanda ⁴ (mg/kg)	Holanda ⁵ (mg/kg)	Holanda ⁶ (mg/kg)
As	<10	<10	14	<10	<10	<10	<10	18	40	30	76	76	76
Cd	<0,40	<0,40	<0,40	0,71	1	<0,40	<0,40	1,9	300	55	4,3	13	13
Cr Total	34	39	34	<5	9,6	8,5	8,4	160	2300	-	180	180	-
Cr III	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1000	-	-	180
Cr VI	-	-	-	-	-	-	-	8	-	25	-	-	78
Cu	<5	22	62	<5	7,2	<5	14	230	8000	1000	190	190	190
Hg Total	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	1,2	3,9	15	30	4,8	36	-
Hg orgânico	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4
Hg Inorgânico	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	36
Ni	<5	9,6	29	<5	<5	<5	20	270	15 600	1000	95	95	100
Pb	<10	61	68	170	16	90	21	120	2700	550	530	530	530
Zn	30	120	45	790	99	230	110	340	100 000	1000	720	720	720

Legenda: **1** – Valores de referência, de Ontário, para condições normais de profundidade do solo, em condições de água não potável (“*Full Depth Generic Site Condition Standards in a Non-Potable Ground Water Condition*”), de acordo com Ontario Ministry of the Environment 2011; **2** – Valores de Referência de Madrid (“*Niveles Genericos de Referencia – NGR*”), de acordo com Orden 2770/2006; **3** – Valores de Referência da Catalunha (“*Nivells genèrics de referència – NGR*”), de acordo com Agência de Residus da Catalunya; **4** – Valores máximos permitidos em Holanda para um uso industrial do solo (“*Maximum value function class Industry*”), de acordo com Soil Quality Regulation 2006; **5** – Valores de intervenção em Holanda (“*Intervention Values*”), de acordo com Soil Quality Regulation 2006; **6** – Valores de intervenção em Holanda (“*Intervention Values*”), de acordo com Soil Remediation Circular 2009; A “laranja” indicam-se as concentrações máximas registadas para cada elemento no presente estudo. Do conjunto dos valores encontrados na legislação consultada assinalaram-se com a cor: “cinzento claro” – as concentrações mais baixas; “cinzento escuro” – as concentrações mais elevadas.

Considerando que o valor de Zn é exatamente o mesmo que o valor obtido em 1997, pode concluir-se que se trata de uma contaminação persistente, não sendo passível de sofrer atenuações por degradação ou lixiviação natural do solo.

Tendo em consideração que, por definição, valores acima do “Intervention value” de Holanda e acima do valor de referência de Ontário, correspondem a valores que constituem um risco inaceitável para o homem e para o ambiente, e tendo em conta a extensão e a localização da área contaminada (ASS15) que se localiza próximo da portaria de entrada dos funcionários e uma vez que o solo contaminado se localiza à superfície (consequentemente representa um elevado grau de exposição), a remediação deste local deverá ser entendida como uma medida de carácter prioritário.

Por outro lado, deverá ser estudada a origem desta contaminação, se se trata de um passivo ambiental persistente ou de uma contaminação ambiental decorrente de uma actividade realizada à superfície no sentido de, caso se trate desta segunda hipótese, estudar medidas preventivas a implementar na respectiva actividade no sentido de reduzir o seu impacte para o solo.

Em função das características dos contaminantes, das actividades e da respectiva evolução temporal devem ser consideradas várias medidas de remediação, minimização e/ou controlo da contaminação relevante no local que se enunciou anteriormente.

O tratamento de solo contaminado por Pb e Zn (amostra ASS15) deverá ser realizado *ex-situ*, com uma das três opções: técnica de Extração química (extração ácida), técnica de Oxidação/redução química ou técnica de Solidificação/estabilização (técnicas estas discutidas no Capítulo 7 deste trabalho).

Considerando a falta de soluções existentes em Portugal para o efeito deverá limitar-se à deposição em aterro específico compatível com as respectivas características.

O Decreto-Lei mais recente para esta situação é o Decreto-Lei n.º 183/2009 de 10 de Agosto de 2009. No entanto, apresenta como critério de aceitação em aterro as concentrações no lixiviado do resíduo (eluato), pelo que com os dados que dispõe, não é possível saber se os solos desta unidade fabril se encontram dentro dos critérios exigidos. Teriam de ser feitas novas análises aos lixiviados do solo. Estes ensaios de lixiviação devem incluir:

- prEN 14405 – ensaio do comportamento lixiviante – ensaio de percolação ascendente para constituintes inorgânicos;
- CEN/TS 14429 – influência do pH na lixiviação com adição inicial de ácido/base;
- CEN/TS 14997 – influência do pH na lixiviação com controlo contínuo do pH.

As análises incluem:

- EN 15002 – preparação da porção para ensaio laboratorial;
- ENV 12056 – análise de eluatos – determinação de pH, As, Cd, Cr, Cr (VI), Cu, Ni, Pb e Zn (análise dos constituintes inorgânicos de resíduos sólidos e ou seus eluatos e elementos em quantidades grandes, pequenas e vestigiais);
- ENV 13370 – análise de eluatos – determinação de Hg.

Estas novas análises aos lixiviados do solo deviam cumprir os valores limites para aceitação nos vários tipos de aterros expressos no Quadro 10 (discutidos no Capítulo 5 deste trabalho, relativo à legislação nacional).

Na ausência destas análises, recorreu-se ao diploma legislativo anterior, que regulamenta estas decisões – Decreto-Lei n.º 152/2002 de 23 de Maio – que indica na tabela n.º2 do ponto 2.2 do Anexo III, os teores máximos admissíveis das concentrações no resíduo para aceitação em aterro de *Inertes*, *Não Perigosos* e *Perigosos*.

No Quadro 31 apresenta-se a comparação dos resultados obtidos da caracterização dos locais mais contaminados com os critérios de aceitação de resíduos em aterro definidos no Decreto-Lei n.º 152/2002 de 23 de Maio. Da análise verifica-se que as concentrações dos oito elementos químicos estudados, presentes nas amostras ASS8, ASS9, ASS10, ASS15, ASS20, ASP9A e ASP3B, são inferiores aos valores limites para aceitação de resíduos em aterros de resíduos inertes, pelo que poderiam ser para aí encaminhados.

Quadro 31 – Comparação de valores dos elementos químicos nas amostras de solo mais contaminadas com os critérios de aceitação em aterro, de acordo com o Decreto-Lei n.º 152/2002 de 23 de Maio.

[Elemento] (mg/kg)	Amostras							Critérios de aceitação em aterro (mg/kg)	
	ASS8	ASS9	ASS10	ASS15	ASS20	ASP9A	ASP3B	Aterro Inertes	Aterro não perigosos
As	<10	<10	14	<10	<10	<10	<10	250	2000
Cd	<0,40	<0,40	<0,40	0,71	1	<0,40	<0,40	50	1000
Cr	34	39	34	<5	9,6	8,5	8,4	3000	50000
Cu	<5	22	62	<5	7,2	<5	14	6000	60000
Hg	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	1,2	25	250
Ni	<5	9,6	29	<5	<5	<5	20	2000	50000
Pb	<10	61	68	170	16	90	21	2000	50000
Zn	30	120	45	790	99	230	110	8000	75000

Caso as concentrações de pelo menos um elemento/composto químico no solo contaminado ultrapassasse os valores limites para aceitação de resíduos em aterros de resíduos perigosos, estes deveriam ser encaminhados para um Centro Integrado de

Recuperação, Valorização e Eliminação de Resíduos Perigosos (CIRVER). Em Portugal existem dois, o Ecodeal (Gestão Integral de Resíduos Industriais, S.A.) e o SISAV, ambos com unidades próprias para descontaminação de solos.

Os CIRVER envolvem a utilização de processos físico-químicos e biológicos, com vista à redução e valorização dos resíduos industriais perigosos, bem como operações de estabilização ou inertização, para os resíduos que não possam ser sujeitos àqueles outros processos de tratamento com vista à deposição final em aterro, dentro dos parâmetros estabelecidos pela legislação aplicável, garantindo assim a minimização dos quantitativos e da perigosidade dos resíduos a depositar em aterro.

Conclusões

Em Portugal, têm sido identificadas preocupantes situações de degradação e contaminação do solo em consequência da actividade extrativa, industrial ou urbana do passado, que constituem um passivo ambiental e para as quais é urgente uma resolução, tendo em conta que estão na origem de potenciais riscos para a saúde pública e ecossistemas (EP Solos e Sedimentos, 2012). Existem muitos locais, alguns relativos a indústrias já encerradas, sem condições para armazenar resíduos industriais, os quais têm vindo a contaminar os solos e os recursos aquíferos (DL 89/2002).

De acordo com a EDM – Empresa de Desenvolvimento Mineiro, e com base no Estudo Base para a Reabilitação de Áreas Mineiras Degradadas produzido no final de 2001, encontraram-se 175 áreas mineiras inventariadas e caracterizadas em Portugal, sendo 66 os locais de intervenção prioritária (EP Solos e Sedimentos, 2012).

Com exceção das áreas mineiras em que se dispõe de uma inventariação completa, atualmente não existem dados disponíveis que permitam concluir quanto ao número total de sítios contaminados por substâncias químicas perigosas em Portugal. No entanto, foram identificadas situações prioritárias que já foram objeto de ações de remediação ou em que estas se encontram previstas.

É necessária, assim, uma maior intervenção das entidades competentes e responsáveis, no âmbito de proteção do solo, uma vez que é necessária a realização de inventários mais recentes que caracterizem a real situação do estado de contaminação dos solos em Portugal.

Analisando as concentrações (de 2007) dos oito elementos químicos nas amostras de solo da unidade fabril, em estudo neste trabalho, foi possível observar, na sua generalidade:

- Concentrações inferiores a 10mg/kg de As nas amostras de solo superficial e profundo em que apenas o solo superficial da zona próxima do Parque de Resíduos e do Depósito de Gasóleo apresentaram uma concentração de As de 14mg/kg;
- Concentrações inferiores a 0,4mg/kg de Cd nas amostras de solo superficial e profundo em que apenas os solos superficiais da zona sul próxima da entrada da unidade fabril apresentam uma concentração de 0,71mg/kg e a zona do Parque de Armazenamento de Óleos próxima da zona de parques de Armazenamento de Bobines apresentam uma concentração de 1mg/kg do mesmo metal;

- Concentrações inferiores a 10mg/kg de Pb nas amostras de solo superficial e profundo, havendo contudo alguns locais com concentrações superiores a este valor. Os solos superficiais a sul da portaria de entrada dos funcionários e Estação de gás natural apresentam as maiores concentrações, onde se encontra uma concentração máxima de Pb de 170mg/kg. Os solos profundos, do nível superior e intermédio, apresentaram as concentrações máximas de Pb de 90mg/kg e 22mg/kg, respectivamente, na zona sul da portaria de entrada dos funcionários e a sul da Central de hidrogénio;
- Concentrações inferiores a 5mg/kg de Cu nas amostras de solo superficial e profundo, havendo alguns locais com concentrações superiores a este valor. Os solos superficiais a sul do Depósito de gasóleo apresentaram uma concentração de Cu de 62mg/kg. Os solos profundos do nível superior da zona norte do exterior da unidade fabril apresentaram uma concentração de 6,7mg/kg, os solos profundos do nível intermédio na zona sul do Depósito óleos granel uma concentração de 14m/kg, e os solos profundos do nível inferior da zona sul do Parque de resíduos uma concentração de 5,6mg/kg de Cu;
- Concentrações inferiores a 5mg/kg de Cr nas amostras de solo superficial e profundo. Os solos superficiais da zona próxima do Parque de resíduos apresentaram uma concentração máxima de Cr variável entre 34mg/kg e 39mg/kg. Os solos apresentaram concentrações máximas de Cr de 25mg/kg (no solo profundo do nível superior do parque de resíduos) 10mg/kg (no solo profundo do nível intermédio do parque de resíduos) e 30mg/kg (no solo profundo do nível inferior na zona sul da Sala de compressores);
- Concentrações inferiores a 0,1mg/kg de Hg nas amostras de solo superficial e profundo. Observaram-se concentrações máximas de Hg de 0,12mg/kg no solo superficial da zona sul da Estação de tratamento de óleos emulsionados e 1,2mg/kg no solo profundo do nível intermédio na zona sul do Depósito óleos granel;
- Concentrações inferiores a 5mg/kg de Ni nas amostras de solo superficial e profundo. Observaram-se concentrações máximas de Ni de 29mg/kg no solo superficial da zona sul do Depósito de gasóleo, 8,1mg/kg no solo profundo do nível superior na zona norte do exterior da unidade fabril, e 20mg/kg no solo profundo do nível intermédio na zona sul do Depósito de óleos granel;
- Concentrações inferiores a 5mg/kg de Zn nas amostras de solo superficial e profundo. Os solos superficiais a sul da portaria de entrada dos funcionários

apresentaram a concentração máxima de Zn de 790mg/kg. Os solos apresentaram concentrações máximas de Zn de 230mg/kg (no solo profundo do nível superior da zona sul da portaria de entrada dos funcionários e a sul da Central de hidrogénio) de 110mg/kg (no solo profundo do nível intermédio da zona sul do Depósito de óleos granel) e de 17mg/kg (no solo profundo do nível inferior na zona do Parque de resíduos).

A correlação linear significativa ($r^2 = 0,96$) encontrada entre a concentração de Zn e hidrocarbonetos totais para algumas amostras de solo superficial poderá significar que a actividade responsável pela contaminação do solo por Zn, é também responsável pela contaminação do solo por hidrocarbonetos totais nesses pontos. Sendo possível existirem várias atividades a contribuírem para a contaminação em Zn e/ou hidrocarbonetos.

Da análise da evolução da concentração do Cu, Cr, Pb, Zn e dos hidrocarbonetos totais entre 1997 e 2007, foi possível verificar que as concentrações destes elementos foram mais elevadas em 1997 do que em 2007.

O solo superficial da zona próxima do parque de resíduos apresentou a maior concentração de Cu em ambos os anos, 1997 e 2007. Verificou-se um aumento da concentração de Cu no ano de 2007:

- No solo superficial do Parque de resíduos, da zona próxima de um contentor de armazenamento de chapas, e da zona próxima das torres de refrigeração, junto à estrada de acesso;
- No solo profundo da zona do depósito de óleos a granel.

Observou-se um aumento da concentração de Cr, no ano de 2007 no solo superficial do Parque de resíduos, na zona em frente à estação de tratamento de óleos emulsionados, e fora das instalações, na estrada de acesso à mesma.

Observou-se um aumento da concentração de Pb, no ano de 2007:

- No solo superficial do Parque de resíduos, da zona próxima dos tanques de fuel oil, da zona próxima da central de hidrogénio e do depósito de óleos granel, da zona próxima das torres de refrigeração, do parque de armazenamento de bobines, e da zona próxima das torres de refrigeração, junto à estrada de acesso;
- No solo profundo da zona próxima da portaria de entrada dos funcionários.

Observou-se um aumento da concentração de Zn, no ano de 2007, no solo superficial do Parque de resíduos, da zona próxima dos tanques de fuel oil junto à entrada do parque de armazenamento de bobines, ao lado da estrada interna com intensa circulação de pesados, junto ao parque armazenamento de bobinas, e em frente à zona de fornos de recozimento, ao lado do depósito de óleos emulsão.

Tendo em conta que o valor de Zn obtido foi o mesmo em 1997 e 2007 na zona próxima da portaria de entrada dos funcionários, (e sendo este a máxima concentração de Zn obtida) pode concluir-se que se trata de uma contaminação persistente, não sendo passível de sofrer atenuações por degradação ou lixiviação natural do solo. Uma vez que o solo contaminado se localiza à superfície (consequentemente representa um elevado grau de exposição), a remediação deste local deverá ser entendida como uma medida de carácter prioritário.

Observou-se um aumento da concentração de hidrocarbonetos totais, no ano de 2007:

- No solo superficial do parque de resíduos, da zona entre o separador de óleos por gravidade e o tanque de ácido crómico, e da zona em frente à estação de tratamento de óleos emulsionados;
- No solo profundo das zonas próximas da central de azoto, sala de compressores e parque de resíduos, da zona do depósito de óleos a granel, e em frente à sala elétrica de fornos de recozimento.

Uma situação que merece destaque nestas conclusões é o facto de as concentrações mais elevadas, encontradas nos solos superficiais, aqui discutidas e de várias formas comparadas com valores de referência (naturais ou antrópicos), constituírem concentrações deficitárias (inferiores às “reais”). Note-se que as amostras superficiais analisadas neste trabalho são “falsas amostras superficiais”, uma vez que dizem respeito a uma camada de solo abaixo dos 0,50m, não representando, assim, a camada mais superficial que é aquela que se encontra em contacto com os resíduos e será provavelmente a mais contaminada. Isto pode significar que na camada mais superficial do solo (entre os 0 a 0,50m) podem existir concentrações muito mais elevadas dos elementos químicos aqui apresentados e discutidos, pelo que se recomenda uma caracterização similar para os 50cm superficiais do solo.

Uma caracterização completa deve incluir a amostragem verdadeiramente superficial do solo, a profundidades entre os 0 e 0,50m, conforme é realizada em vários estudos de contaminação de solo de outros países analisados neste trabalho. Deviam também ter sido recolhidas e analisadas amostras unitárias (em detrimento de compostas), mais completas, e representativas do perfil em profundidade do solo, de modo a se poder avaliar a evolução da concentração dos elementos químicos desde a superfície até ao nível freático. Só assim, se pode, realmente, analisar a evolução e comportamento dos elementos químicos no perfil de solo e avaliar as situações de contaminação do mesmo.

Do mesmo modo, para uma melhor compreensão e discussão dos fatores que podem afetar a mobilidade dos contaminantes teria sido essencial que a caracterização

química do solo fosse complementada com uma caracterização sedimentológica muito mais completa, para além da mera descrição de campo. Eram essenciais resultados, por exemplo de: textura (% fração arenosa/siltosa/argilosa), teor de humidade, matéria orgânica, de carbonatos e pH.

O método ICP-AES, *Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy*, utilizado na análise da concentração dos elementos químicos (no ano de 2007), mostrou ser um método de análise inadequado, devido aos elevados limites de deteção de 10mg/kg para o As e Pb, 0,4mg/kg para o Cd, 5mg/kg para o Cr, Cu, Ni e Zn, e 0,10mg/kg para o Hg que não permitem um estudo mais detalhado da evolução da contaminação

Da comparação entre os valores obtidos no presente estudo com materiais de referência internacionais “*SRM 2709*”, “*sandstone*” e “*average shale*” foi possível confirmar que os limites de quantificação foram inapropriados para a obtenção do valor absoluto de elementos químicos em solos arenosos (solos da unidade fabril em estudo), normalmente deficitários em contaminantes inorgânicos (ex.: metais pesados), mostrando a necessidade de nova quantificação com outro método, com limite mais baixo, que permita conhecer os valores típicos desses elementos químicos nos arenitos da região. A existência desses resultados poderia constituir o primeiro alicerce para o início do conhecimento dos valores geoquímicos naturais desses materiais geológicos (valor de fundo regional).

Apesar de, no caso de algumas amostras, as concentrações de elementos químicos se encontrarem abaixo do limite de deteção do método utilizado na análise das amostras de solo, foi possível verificar a associação entre as concentrações elevadas de determinados elementos químicos em algumas amostras de solo. Observou-se a associação de elementos químicos entre duas amostras de solo profundo e cinco amostras de solo superficial. Os metais Zn, Pb, Cr e Ni são aqueles que mais associações apresentam, estando presentes em concentrações elevadas na maioria das amostras. As amostras de solo superficial, ASS8 e ASS9, localizadas na zona do Parque de Resíduos, são aquelas onde existe a associação de um maior número de elementos químicos.

Embora a origem primária destes contaminantes sejam as rochas da região, o incremento das concentrações nos solos superficiais pode ser explicado através da actividade que é realizada na unidade fabril, sendo os parques de armazenamento de resíduos, o parque de armazenamento de bobinas, a zona de depósitos de óleos a granel e a zona da portaria de entrada dos funcionários os locais que apresentam maiores concentrações de poluentes, e consequentemente os locais mais contaminados.

A nível nacional, a temática do solo encontra-se dispersa por várias disposições legais, associadas quer a políticas relacionadas com a defesa do ambiente (como por exemplo, a política da água, dos resíduos, dos produtos químicos, da prevenção da poluição

industrial e da conservação da natureza) quer a outras temáticas de políticas sectoriais, como sejam a agricultura, o desenvolvimento rural, o ordenamento do território, o mar, o turismo, o comércio, ou a indústria. Tendo os diplomas legais, de cada matéria específica, objetivos e campos de aplicação próprios, estes não têm sido suficientes para salvaguardar uma eficaz proteção do solo nacional, tendo em conta a sua diversidade e, em particular, as suas necessidades específicas.

Sendo, assim, com a legislação portuguesa, no âmbito de solos contaminados, reconhecidamente deficitária, torna-se necessário recorrer a legislação internacional nesse âmbito. No entanto, ao utilizar normas internacionais, Portugal, não tem em consideração a especificidade geológica-litológica, climática, topográfica e hidrogeológica de cada região do território nacional e a consequente especificidade dos respectivos solos, será diferente da existente em outros países, resultando, possivelmente, em alguns desvios da realidade aquando a sua utilização. Estes desvios urgem ser colmatados, designadamente, pela definição de valores nacionais de referência para os diferentes tipos de solos desenvolvidos em contextos de substrato geológico muito diferenciados.

Das legislações internacionais analisadas neste trabalho verificou-se que todos os países (Holanda, Espanha e Ontário) estabelecem valores de fundo para elementos/compostos químicos nos seus solos. Apesar de adotarem metodologias ligeiramente diferentes na determinação desses valores de fundo, todos os determinaram através da interpretação dos resultados obtidos para a concentração de determinado elemento/composto em amostras de solo. Um dos objetivos principais da determinação destes valores de fundo, ou concentrações naturais dos elementos químicos presentes no meio ambiente, é providenciar uma referência real Local/Regional que permita avaliar o enriquecimento antrópico e avaliar a contaminação por esses elementos.

Mais uma vez, torna-se incoerente transportar e utilizar valores de fundo de outros países para a interpretação de resultados obtidos em amostras de solo português, uma vez que os valores de fundo de determinado país são indicativos e representativos das características geológicas e geoquímicas do solo desse país.

No que toca à contaminação por substâncias perigosas do solo, a implementação de diretrizes deve permitir designadamente a determinação de valores de referência para o solo relativamente às principais substâncias perigosas e a definição de metodologia nacional para as seguintes situações:

- Identificação de sítios potencialmente contaminados e contaminados com substâncias perigosas;
- Amostragem da área contaminada (que poderá incluir solo, sedimentos, água, alimentos, espécies vegetais e animais);

- Vigilância epidemiológica da população exposta à contaminação;
- Reabilitação de solo degradado e respectiva estratégia que defina prioridades de atuação.

Esses valores de referência para o solo relativamente às principais substâncias perigosas devem, ainda, ter em conta a determinação das principais implicações de saúde nas situações comprovadas de contaminação do solo, tendo em especial consideração:

- A existência de vias potenciais de exposição humana;
- A susceptibilidade da população exposta;
- A comparação dos níveis esperados de exposição humana com os níveis registados;
- A avaliação de dados de efeitos específicos sobre a saúde humana.

Bibliografia

Adriano, D.C. (2001). *Trace Elements in terrestrial Environments*. Eds. Springer, New York, 867p.

Agència de Residus de Catalunya. Generalitat de Catalunya. Acedido a 19 de Junho, 2013 em <http://www20.gencat.cat/>

Agency for Toxic Substances and Disease Registry [ATSDR]. (1999). *Toxicological profile for mercury*. Atlanta, GA: US Department of Health and Human Services. Acedido a 17 de Março, 2013 de ATSDR em <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp46.pdf>. 676p.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry [ATSDR]. (2005). *Toxicological profile for nickel*. Atlanta, GA: US Department of Health and Human Services. Acedido a 18 de Março, 2013 de ATSDR em <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp15.pdf>. 397p.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry [ATSDR]. (2007). *Toxicological profile for arsenic*. Atlanta: US Department of Health and Human Services. Acedido a 16 de Março, 2013 de ATSDR em <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp2.pdf>. 559p.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry [ATSDR]. (2012). *Toxicological profile for cadmium*. Atlanta: US Department of Health and Human Services. Acedido a 16 de Março, 2013 de ATSDR em <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp5.pdf>. 487p.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry [ATSDR]. (2011). *Priority List of Hazardous Substance*. Estados Unidos da América: Department of Health & Human Services. 20p.

Alloway, B.J., (1995a). *Heavy Metals in Soils*. London: Blackie Academic & Professional. 368p.

Alloway, B.J., (1995b). *Cadmium*. In.: Alloway, B.J. *Heavy Metals in Soils*. (2ª ed., cap. 5, pp. 122-147). London: Blackie Academic & Professional.

Alloway, B.J., (2010). *Heavy Metals in Soils – Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability*. New York: Springer. pp. 11-493

Antizar-Ladislao, B. (2010, Dezembro). Bioremediation: Working with Bacteria. *Elements – An Internacional Magazine of Mineralogy, Geochemistry and Petrology: Sustainable Soil Remediation*, Volume 6, Número 6, pp. 389-394.

Autoridade de Segurança Alimentar e Económica [ASAE]. (2009). *Perfil de risco dos principais alimentos consumidos em Portugal*. Acedido a 3 de Junho, 2013 de ASAE em <http://www.fipa.pt/userfiles/file/i005411.pdf>. 330p.

Bone, J., Head, M., Barraclough, D., Archer, M., Scheib, C., Flight, D. (2010). Soil quality assessment under emerging regulatory requirements. *Environmental International*, 36, pp. 609-622.

Bradl, H. (2004). Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277, pp. 1-18.

Branco, C. (2007). Estudo de contaminação do aquífero superior na região de Estarreja. Dissertação apresentada ao Departamento de Ciências da Terra da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra para obtenção do grau de mestre orientada por José Manuel Martins de Azevedo e Maria Teresa Condessa de Melo. 191p.

Brus, D.J., Lamé, F.P.J. & Nieuwenhuis, R.H. (2009). National baseline survey of soil quality in the Netherlands. *Environmental Pollution*, 157, pp. 2043-2052.

Calabuig, G., (2004). *Medicina Legal y Toxicologia*. E. Villanueva Canadas, Masson. 6a Edicion, 939-967.

Caldeira, L., Jorge, C., Costa Almeida, C., Gonçalves, M.A., Barriga, F., Correia, V., Gonçalves, J. (2012). Remediação in situ de solos e águas subterrâneas com uso de Nano Partículas de ferro Zero Valente: avaliação preliminar in situ. XIII Congresso Nacional de Geotecnia. Livro de Actas – Conhecer os Geomateriais. Lisboa, pp. 149-151.

Canadian Council of Ministers of the Environment. [CCME] (1999a). Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: Lead. 10p.

Canadian Council of Ministers of the Environment. [CCME] (1999b). Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: Cadmium. 9p.

Canadian Council of Ministers of the Environment. [CCME] (1999c). Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: Chromium. 11p.

Canadian Council of Ministers of the Environment. [CCME] (1999d). Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: Zinc. 6p.

Cheng, Y., Holman, H., Lin, Z., (2012, Abril). Remediation of Chromium and Uranium Contamination by Microbial Activity. *Elements – An Internacional Magazine of Mineralogy, Geochemistry and Petrology: Mineral, Microbes and Remediation*, Volume 8, Número 2, pp. 107-112.

Decreto-Lei n.º 89/2002 de 9 de Abril de 2002. Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território. Procede à revisão do Plano Estratégico de Gestão de Resíduos Industriais (PESGRI 99), aprovado pelo Decreto-Lei n.º 516/99, de 2 de Dezembro, que passa a designar-se PESGRI 2001.

Decreto-Lei n.º 90/90 de 16 de Março de 1990. Ministério da Indústria e Energia. Disciplina o regime geral de revelação e aproveitamento dos recursos geológicos.

Decreto-Lei n.º 147/2008 de 29 de Julho. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional. Estabelece o regime jurídico da responsabilidade por danos ambientais e transpõe para a ordem jurídica interna a Directiva n.º 2004/35/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 21 de Outubro, que aprovou, com base no princípio do poluidor-pagador, o regime relativo à responsabilidade ambiental aplicável à prevenção e reparação dos danos ambientais, com a alteração que lhe foi introduzida pela Directiva n.º 2006/21/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, relativa à gestão de resíduos da indústria extractiva.

Decreto-Lei n.º 178/2006 de 5 de Setembro de 2006. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional. Aprova o regime geral da gestão de resíduos, transpondo para a ordem jurídica interna a Directiva n.º 2006/12/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 5 de Abril, e a Directiva n.º 91/689/CE do Conselho de 12 de Dezembro.

Decreto-Lei n.º 198-A/2001 de 6 de Julho de 2001. Ministério da Economia. Estabelece o regime jurídico de concessão do exercício da actividade de recuperação ambiental das áreas mineiras degradadas.

Decreto-Lei n.º 152/2002 de 23 de Maio de 2002. Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território. Estabelece o regime jurídico a que fica sujeito o procedimento para a emissão de licença, instalação, exploração, encerramento e manutenção pós-encerramento de aterros destinados à deposição de resíduos e procede à transposição para a ordem jurídica nacional da Directiva n.º 1999/31/CE, do Conselho, de 26 de Abril, relativa à deposição de resíduos em aterros.

Decreto-Lei n.º 183/2009 de 10 de Agosto de 2009. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional. Estabelece o regime jurídico da deposição de resíduos em aterro, as características técnicas e os requisitos a observar na concepção, licenciamento, construção, exploração, encerramento e pós-encerramento de aterros, transpondo para a ordem jurídica interna a Directiva n.º 1999/31/CE, do Conselho, de 26 de Abril, relativa à deposição de resíduos em aterros, alterada pelo Regulamento (CE) n.º 1882/2003, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 29 de Setembro, aplica a Decisão n.º 2003/33/CE, de 19 de Dezembro de 2002, e revoga o Decreto-Lei n.º 152/2002 de 23 de Maio.

Decreto n.º 326/1999 de 18 de Novembro de 1999. *Consejería de Meio Ambiente*. Regime jurídico dos solos contaminados na Comunidade de Madrid.

Decreto n.º 119/2004 de 29 de Julho de 2004. *Consejería de Meio Ambiente*. Estrutura orgânica do Conselho do Meio Ambiente e Ordenamento do Território.

Decreto Legislativo 1/2009 de 21 de Julho de 2009. *Departament de Medi Ambient i Habitatge*. Regula a gestão de resíduos na Catalunha.

Danish Environmental Protection Agency [DEPA], (2005). *Draft risk assessment. Nickel*. EINECS No: 231-111-4. Copenhaga: Danish Environmental Protection Agency. 503p.

Edwards, B. (2010) Soil, Groundwater and Sediment Quality Criteria in Ontario: A history of their Development from the 1970s to December 2009. Ontario: Technical Report. 51p.

EEA – European Environment Agency. (2010). Down to earth: Soil degradation and sustainable development in Europe, A challenge for the 21st century. Copenhaga, 16, pp. 10-22.

Empresa de Desenvolvimento Mineiro [EDM]. (2013). <http://www.edm.pt/html/ambito.htm>. Acedido a 9 de Junho, 2013 de EDM em <http://www.edm.pt/>.

ENVIRONMENT AGENCY, (2009a). *Contaminants in soil: updated collation of toxicological data and intake values for humans. Inorganic arsenic*. Science Report SC050021/SR TOX1. Bristol: Environment Agency. 11p.

ENVIRONMENT AGENCY, (2009b). *Contaminants in soil: updated collation of toxicological data and intake values for humans. Cadmium*. Science Report SC050021/SR TOX7. Bristol: Environment Agency. 11p.

ENVIRONMENT AGENCY, (2009c). *Contaminants in soil: updated collation of toxicological data and intake values for humans. Nickel*. Science Report SC050021/SR TOX8. Bristol: Environment Agency. 10p.

ENVIRONMENT CANADA. (2002). *Canadian tissue residue guidelines for the protection of consumers of aquatic life: methylmercury*. Relatório 1-4. Ottawa: Environment Canada. 188p.

Environment and Spatial Planning Ministry of Housing, Spatial Planning and The Environment. (2010). Into Dutch Soils. Holanda, pp. 5-45.

EP Solos e Sedimentos. (2012). *Relatório de Actividades da EP Solos e Sedimentos 2009/2011*. Plano Nacional de Acção Ambiente e Saúde – PNAAS. 120p.

EPA. (1996). *Soil Screening Guidance: User's Guide*. Office of Emergency and Remedial response – U.S. Environmental Protection Agency, Washington. 39p.

Eurofins. (2013). <http://www.eurofins.nl/en.aspx>. Acedido a 25 de Junho, 2013 de Eurofins em <http://www.eurofins.nl/en.aspx>.

European Chemicals Bureau [ECB]. (2007). *European Union Risk Assessment Report. Cadmium oxide and cadmium metal, Part 1 – environment*. Volume 72, EUR 22919EN. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities. 60p.

European Food Safety Authority [EFSA]. (2010). Panel on contaminants in food chain (CONTAM); Scientific opinion on lead in food. *The EFSA Journal*, 8(4), pp. 1570-1717.

Federal Remediation Technologies Roundtable [FRTR]. (2013). http://www.frtr.gov/matrix2/top_page.html. Acedido a 3 de Junho, 2013 de FRTR em <http://www.frtr.gov>.

Fergusson, J.E. (1990). *The Heavy Metals: Chemistry, Environmental impact and health effects*. Published by Pergamon Press, Oxford.

Fernández-Calini, J., Barba-Brioso, C., González, I. & Galán, E. (2009). Heavy Metal Pollution in Soils Around the Abandoned Mine Sites of the Iberian Pyrite Belt (Southwest Spain). *Water Air Soil Pollut*, 200, pp. 211-226.

Ferreira, A.P., Horta, M. & Cunha, C. (2010). Avaliação das concentrações de metais pesados no sedimento, na água e nos órgãos de *Nycticorax nycticorax* (Garça-da-noite) na Baía de Sepetiba, RJ, *BrasilRevista da Gestão Costeira Integrada*, 10, pp. 229-241.

Flemming, B.W. (2000). A revised Textural Classification Of Gravel-free Muddy Sediments On The Basis Of Ternary Diagrams. In: *Continental Shelf Research* 20, pp. 1125-1137.

Food and Agriculture Organization [FAO]. (2006). *Guidelines for Soil Description*. Food and Agriculture 1362. Organization of the United Nations. Rome, 109p.

Gomes M. Pereira & Silva A. Antunes. (1962). *Um novo diagrama triangular para a classificação básica da textura do solo*. *Estudos Agronómicos* (Lisboa), 3 (1), pp. 1-9.

Greenwood, N.N. & Earnshaw, A., (1997). Zinc, cadmium and mercury. *Chemistry of the Elements*, 29, pp. 1201–1226.

Hartley, W. & Lepp, N. (2008). Remediation of arsenic contaminated soils by iron-oxide application, evaluated in terms of plant productivity, arsenic and phytotoxic metal uptake. *Science of the Total Environment*, 390, pp. 35-44.

Hodson, M. (2010, Dezembro). The Need for Sustainable Soil Remediation. *Elements – An International Magazine of Mineralogy, Geochemistry and Petrology: Sustainable Soil Remediation*, Volume 6, Número 6, pp. 363-368.

INETI – Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação, 2006. Carta Geológica de Portugal na escala de 1/50000 - 34-D + notícia explicativa, Departamento de Geologia, Lisboa.

Internacional Programme on Chemical Safety [IPCS]. (1991). Nickel. *Environmental Health Criteria*, 108, Geneva: WHO. Acedido a 12 de Março, 2013 de IPCS em <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc108>.

Internacional Programme on Chemical Safety [IPCS]. (2001). Arsenic and arsenic compounds. *Environmental Health Criteria* 224. Geneva: WHO. Acedido a 12 de Março, 2013 de IPCS em <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc224>.

Jing, X., He, Z., & Yang, X. (2007). Effects of pH, organic acids, and competitive cations on mercury desorption in soils. *Chemosphere*, 69, pp. 1662-1669.

Jones, A. (2010). The European Environment State and Outlook – Soil. Luxemburgo, pp. 8-9.

Kabata-Pendias, A. & Mukherjee, A.B., (2007). *Trace Elements from Soil to Human*. Berlin: Springer- Verlag. 550p.

Klaassen Curtis D.; (2001). Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons. *McGraw-Hill*; Sixth Edition; pp. 812-837.

Komárek, M., Vanek, A. & Ettler, V. (2013). Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides – review. *Environmental Pollution*, 172, pp. 9-22.

Leal, F., Catarino, R., Pimenta, A. & Souto, R. (2009). Importância da especiação de metais na avaliação do seu impacto na saúde humana – desenvolvimento de metodologias voltamétricas com eléctrodos de filme de bismuto. *Revista da Faculdade de Ciências da Saúde*. Porto: Edições Universidade Fernando Pessoa, 6, pp. 220-230.

Lei n.º 11/87 de 7 de Abril de 1987. Assembleia da República. Lei Bases do Ambiente.

Lei n.º 48/98 de 11 de Agosto de 1998. Assembleia da República. Estabelece as bases da política de ordenamento do território e de urbanismo.

Lei n.º 58/2005 de 29 de Dezembro de 2005. Assembleia da República. Aprova a Lei da Água, transpondo para a ordem jurídica nacional a Directiva n.º 2000/60/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 23 de Outubro, e estabelecendo as bases e o quadro institucional para a gestão sustentável das águas.

Ley 10/1998 de 21 de Abril de 1988. Juan Carlos I, Rei de Espanha. Lei dos Resíduos.

Ley 5/2003 de 20 de Março de 2003. *Parejas de Hecho de la Comunidad Autónoma de Extremadura*. Gestão dos Resíduos da Comunidade de Madrid.

Lei 22/2011 de 28 de Julho de 2011. Juan Carlos I, Rei de Espanha. Regime jurídico de resíduos e solos contaminados na Catalunha.

LNEC – Laboratório Nacional de Engenharia Civil. (1998). *Os Solos Contaminados – A Situação em Portugal*. Rel. 73/98-NP. Lisboa: Laboratório Nacional de Engenharia Civil.

Luís, A., Teixeira, P., Almeida, S., Ector, L., Matos, J., Silva, E. (2008). Impacte of Acid Mine Drainage (AMD) on Water Quality, Stream Sediments and Periphytic Diatom Communities in the Surrounding Streams of Aljustrel Mining Area (Portugal). *Water Air Soil Pollut*, 200(1), 147-169.

Luís, A., Teixeira, P., Almeida, S., Matos, J., Silva, E. (2011). Environmental impact of mining activities in the Lousal área (Portugal): Chemical and diatom characterization of metal-contaminated stream sediments and surfasse water of Corona stream. *Science of the Total Environment*, 409, pp. 4312-4325.

Matos, J., Rosa, C. (2001). Diagnóstico preliminar de minas abandonadas – área sul. Instituto Geológico e Mineiro. *Projecto de Diagnóstico de Minas Abandonadas*. Beja: Departamento Prospecção de Minérios Metálicos. pp. 1-16.

McGrath, S. P., (1995). *Chromium and Nickel*. Alloway, B.J. Heavy Metals in Soils. (2ª ed., cap. 7, pp. 152-174). London: Blackie Academic & Professional.

ME - Município de Estarreja. (2012). *Avaliação Ambiental Estratégica da Proposta de Revisão do Plano Director Municipal de Estarreja – Relatório Ambiental*. Estarreja: Município de Estarreja. 418p.

Meers, E. & Tack, F. (2010, Dezembro). Assisted Phytoextraction: Helping Plants to Help Us. *Elements – An Internacional Magazine of Mineralogy, Geochemistry and Petrology: Sustainable Soil Remediation*, Volume 6, Número 6, pp. 383-388.

MERCK, 2006. *The MERCK Index: an Encyclopaedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*. Whitehouse Station, NJ: Merck & Co., Inc.

Ministry of Environment and Energy (1997). Guideline for use at contaminated sites in Ontario, Revised February. 90p.

Ministry of the Environment. (2011). Soil, Ground Water and Sediment Standards for Use Under Part XV.1 of the Environmental Protection Act. 27p.

Mueller, N. & Nowack, B. (2010, Dezembro). Nanoparticles for Remediation: Solving Big Problems with Little Particles. *Elements – An Internacional Magazine of Mineralogy, Geochemistry and Petrology: Sustainable Soil Remediation*, Volume 6, Número 6, 395-400.

National Institute of Standards and Technology [NIST]. (2010). *Certification of three NIST Renewal Soil Standard Reference Materials for Element Content: SRM 2709a San*

Joaquin Soil, SRM 2710a Montana Soil I, and SRM 2711a Montana Soil II. United States: Department of Commerce. 39p.

Nikolaidis, N. & Tyrovola, K. (2009). Arsenic mobility and stabilization in topsoils. *Water Research*, 43, 1589-1596.

O'NEILL, P., (1995). *Arsenic*. In.: Alloway, B.J. Heavy Metals in Soils. (2^a ed., cap. 5, pp. 105-119). London: Blackie Academic & Professional.

Ontario Ministry of the Environment. (2011). Rationale for the Development of Soil and Ground Water Standards for use at Contaminated Sites in Ontario. Standards Development Branch. Ontario Ministry of the Environment. 402p.

Orden 2770/2006 de 11 de Agosto de 2006. *Consejero de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio*. Estabelece os níveis genéricos de referência dos metais pesados e outros elementos-traço em solos contaminados da Comunidade de Madrid.

Orden 761/2007 de 2 de Abril de 2007. *Consejero de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio*. Modifica a Orden 2770/2006 de 11 de Agosto e estabelece os níveis genéricos de referência dos metais pesados e outros elementos-traço em solos contaminados da Comunidade de Madrid.

Ordre MAH/153/2007 de 4 de Maio de 2007. *Departament de Medi Ambient i Habitatge*. Estabelece o procedimento para o preenchimento electrónico dos relatórios preliminares e dá cumprimento ao estabelecido no Real Decreto 9/2005 de 14 de Janeiro.

Peakall, D. & Burger, J. (2003). Methodologies for assessing exposure to metals: speciation, bioavailability of metals, and ecological host factors. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 56, pp. 110-121.

Portaria n.º 1450/2007 de 12 de Novembro de 2007. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional. Fixa as regras de regime de utilização dos recursos hídricos.

Real Decreto 9/2005 de 14 de Janeiro. Ministério da Presidência. Estabelece a relação das actividades potencialmente contaminantes do solo e os critérios e os valores-padrão para declaração de solos contaminados.

Rooney, C.P., Zhao, F.J., & McGrath, S.P., (2007). Phytotoxicity of nickel in a range of European soils: 10 Influence of soil properties, Ni solubility and speciation. *Environmental Pollution*, 145, pp. 596-605.

Routhier, P. (2000). *Voyage au monde du metal*, eds. Berlin, Paris.

Santos, F., Alexandre, C., Coelho, R. (2012). Relações Solo-Água-Planta. In Shakib Shahidian, Rita Guimarães, Carlos Miranda Rodrigues (eds). *Hidrologia Agrícola*, pp. 153-203

Salomons, W., & Förstener, U. (1995). *Heavy Metals: Problems and Solutions*. New York. Published by Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Salomons, W., and Förstner, U. (1984). *Metals in the Hydrocycle*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokio, 349 p.

Silva, E., Patinha, C., Reis, P., Fonseca, E., Matos, J., Barrosinho, J. *et. al.* (2006). Interaction of acid mine drainage with waters and sediments at the Corona stream, Lousal mine (Iberian Pyrite Belt, Southern Portugal). *Environmental Geology*, 50, 1001-1013.

Silva, E., Bobos, I., Matos, J., Patinha, A., Reis, A., Fonseca, E. (2009). Mineralogy and geochemistry of trace metals and REE in volcanic massive sulfide host rocks, stream sediments, stream waters and acid mine drainage from the Lousal mine area (Iberian Pyrite Belt, Portugal). *Applied Geochemistry*, 24, pp. 383-401.

Slowey, A., & Brown Jr., G. (2007). Transformations of mercury, iron, and sulfur during the reductive dissolution of iron oxyhydroxide by sulfide. *Geochimica et Cosmochimica, Acta* 71, pp. 877-894.

Steinnes, E., (1995). *Mercury*. In.: Alloway, B.J. *Heavy Metals in Soils*. (2ª ed., cap. 11, pp. 245-257). London: Blackie Academic & Professional.

The Netherlands Ministry of Housing Physical Planning and the Environment. (1986). Lei de Protecção do Solo. Países Baixos.

YIN, Y., ALLEN, H.E., LI, Y., HUANG, C.P. & SANDERS, P.F., (1996). Adsorption of mercury (II) by soil: effects of pH, chloride, and organic matter. *Journal of Environmental Quality*, 25, pp. 837-844.

Zhang, Wei-xian (2003) Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *Journal of Nanoparticle Research*, 5: 323–332.

ANEXOS

Índice de Anexos

ANEXO 1 – DESCRIÇÃO DA LOCALIZAÇÃO DA AMOSTRAGEM SUPERFICIAL (ASSX).

ANEXO 2 – DESCRIÇÃO DA LOCALIZAÇÃO DA AMOSTRAGEM EM PROFUNDIDADE (ASPX).

ANEXO 3 – CARACTERÍSTICAS DAS AMOSTRAS SUPERFICIAIS (ASSX). (R – RECENTE [ALUVIÕES E/OU ATERROS]; P – PILOCÉNICO; DMÁX – DIÂMETRO MÁXIMO).

ANEXO 4 – CARACTERÍSTICAS DAS AMOSTRAS PROFUNDAS (ASPXA; ASPXB; ASPXC). (R – RECENTE [ALUVIÕES E/OU ATERROS]; P – PILOCÉNICO; DMÁX – DIÂMETRO MÁXIMO).

ANEXO 5 – CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS QUÍMICOS NAS AMOSTRAS SUPERFICIAIS (ASSX) NO ANO DE 2007. AS CONCENTRAÇÕES INFERIORES AO LIMITE DE DETECÇÃO (L.D.) DO MÉTODO SÃO PRECEDIDAS DE <.

ANEXO 6 – CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS QUÍMICOS NAS AMOSTRAS PROFUNDAS (ASPXA – NÍVEL SUPERIOR, ASPXB – NÍVEL INTERMÉDIO, ASPXC – NÍVEL INFERIOR) NO ANO DE 2007. AS CONCENTRAÇÕES INFERIORES AO LIMITE DE DETECÇÃO (L.D.) DO MÉTODO SÃO PRECEDIDAS DE <.

ANEXO 7 – CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS QUÍMICOS NAS AMOSTRAS SUPERFICIAIS (ASSX) NO ANO DE 1997. AS CONCENTRAÇÕES INFERIORES AO LIMITE DE DETECÇÃO (L.D.) DO MÉTODO SÃO PRECEDIDAS DE <.

ANEXO 8 – CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS QUÍMICOS NAS AMOSTRAS PROFUNDAS (ASPXA – NÍVEL SUPERIOR, ASPXB – NÍVEL INTERMÉDIO) NO ANO DE 1997. AS CONCENTRAÇÕES INFERIORES AO LIMITE DE DETECÇÃO (L.D.) DO MÉTODO SÃO PRECEDIDAS DE <.

ANEXO 9 – CONCENTRAÇÃO DE HIDROCARBONETOS TOTAIS NAS AMOSTRAS SUPERFICIAIS (ASSX) NOS ANOS DE 1997 E DE 2007. AS CONCENTRAÇÕES INFERIORES AO LIMITE DE DETECÇÃO (L.D.) DO MÉTODO SÃO PRECEDIDAS DE <.

ANEXO 10 – CONCENTRAÇÃO DE HIDROCARBONETOS TOTAIS NAS AMOSTRAS PROFUNDAS (ASPXA – NÍVEL SUPERIOR, ASPXB – NÍVEL INTERMÉDIO) NOS ANOS DE 1997 E DE 2007. AS CONCENTRAÇÕES INFERIORES AO LIMITE DE DETECÇÃO (L.D.) DO MÉTODO SÃO PRECEDIDAS DE <.

Anexo 1 – Descrição da Localização da Amostragem Superficial (ASSx).

Código	Localização
ASS1	Próximo da Central de Ar Comprimido, junto ao Parque de Armazenamento de Bobines.
ASS2	Entre a Central de Ar Comprimido e a Central de Vapor, junto ao Parque de Armazenamento de Bobines.
ASS3	Próximo dos Tanques de Fuel Oil, junto ao Parque de Armazenamento de Bobines.
ASS4	Próximo dos Tanques de Fuel Oil, junto à entrada do Parque de Armazenamento de Bobines, ao lado da estrada interna com intensa circulação de pesados.
ASS5	No Parque de Armazenamento de Bobines junto à vedação limite das instalações.
ASS6	Próximo da ETARI, ao lado de um Parque de Resíduos de Construção e Demolição.
ASS7	Próximo da ETARI, junto ao Parque impermeabilizado de Lamas.
ASS8	Ao lado do Parque de Resíduos Impermeabilizado da IPODEC.
ASS9	Próximo do Parque de Resíduos da IPODEC.
ASS10	Próximo do Parque de Resíduos da IPODEC, em frente aos depósitos de gasóleo, do lado oposto da estrada interna.
ASS11	Entre o separador de óleos por gravidade e o Tanque de Ácido Crómio, ao lado da UDSA – Unidade Despoluidora de Solo e Água.
ASS12	Junto à porta H, próximo de um contentor de armazenamento de chapas.
ASS13	Próximo da Central de Refrigeração de Azoto, junto à porta I.
ASS14	Próximo da Central de Hidrogénio e da zona de Depósito Óleos Granel.
ASS15	Próximo da Portaria de Entrada dos Funcionários, acesso Sul, junto à estrada interna.
ASS16	Exterior das instalações.
ASS17	Próximo do Parque de Sucatas.
ASS19	Em frente ao Armazém de óleos, próximo da estrada de circulação interna e de um Parque de armazenamento de Bobines impermeabilizado.
ASS20	Junto ao Parque Armazenamento de Bobinas, próximo do parque de armazenamento de óleos.
ASS21	Próximo das Torres de Refrigeração, junto à estrada de acesso.
ASS22	Em frente à OTE – Estação de Tratamento de óleos emulsionados.
ASS23	Em frente à OTE – Estação de Tratamento de óleos emulsionados, do lado oposto da estrada de circulação interna.
ASS24	Em frente à Central de Azoto, do lado contrário à estrada interna.
ASS25	Fora das instalações, na estrada de acesso à mesma, numa curva onde anteriormente tinha sido identificada uma mancha de óleo.
ASS26	Entre as Torres de Refrigeração e a Central de Bombagem, junto a um Parque de armazenamento temporário de telhas de fibrocimento.
ASS27	Junto à vedação, em frente à central de bombagem, do outro lado da estrada.
ASS28	Do lado Este da Sub-Estação Eléctrica, perto da rampa de acesso.
ASS29	Do lado Oeste da Sub-Estação Eléctrica.
ASS30	No patamar superior à Sub-Estação Eléctrica, perto de um parque de Bobines.
ASS31	Em frente à zona de Fornos de recozimento, ao lado do Depósito de Óleos Emulsão.
ASS32	Na mesma plataforma do ASS31, próximo da Estação de Gás Natural.

Anexo 1 (Continuação) – Descrição da Localização da Amostragem Superficial (ASSx).

Código	Localização
ASS33	No meio do Parque de Armazenamento de Bobines, na direcção da Central do Ar Comprimido.
ASS34	No meio do Parque de Armazenamento de Bobines, na direcção da Central de Vapor.
ASS35	Na extremidade Norte do Parque de Armazenamento de Bobines.

Anexo 2 – Descrição da Localização da Amostragem em Profundidade (ASP_x).

Código	Localização
ASP1	Em frente à Sala Eléctrica Fornos de Recozimento, do lado oposto da estrada de circulação interna.
ASP2	Fora das instalações da Unidade Fabril, junto ao Parque de Armazenamento de Bobines não impermeabilizado.
ASP3	Junto à zona de Depósito de Óleos a Granel.
ASP4	Próximo da Central de Azoto.
ASP5	Próximo da Sala de Compressores.
ASP6	Próximo do Parque de Resíduos da IPODEC.
ASP7	Próximo da ETARI, ao lado de um Parque de resíduos de construção e demolição.
ASP8	Ao lado dos Balneários, junto ao Parque de Armazenamento de Bobines
ASP9	Próximo da Portaria de Entrada dos Funcionários, acesso Sul, junto à estrada interna.
ASP10	Entre as Torres de Refrigeração e a Central de Bombagem.

Anexo 3 – Características das Amostras Superficiais (ASSx). (R – Recente [Aluviões e/ou Aterros]; P – Pilocénico; D_{máx} – Diâmetro máximo).

Referência	Profundidade (m)			Formação Geológica (m)	Tipo Rocha	Tipo Solo	Textura	Cor
	Min.	Máx.	Média					
ASS1	0,50	0,70	0,60	R – 0,00 – 0,45 P – 0,45 – 0,70	Areia de grão fino com alguns fragmentos de escórias, muito solta, micácea, húmida.	Arenoso (areia fina)	Fina	Amarela
ASS2	0,50	0,70	0,60	R – 0,00 – 0,35 P – 0,35 – 0,70	Areia de grão fino a médio com alguns fragmentos de escórias e quartzo (D _{máx} =4cm), solta, micácea, muito seca.	Arenoso (areia fina a média)	Fina a média	Amarela acinzentada
ASS3	0,55	0,75	0,65	R – 0,00 – 0,35 P – 0,35 – 0,70	Areia de grão fino a médio com alguns fragmentos de escórias e quartzo (D _{máx} =2cm), solta, micácea, húmida.	Arenoso (areia fina a média)	Fina a média	Amarela
ASS4	0,50	0,70	0,60	R – 0,00 – 0,40 P – 0,40 – 0,70	Areia de grão fino a médio com alguns fragmentos de escórias e quartzo (D _{máx} =1cm), solta, micácea, muito húmida.	Arenoso (areia fina a média)	Fina a média	Amarela alaranjada
ASS5	0,50	0,70	0,60	R – 0,00 – 0,25 P – 0,25 – 0,70	Areia de grão fino a médio com alguns fragmentos de escórias e quartzo (D _{máx} =2cm), solta, micácea, húmida.	Arenoso (areia fina a média)	Fina a média	Amarela
ASS6	0,50	0,70	0,60	R – 0,00 – 0,05 P – 0,05 – 0,70	Areia de grão fino a médio com argila lodosa e cm calhaus rolados de quartzo (D _{máx} =3cm), solta, micácea, húmida.	Arenoso (areia fina a média)	Fina a média	Amarela alaranjada

Anexo 3 (Continuação) – Características das Amostras Superficiais (ASSx). (R – Recente [Aluviões e/ou Aterros]; P – Pilocénico; D_{máx} – Diâmetro máximo).

Referência	Profundidade (m)			Formação Geológica (m)	Tipo Rocha	Tipo Solo	Textura	Cor
	Min.	Máx.	Média					
ASS7	0,50	0,70	0,60	R – 0,00 – 0,45 P – 0,45 – 0,70	Areia de grão fino a médio com calhaus rolados de quartzo (D _{máx} =1cm), solta, micácea, húmida.	Arenoso (areia fina a média)	Fina a média	Amarela esbranquiçada
ASS8	0,50	0,70	0,60	R – 0,00 – 0,20 P – 0,20 – 0,70	Areia de grão fino a médio com calhaus de calcário e com calhaus rolados de quartzo (D _{máx} =2cm), solta, micácea, húmida.	Arenoso (areia fina a média)	Fina a média	Amarela esbranquiçada
ASS9	0,50	0,70	0,60	R – 0,00 – 0,70	Areia de grão fino a médio com calhaus de escórias, com calhaus rolados de quartzo e com calhaus de calcário (D _{máx} =3cm), solta, micácea, seca.	Arenoso (areia fina a média)	Fina a média	Cinzenta
ASS10	0,50	0,70	0,60	R – 0,00 – 0,70	Areia de grão fino a médio com calhaus de escórias, com calhaus rolados de quartzo e com calhaus de arenito (D _{máx} =3cm), solta, micácea, seca.	Arenoso (areia fina a média)	Fina a média	Cinzenta alaranjada
ASS11	0,50	0,70	0,60	R – 0,00 – 0,70	Areia de grão fino a médio com calhaus de argila (D _{máx} =2cm), solta, micácea, muito húmida.	Arenoso (areia fina a média)	Fina a média	Cinzenta esbranquiçada
ASS12	0,50	0,70	0,60	R – 0,00 – 0,50 P – 0,50 – 0,70	Areia de grão fino a médio com calhaus de quartzo e com calhaus de argila (D _{máx} =3cm), solta, micácea, húmida.	Arenoso (areia fina a média)	Fina a média	Amarela esbranquiçada

Anexo 3 (Continuação) – Características das Amostras Superficiais (ASSx). (R – Recente [Aluviões e/ou Aterros]; P – Pilocénico; D_{máx} – Diâmetro máximo).

Referência	Profundidade (m)			Formação Geológica (m)	Tipo Rocha	Tipo Solo	Textura	Cor
	Min.	Máx.	Média					
ASS13	0,50	0,70	0,60	R – 0,00 – 0,50 P – 0,50 – 0,70	Areia de grão fino a médio com calhaus de quartzo e com calhaus de argila (D _{máx} =3cm), solta, micácea, húmida.	Arenoso (areia fina a média)	Fina a média	Amarela esbranquiçada
ASS14	0,50	0,70	0,60	R – 0,00 – 0,35 P – 0,35 – 0,70	Areia de grão médio a grosseiro com calhaus de quartzo e calhaus de argila (D _{máx} =3cm), solta, micácea, seca.	Arenoso com muitos calhaus	Média a grosseira	Amarela
ASS15	0,50	0,70	0,60	R – 0,00 – 0,45 P – 0,45 – 0,70	Areia de grão médio a grosseiro com calhaus de escórias, calhaus de quartzo e calhaus de argila (D _{máx} =4cm), solta, micácea, húmida.	Arenoso cascalhento	Média a grosseira	Amarela
ASS16	0,50	0,70	0,60	R – 0,00 – 0,35 P – 0,35 – 0,70	Areia de grão médio a grosseiro com calhaus de quartzo e calhaus de argila (D _{máx} =3cm), solta, micácea, seca.	Arenoso com muitos calhaus	Média a grosseira	Amarela
ASS17	0,50	0,70	0,60	R – 0,00 – 0,35 P – 0,35 – 0,70	Areia de grão médio a grosseiro com calhaus de quartzo e calhaus de argila (D _{máx} =3cm), solta, micácea, seca.	Arenoso com muitos calhaus	Média a grosseira	Amarela
ASS19	0,50	0,70	0,60	R – 0,00 – 0,20 P – 0,20 – 0,70	Areia de grão fino a médio com calhaus rolados de quartzo (D _{máx} =1cm), solta, micácea, seca.	Arenoso (areia fina a média)	Fina a média	Amarela alaranjada

Anexo 3 (Continuação) – Características das Amostras Superficiais (ASSx). (R – Recente [Aluviões e/ou Aterros]; P – Pilocénico; D_{máx} – Diâmetro máximo).

Referência	Profundidade (m)			Formação Geológica (m)	Tipo Rocha	Tipo Solo	Textura	Cor
	Min.	Máx.	Média					
ASS20	0,50	0,70	0,60	R – 0,00 – 0,20 P – 0,20 – 0,70	Areia de grão fino a médio com alguns fragmentos de escórias e quartzo (D _{máx} =2cm), solta, micácea, húmida.	Arenoso (areia fina a média)	Fina a média	Amarela alaranjada
ASS21	0,50	0,70	0,60	R – 0,00 – 0,05 P – 0,05 – 0,70	Areia de grão fino a médio sem calhaus, solta, micácea, húmida.	Arenoso (areia fina a média)	Fina a média	Castanha alaranjada
ASS22	0,50	0,70	0,60	R – 0,00 – 0,07 P – 0,07 – 0,70	Areia de grão fino a médio sem calhaus, solta, micácea, húmida.	Arenoso (areia fina a média)	Fina a média	Castanha alaranjada
ASS23	0,50	0,70	0,60	R – 0,00 – 0,06 P – 0,06 – 0,70	Argila margosa com calhaus rolados de quartzo (D _{máx} =2cm), húmida.	Argiloso	Mediana consistência	Castanha alaranjada
ASS24	0,50	0,70	0,60	R – 0,00 – 0,70	Areia de grão médio a grosseiro com calhaus rolados de quartzo e com calhaus de arenito (D _{máx} =2cm), solta, micácea, seca.	Arenoso (areia fina a média)	Média a grosseira	Amarela alaranjada
ASS25	0,50	0,70	0,60	R – 0,00 – 0,12 P – 0,12 – 0,70	Areia de grão fino a médio com calhaus rolados de quartzo (D _{máx} =2cm) e com matriz argilosa, medianamente consistente, micácea, húmida.	Arenoso (areia fina a média)	Fina a média	Castanha alaranjada
ASS26	0,50	0,70	0,60	R – 0,00 – 0,10 P – 0,10 – 0,70	Areia de grão fino a médio com calhaus rolados de quartzo e com calhaus de calcário (D _{máx} =2cm) solta, micácea, húmida.	Arenoso (areia fina a média)	Fina a média	Castanha alaranjada

Anexo 3 (Continuação) – Características das Amostras Superficiais (ASSx). (R – Recente [Aluviões e/ou Aterros]; P – Pilocénico; D_{máx} – Diâmetro máximo).

Referência	Profundidade (m)			Formação Geológica (m)	Tipo Rocha	Tipo Solo	Textura	Cor
	Min.	Máx.	Média					
ASS27	0,50	0,70	0,60	R – 0,00 – 0,10 P – 0,10 – 0,70	Areia de grão fino a médio com calhaus rolados de quartzo e com calhaus de calcário (D _{máx} =2cm) solta, micácea, húmida.	Arenoso (areia fina a média)	Fina a média	Castanha alaranjada
ASS28	0,50	0,70	0,60	R – 0,00 – 0,12 P – 0,12 – 0,70	Areia de grão médio a grosseiro com calhaus rolados de quartzo (D _{máx} =2cm), com forte componente argilosa, solta, micácea, húmida.	Areia Argilosa (arera média a grosseira)	Média a grosseira	Castanha alaranjada
ASS29	0,50	0,70	0,60	R – 0,00 – 0,10 P – 0,10 – 0,70	Areia de grão médio a grosseiro com calhaus rolados de quartzo (D _{máx} =2cm), com componente argilosa, solta, micácea, húmida.	Arenoso (areia média a grosseira)	Média a grosseira	Castanha alaranjada
ASS30	0,50	0,70	0,60	R – 0,00 – 0,03 P – 0,03 – 0,70	Areia de grão médio a grosseiro com calhaus rolados de quartzo (D _{máx} =2cm), com componente argilosa, solta, micácea, húmida.	Arenoso (areia média a grosseira)	Média a grosseira	Castanha alaranjada
ASS31	0,50	0,70	0,60	R – 0,00– 0,15 P – 0,15 – 0,70	Areia de grão médio a grosseiro com calhaus rolados de quartzo (D _{máx} =2cm), com componente argilosa, solta, micácea, húmida.	Arenoso	Média a grosseira muito cascalhenta	Castanha alaranjada
ASS32	0,50	0,70	0,60	R – 0,00 – 0,05 P – 0,05 – 0,70	Areia de grão médio a grosseiro com calhaus rolados de quartzo (D _{máx} =5cm), com componente argilosa, solta, micácea, húmida.	Areia Argilosa	Média a grosseira muito cascalhenta	Castanha alaranjada

Anexo 3 (Continuação) – Características das Amostras Superficiais (ASSx). (R – Recente [Aluviões e/ou Aterros]; P – Pilocénico; D_{máx} – Diâmetro máximo).

Referência	Profundidade (m)			Formação Geológica (m)	Tipo Rocha	Tipo Solo	Textura	Cor
	Min.	Máx.	Média					
ASS33	0,50	0,75	0,63	R – 0,00 – 0,60 P – 0,60 – 0,70	Areia de grão fino a médio com alguns fragmentos de escórias e quartzo (D _{máx} =3cm), solta, micácea, húmida.	Arenoso (areia fina a média)	Fina a média	Amarela acastanhada
ASS34	0,50	0,70	0,60	R – 0,00 – 0,50 P – 0,50 – 0,70	Areia de grão fino a médio com alguns fragmentos de escórias e quartzo (D _{máx} =4cm), solta, micácea, húmida.	Arenoso (areia fina a média)	Fina a média	Amarela acastanhada
ASS35	0,50	0,70	0,60	R – 0,00 – 0,50 P – 0,50 – 0,70	Areia de grão fino a médio com alguns fragmentos de escórias e quartzo (D _{máx} =3cm), solta, micácea, húmida.	Arenoso (areia fina a média)	Fina a média	Amarela acastanhada

Anexo 4 – Características das Amostras Profundas (ASPxA; ASPxB; ASPxC). (R – Recente [Aluviões e/ou Aterros]; P – Pilocénico; D_{máx} – Diâmetro máximo).

Referência	Profundidade (m)			Formação Geológica (m)	Tipo Rocha	Tipo Solo	Textura	Cor	Profundidade Nível Freático (m)
	Min.	Máx	Média						
ASP1A	1,38	1,58	1,48	P – 0,50 – 7,85	Areia de grão fino a médio com calhaus rolados de quartzo (D _{máx} =2cm) com componente argilosa, solta, micácea, húmida	Arenoso	Fina a média	Amarela acastanhada	7,65
ASP1B	2,10	2,36	2,46	P – 0,50 – 7,85	Areia de grão médio a grosseiro sem calhaus, com forte componente argilosa, solta, micácea, húmida	Arenoso	Média a grosseira	Amarela acastanhada	7,65
ASP2A	1,38	1,63	1,51	P – 0,50 – 7,63	Areia de grão fino a médio sem calhaus, com forte componente argilosa, solta, micácea, húmida	Arenoso	Fina a média	Castanha esverdeada	7,40
ASP2B	2,10	2,35	2,23	P – 0,50 – 7,63	Areia de grão fino a médio com calhaus rolados de quartzo (D _{máx} =3cm) com componente argilosa, solta, micácea, húmida	Arenoso	Fina a média	Esbranquiçada	7,40
ASP3A	1,38	1,63	1,51	P – 0,50 – 7,63	Areia de grão fino a médio com calhaus rolados de quartzo (D _{máx} =1cm) com componente argilosa, solta, micácea, seca.	Arenoso	Fina a média	Castanha esverdeada	7,40

Anexo 4 (Continuação) – Características das Amostras Profundas (ASPxA; ASPxB; ASPxC). (R – Recente [Aluviões e/ou Aterros]; P – Pilocénico; D_{máx} – Diâmetro máximo).

Referência	Profundidade (m)			Formação Geológica (m)	Tipo Rocha	Tipo Solo	Textura	Cor	Profundidade Nível Freático (m)
	Min.	Máx	Média						
ASP3B	2,10	2,35	2,23	P – 0,50 – 7,63	Areia de grão fino a médio com calhaus rolados de quartzo (D _{máx} =2cm) com componente argilosa, solta, micácea, húmida.	Arenoso	Fina a média	Esbranquiçada	7,40
ASP3C	7,50	7,63	7,57	P – 0,50 – 7,63	Areia de grão médio a grosseiro com calhaus rolados de quartzo (D _{máx} =3cm) com componente argilosa, solta, micácea, muito húmida.	Arenoso	Média a grosseira	Esbranquiçada	7,40
ASP4A	1,36	1,53	1,45	P – 0,50 – 7,68	Areia de grão fino a médio com calhaus rolados de quartzo (D _{máx} =3cm) com raízes, com componente argilosa, solta, micácea, seca.	Arenoso	Fina a média	Castanha alaranjada	7,60
ASP4B	2,10	2,25	2,18	P – 0,50 – 7,68	Areia de grão fino a médio com calhaus rolados de quartzo (D _{máx} =2cm) com raízes, com componente argilosa, solta, micácea, húmida.	Arenoso	Fina a média	Esbranquiçada	7,60

Anexo 4 (Continuação) – Características das Amostras Profundas (ASPxA; ASPxB; ASPxC). (R – Recente [Aluviões e/ou Aterros]; P – Pilocénico; D_{máx} – Diâmetro máximo).

Referência	Profundidade (m)			Formação Geológica (m)	Tipo Rocha	Tipo Solo	Textura	Cor	Profundidade Nível Freático (m)
	Min.	Máx	Média						
ASP4C	7,50	7,68	7,59	P – 0,50 – 7,68	Areia de grão fino a médio sem calhaus, com componente argilosa, sola, micácea, muito húmida.	Arenoso	Fina a média	Amarela esbranquiçada	7,60
ASP5A	1,40	1,60	1,50	P – 0,50 – 7,63	Areia de grão fino a médio com calhaus rolados de quartzo (D _{máx} =1cm) com raízes, solta, micácea, seca.	Arenoso	Fina a média	Amarela acastanhada	7,80
ASP5B	2,10	2,30	2,20	P – 0,50 – 7,63	Areia de grão fino a médio com calhaus rolados de quartzo (D _{máx} =1cm) solta, micácea, seca.	Arenoso	Fina a média	Amarela acastanhada	7,80
ASP5C	7,50	7,79	7,65	P – 0,50 – 7,63	Areia de grão médio a grosseiro com forte componente argilosa, solta, micácea, muito húmida.	Arenoso	Média a grosseira	Esbranquiçada	7,80
ASP6A	1,38	1,63	1,51	R – 0,00 – 7,85	Areia de grão fino a médio com calhaus rolados de quartzo (D _{máx} =1cm) com raízes, solta, micácea, seca.	Arenoso	Aterro	Amarela acastanhada	9,00
ASP6B	2,10	2,45	2,28	R – 0,00 – 7,85	Areia de grão fino a médio com calhaus rolados de quartzo (D _{máx} =3cm), solta, micácea, seca.	Arenoso	Aterro	Amarela acastanhada	9,00

Anexo 4 (Continuação) – Características das Amostras Profundas (ASPxA; ASPxB; ASPxC). (R – Recente [Aluviões e/ou Aterros]; P – Pilocénico; D_{máx} – Diâmetro máximo).

Referência	Profundidade (m)			Formação Geológica (m)	Tipo Rocha	Tipo Solo	Textura	Cor	Profundidade Nível Freático (m)
	Min.	Máx	Média						
ASP6C	7,50	7,85	7,68	R – 0,00 – 7,85	Argila lodosa com areia de grão médio a grosseiro com calhaus rolados de quartzo (D _{máx} =1cm) com muitas raízes, medianamente consistente, muita matéria orgânica, húmida.	Arenoso	Argila	Cinzenta escura	9,00
ASP7A	1,35	1,55	1,45	P – 0,50 – 7,95	Areia de grão fino a médio com calhaus rolados de quartzo (D _{máx} =1cm) com raízes, com componente argilosa, micácea, seca.	Arenoso	Fina a média	Castanha alaranjada	7,70
ASP7B	2,10	2,40	2,25	P – 0,50 – 7,95	Areia de grão fino a médio com calhaus rolados de quartzo (D _{máx} =3cm) com raízes, com componente argilosa, solta, micácea, húmida.	Arenoso	Fina a média	Castanha alaranjada	7,70
ASP7C	7,50	7,95	7,73	P – 0,50 – 7,95	Areia de grão médio a grosseiro com calhaus de quartzo, com componente argilosa, medianamente solta, micácea, muito húmida.	Arenoso	Média a grosseira	Amarela esbranquiçada	7,70

Anexo 4 (Continuação) – Características das Amostras Profundas (ASPxA; ASPxB; ASPxC). (R – Recente [Aluviões e/ou Aterros]; P – Pilocénico; D_{máx} – Diâmetro máximo).

Referência	Profundidade (m)			Formação Geológica (m)	Tipo Rocha	Tipo Solo	Textura	Cor	Profundidade Nível Freático (m)
	Min.	Máx	Média						
ASP8A	1,30	1,60	1,45	P – 0,50 – 7,95	Areia de grão fino a médio com calhaus rolados de quartzo (D _{máx} =1cm) com raízes, matéria orgânica, solta, micácea, seca.	Arenoso Argiloso	Fina a média	Amarela esbranquiçada	7,60
ASP8B	2,10	2,30	2,20	P – 0,50 – 7,95	Areia de grão fino a médio com calhaus rolados de quartzo (D _{máx} =1cm) com raízes e componente argilosa, solta, micácea, húmida.	Arenoso Argiloso	Fina a média	Castanha alaranjada	7,60
ASP9A	1,30	1,60	1,45	P – 0,50 – 7,95	Aterro de alvenaria, restos de tijolos, com calhaus rolados de quartzo (D _{máx} =1cm) com raízes, desagregado, com matéria orgânica, seco.	Arenoso Argiloso	Aterro de Alvenaria	Amarelo alaranjado	7,60
ASP9B	2,10	2,55	2,33	P – 0,50 – 7,95	Aterro de alvenaria, restos de tijolos, com calhaus rolados de quartzo (D _{máx} =1cm) com raízes, desagregado, com matéria orgânica, seco.	Arenoso Argiloso	Aterro de Alvenaria	Amarelo alaranjado	7,60

Anexo 4 (Continuação) – Características das Amostras Profundas (ASPxA; ASPxB; ASPxC). (R – Recente [Aluviões e/ou Aterros]; P – Pilocénico; D_{máx} – Diâmetro máximo).

Referência	Profundidade (m)			Formação Geológica (m)	Tipo Rocha	Tipo Solo	Textura	Cor	Profundidade Nível Freático (m)
	Min.	Máx	Média						
ASP10A	1,30	1,65	1,48	P – 0,50 – 2,35	Areia de grão fino a médio com calhaus rolados de quartzo (D _{máx} =1cm) solta, micácea, húmida.	Arenoso Argiloso	Fina a média	Amarela	2,10
ASP10B	2,10	2,35	2,23	P – 0,50 – 2,35	Areia de grão fino a médio com calhaus rolados de quartzo (D _{máx} =1cm) solta, micácea, muito húmida.	Arenoso Argiloso	Fina a média	Amarela esbranquiçada	2,10

Anexo 5 – Concentração de Elementos Químicos nas Amostras Superficiais (ASSx) no ano de 2007. As concentrações inferiores ao limite de detecção (l.d.) do método são precedidas de <.

Amostra	Arsénio	Cádmio	Crómio	Cobre	Mercúrio	Níquel	Chumbo	Zinco
ASS1	<10	<0,40	<5	<5	<0,10	<5	<10	5,7
ASS2	<10	<0,40	<5	<5	<0,10	<5	11	18
ASS3	<10	<0,40	<5	7,7	<0,10	<5	17	22
ASS4	<10	<0,40	7,9	<5	<0,10	<5	<10	11
ASS5	<10	<0,40	<5	<5	<0,10	<5	<10	8,3
ASS6	<10	<0,40	6,8	<5	<0,10	<5	<10	<5
ASS7	<10	<0,40	7,6	<5	<0,10	<5	<10	8,2
ASS8	<10	<0,40	34	<5	<0,10	<5	<10	30
ASS9	<10	<0,40	39	22	<0,10	9,6	61	120
ASS10	14	<0,40	34	62	<0,10	29	68	45
ASS11	<10	<0,40	<5	<5	<0,10	<5	<10	<5
ASS12	<10	<0,40	<5	47	<0,10	<5	<10	8,6
ASS13	<10	<0,40	<5	<5	<0,10	<5	<10	7,1
ASS14	<10	<0,40	<5	<5	<0,10	<5	14	24
ASS15	<10	0,71	<5	<5	<0,10	<5	170	790
ASS16	<10	<0,40	<5	5,6	<0,10	<5	<10	<5
ASS17	<10	<0,40	<5	<5	<0,10	<5	<10	5,8
ASS19	<10	<0,40	<5	<5	<0,10	<5	<10	<5
ASS20	<10	1	9,6	7,2	<0,10	<5	16	99
ASS21	<10	<0,40	<5	15	<0,10	<5	23	8,4
ASS22	<10	<0,40	<5	<5	0,1	<5	<10	<5
ASS23	<10	<0,40	20	<5	<0,10	<5	<10	<5
ASS24	<10	<0,40	5,6	<5	<0,10	<5	<10	<5
ASS25	<10	<0,40	17	<5	<0,10	<5	<10	<5
ASS26	<10	<0,40	<5	<5	<0,10	<5	<10	<5
ASS27	<10	<0,40	<5	<5	<0,10	<5	<10	<5
l.d.	10	0,4	5	5	0,10	5	10	5

Anexo 5 (Continuação) – Concentração de Elementos Químicos nas Amostras Superficiais (ASSx) no ano de 2007. As concentrações inferiores ao limite de detecção (l.d.) do método são precedidas de <.

Amostra	Arsénio	Cádmio	Crómio	Cobre	Mercúrio	Níquel	Chumbo	Zinco
ASS28	<10	<0,40	<5	<5	<0,10	<5	<10	<5
ASS29	<10	<0,40	5,9	<5	<0,10	<5	<10	6,3
ASS30	<10	<0,40	<5	<5	<0,10	<5	<10	<5
ASS31	<10	<0,40	6,7	<5	<0,10	<5	<10	22
ASS32	<10	<0,40	7,3	<5	<0,10	<5	<10	11
ASS33	<10	<0,40	7	9,2	<0,10	5,6	22	66
ASS34	<10	<0,40	10	<5	<0,10	<5	13	9,1
ASS35	<10	<0,40	<5	<5	<0,10	<5	<10	<5
l.d.	10	0,4	5	5	0,10	5	10	5

Anexo 6 – Concentração de Elementos Químicos nas Amostras Profundas (ASPxA – nível superior, ASPxB – nível intermédio, ASPxC – nível inferior) no ano de 2007. As concentrações inferiores ao limite de detecção (l.d.) do método são precedidas de <.

Amostra	Arsénio	Cádmio	Crómio	Cobre	Mercúrio	Níquel	Chumbo	Zinco
ASP1A	<10	<0,40	<5	<5	<0,10	<5	<10	<5
ASP2A	<10	<0,40	16	6,7	<0,10	8,1	11	17
ASP3A	<10	<0,40	9,8	<5	<0,10	<5	<10	8,4
ASP4A	<10	<0,40	<5	<5	<0,10	<5	<10	<5
ASP5A	<10	<0,40	12	<5	<0,10	5,7	<10	14
ASP6A	<10	<0,40	25	<5	<0,10	<5	<10	15
ASP7A	<10	<0,40	8,4	<5	<0,10	<5	12	44
ASP8A	<10	<0,40	<5	<5	<0,10	<5	<10	5,6
ASP9A	<10	<0,40	8,5	<5	<0,10	<5	90	230
ASP10A	<10	<0,40	<5	<5	<0,10	<5	<10	6,1
ASP1B	<10	<0,40	<5	<5	<0,10	<5	<10	<5
ASP2B	<10	<0,40	<5	<5	<0,10	<5	<10	<5
ASP3B	<10	<0,40	8,4	14	1,2	20	21	110
ASP4B	<10	<0,40	<5	<5	<0,10	<5	<10	<5
ASP5B	<10	<0,40	<5	<5	<0,10	<5	<10	<5
ASP6B	<10	<0,40	10	<5	0,11	<5	<10	7,4
ASP7B	<10	<0,40	<5	<5	<0,10	<5	<10	<5
ASP8B	<10	<0,40	<5	<5	<0,10	<5	<10	<5
ASP9B	<10	<0,40	<5	<5	<0,10	<5	22	55
ASP10B	<10	<0,40	<5	<5	<0,10	<5	<10	<5
ASP3C	<10	<0,40	<5	<5	<0,10	<5	<10	<5
ASP4C	<10	<0,40	<5	<5	<0,10	<5	<10	<5
ASP5C	<10	<0,40	30	<5	<0,10	<5	<10	10
ASP6C	<10	<0,40	19	5,6	<0,10	<5	<10	17
ASP7C	<10	<0,40	<5	<5	<0,10	<5	<10	<5
l.d.	10	0,4	5	5	0,10	5	10	5

Anexo 7 – Concentração de Elementos Químicos nas Amostras Superficiais (ASSx) no ano de 1997. As concentrações inferiores ao limite de detecção (l.d.) do método são precedidas de <.

Amostra	Crómio	Cobre	Chumbo	Zinco
ASS1	<10	<10	31	43
ASS2	<10	<10	35,6	<10
ASS3	<10	<10	11	230
ASS4	<10	<10	35,6	<10
ASS5	<10	<10	<10	<10
ASS6	<10	<10	<10	36<x<99
ASS7	45	<10	14	29
ASS8	<10	<10	<10	400
ASS9	75	11<x<90	69	63
ASS10	66	11<x<90	35,6	36<x<99
ASS11	<10	<10	<10	36<x<99
ASS12	<10	<10	<10	<10
ASS13	<10	<10	<10	36<x<99
ASS14	<10	<10	<10	36<x<99
ASS15	<10	11<x<90	1300	790
ASS16	<10	<10	<10	<10
ASS17	<10	<10	<10	36<x<99
ASS19	<10	<10	<10	<10
ASS20	<10	<10	<10	<10
ASS21	<10	<10	<10	<10
ASS22	<10	<10	35,6	<10
ASS23	<10	<10	10	36<x<99
ASS24	66	11<x<90	35,6	36<x<99
ASS25	<10	<10	<10	11
ASS26	<10	<10	<10	36<x<99
ASS27	<10	<10	<10	<10
l.d.	10	10	10	10

Anexo 7 (Continuação) – Concentração de Elementos Químicos nas Amostras Superficiais (ASSx) no ano de 1997. As concentrações inferiores ao limite de detecção (l.d.) do método são precedidas de <.

Amostra	Crómio	Cobre	Chumbo	Zinco
ASS28	<10	<10	<10	<10
ASS29	<10	<10	<10	<10
ASS30	<10	<10	<10	<10
ASS31	26	<10	<10	<10
ASS32	75	11<x<90	35,6	36<x<99
ASS33	<10	<10	<10	<10
ASS34	<10	<10	<10	<10
ASS35	<10	<10	11	11
l.d.	10	10	10	10

Anexo 8 – Concentração de Elementos Químicos nas Amostras Profundas (ASPxA – nível superior, ASPxB – nível intermédio) no ano de 1997. As concentrações inferiores ao limite de detecção (l.d.) do método são precedidas de <.

Amostra	Crómio	Cobre	Chumbo	Zinco
ASP1A	<21	<9,4	<34	<32
ASP2A	<21	<9,4	<34	<32
ASP3A	<21	<9,4	<34	<32
ASP4A	<21	<9,4	<34	<32
ASP5A	<21	<9,4	<34	<32
ASP6A	25	18	74	70
ASP7A	<21	<9,4	<34	<32
ASP8A	<21	<9,4	<34	<32
ASP9A	<21	<9,4	<34	<32
ASP10A	<21	<9,4	<34	<32
ASP1B	<21	<9,4	<34	<32
ASP2B	<21	<9,4	<34	<32
ASP3B	<21	<9,4	<34	<32
ASP4B	<21	<9,4	<34	<32
ASP5B	<21	<9,4	<34	<32
ASP6B	<21	<9,4	<34	45
ASP7B	<21	<9,4	<34	<32
ASP8B	<21	<9,4	<34	<32
ASP9B	<21	<9,4	<34	<32
ASP10B	<21	<9,4	<34	<32
l.d.	21	9,4	34	32

Anexo 9 – Concentração de Hidrocarbonetos Totais nas Amostras Superficiais (ASSx) nos anos de 1997 e de 2007. As concentrações inferiores ao limite de detecção (l.d.) do método são precedidas de <.

Amostra	Hidrocarbonetos Totais	
	2007	1997
ASS1	<40	<50
ASS2	<40	<50
ASS3	<40	<50
ASS4	<40	2100
ASS5	45	<50
ASS6	<40	<50
ASS7	<40	<50
ASS8	110	90
ASS9	<40	<50
ASS10	200	<50
ASS11	18000	9000
ASS12	<40	<50
ASS13	65	9000
ASS14	<40	<50
ASS15	<40	<50
ASS16	<40	<50
ASS17	<40	160
ASS19	<40	<50
ASS20	<40	<50
ASS21	<40	120
ASS22	14000	<50
ASS23	<40	<50
ASS24	<40	<50
ASS25	6300	5400
ASS26	<40	<50
ASS27	<40	<50
ASS28	<40	<50
l.d.	40	50

Anexo 9 (Continuação) – Concentração de Hidrocarbonetos Totais nas Amostras Superficiais (ASSx) nos anos de 1997 e de 2007. As concentrações inferiores ao limite de detecção (l.d.) do método são precedidas de <.

Amostra	Hidrocarbonetos Totais	
	2007	1997
ASS29	<40	<50
ASS30	<40	<50
ASS31	<40	<50
ASS32	<40	9000
ASS33	240	<50
ASS34	<40	<50
ASS35	<40	<50
l.d.	40	50

Anexo 10 – Concentração de Hidrocarbonetos Totais nas Amostras Profundas (ASPxA – nível superior, ASPxB – nível intermédio) nos anos de 1997 e de 2007. As concentrações inferiores ao limite de detecção (l.d.) do método são precedidas de <.

Amostra	Hidrocarbonetos Totais	
	2007	1997
ASP1A	280	<100
ASP2A	100	<100
ASP3A	110	<100
ASP4A	87	<100
ASP5A	56	<100
ASP6A	250	<100
ASP7A	<40	<100
ASP8A	<40	4700
ASP9A	<40	<100
ASP10A	<40	<100
ASP1B	130	<100
ASP2B	97	<100
ASP3B	40	<100
ASP4B	58	<100
ASP5B	<40	<100
ASP6B	99	<100
ASP7B	61	<100
ASP8B	42	9200
ASP9B	<40	<100
ASP10B	<40	<100
l.d.	40	100