

Mestrado em Engenharia de Minas e Geo-Ambiente

**Caracterização do Solo numa Área Urbana
com Vista à Instalação de Tanques
Subterrâneos de Armazenamento de
Combustíveis**

Ana Filipa Pinto Brandão Vaz Pereira

Dissertação realizada para obtenção do grau de
Mestre em Engenharia de Minas e Geo-Ambiente

Orientadora: Professora Maria Cristina Vila
Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia de Minas, FEUP

Porto, 2020

RESUMO

A caracterização de um solo é constituída por várias etapas desde o plano de amostragem, à realização de ensaios laboratoriais mais adequados e indicação das técnicas de reabilitação de solos, caso estes estejam contaminados. Este estudo tem como objetivo caracterizar um solo numa área urbana com vista à instalação de tanques subterrâneos de armazenamento de combustível.

O plano de amostragem é considerado uma etapa crucial na caracterização de um solo, sendo a distribuição dos pontos de amostragem uma parte importante que permite entender a heterogeneidade de um solo e as suas diversas características nos diferentes pontos amostrados. Deste modo, o conhecimento tanto de informação prévia existente como da geologia do local são fundamentais para uma adequada elaboração de um plano de amostragem.

As amostras recolhidas e analisadas neste estudo enquadram-se num terreno com cerca de 1200 m², onde foram realizadas 12 sondagens com recolha de amostra a diferentes profundidades. Uma vez que já era conhecida a futura localização dos tanques de armazenamento de combustível, foram também realizadas duas sondagens em profundidade nos pontos P2* e P5*.

Para a caracterização destas amostras realizaram-se os seguintes ensaios laboratoriais: análise granulométrica, determinação do pH, porosidade, teor de humidade, concentração de carbono orgânico total, concentração de hidrocarbonetos petrolíferos e composição química elementar por fluorescência de raios X.

Os resultados das análises laboratoriais indicam que as amostras de superfície são maioritariamente constituídas por areias enquanto que as amostras de solo recolhidas a maior profundidade apresentam uma elevada percentagem de material fino.

Através da análise da composição química em metais pesados, foram detetadas em algumas amostras, concentrações superiores aos valores de referência de metais como o molibdénio, urânio, antimónio, arsénio, cádmio e chumbo.

Relativamente à presença de hidrocarbonetos petrolíferos foram detetadas elevadas concentrações destes contaminantes, nomeadamente 1200 ppm, sendo o valor de referência de 240 ppm. Assim, torna-se necessário proceder à reabilitação do solo recomendando-se técnicas de baixo impacte ambiental e custo reduzido como são as técnicas baseadas em processos biológicos (biorremediação).

ABSTRACT

A soil characterization consists of several steps starting from the sampling plan, to carry out appropriate laboratory tests and an indication of soil remediation techniques if they are contaminated. This study aims to characterize soil in an urban area, whose purpose is to install underground fuel storage tanks.

The sampling plan is considered a crucial step in the soil characterization process, therefore the sampling points distribution is an important procedure that gives us an understanding of the soil heterogeneity and its many characteristics in the different sampled points. To accomplish this it's fundamental to know the already existing information and the geology of the area to achieve an adequate sampling plan.

The samples collected and analyzed in this study are part of a 1,200 sq.ft. field. 12 surveys were carried out with sample collection at different depths. Since the location of the fuel storage tanks was known, two in-depth soil surveys were also carried out at points P2 and P5.

To characterize these samples the following laboratory tests were carried out: granulometric analysis, pH measurement, porosity, moisture percentage, total organic carbon, total petroleum hydrocarbons, and elementary chemical composition by X-ray fluorescence technique.

The results of the laboratory analysis indicate that the soil samples collected at great depth have a higher percentage of thin material, while surface samples are mostly composed of sands.

Through the analysis of the chemical composition in heavy metals, its been detected in some samples concentrations higher than the reference values of metals such as molybdenum, uranium, antimony, arsenic, cadmium, and lead.

Regarding the presence of petroleum hydrocarbons, high concentrations of these contaminants were detected, about 1,200 ppm, with the reference value being 240 ppm. This makes it necessary to proceed with soil rehabilitation, recommending procedures with reduced costs and a low environmental impact such as techniques based on biological processes (bioremediation).

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à Professora Cristina Vila por todos os ensinamentos e ajuda prestada durante a realização desta dissertação, apesar de todas as adversidades a que este ano fomos sujeitos.

Agradeço também à Parastou e à Célia por toda a ajuda prestada no decorrer dos ensaios laboratoriais.

Ao Professor Joaquim Góis por sempre se ter demonstrado disponível para me ajudar no meu percurso.

Aos meus pais e irmãos pelo exemplo de força e resiliência e por me ensinarem a não desistir.

Ao Ricardo pela apoio e amizade incondicional nestes últimos 7 anos e por estar sempre inteiramente disponível para me aturar e para me ajudar, em especial nesta fase de realização da dissertação.

Às mineiras por me terem acompanhado nos nossos anos de faculdade, em especial à Kristina e à Dulce que sempre vibraram comigo em todas as conquistas por mais pequenas que sejam.

Por fim, aos amigos que fiz na faculdade que me ajudaram e acompanharam todos estes anos e que levo para a vida.

ÍNDICE

RESUMO	iii
ABSTRACT	v
AGRADECIMENTOS	vii
ÍNDICE	ix
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xiv
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xv
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II - ESTADO DA ARTE.....	3
2.1 CARACTERIZAÇÃO DO SOLO	3
2.2 PLANO DE AMOSTRAGEM	7
2.3 CONTAMINAÇÃO DE SOLOS	17
CAPÍTULO III - METODOLOGIA, MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1 CARACTERIZAÇÃO GEOLÓGICA E GEOTÉCNICA DA REGIÃO	25
3.2 PLANO DE AMOSTRAGEM	27
3.3 TRABALHO EXPERIMENTAL	31
3.3.1 TEOR DE HUMIDADE NO SOLO.....	32
3.3.2 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	33
3.3.3 pH	34
3.3.4 POROSIDADE.....	35
3.3.5 COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X	36
3.3.6 CARBONO ORGÂNICO TOTAL (TOC)	37
3.3.7 HIDROCARBONETOS TOTAIS DE PETRÓLEO (TPH)	38
CAPÍTULO IV - RESULTADOS OBTIDOS E INTERPRETAÇÃO	40
4.1 RESULTADOS OBTIDOS	40
4.1.1 TEOR DE HUMIDADE	40
4.1.2 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	42

4.1.3 pH	45
4.1.4 POROSIDADE.....	47
4.1.5 COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX).....	48
4.1.6 CARBONO ORGÂNICO TOTAL (TOC)	53
4.1.7 HIDROCARBONETOS TOTAIS DE PETRÓLEO (TPH)	55
4.2 INTERPRETAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS OBTIDOS	57
CAPÍTULO V - MODELAÇÃO DOS PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO DO SOLO	61
CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	68
BIBLIOGRAFIA	70
ANEXOS.....	73
Anexo 1: Resultados obtidos para a composição química elementar (ppm) por fluorescência de raios X	73
Anexo 2: Tabela B - Guia Técnico de Solos Contaminados - Valores de Referência para Solo (Fonte: APA)	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Triângulo de Feret	5
Figura 2 - Esquema de distribuição direcionada dos pontos de amostragem (Fonte: CETESB 2001)	9
Figura 3 - Esquema de distribuição aleatória dos pontos de amostragem (Fonte: CETESB 2001)	10
Figura 4 - Esquema de amostragem com distribuição aleatória estratificada (Fonte: CETESB 2001)	10
Figura 5 - Esquema com distribuição sistemática de amostragem	12
Figura 6 - Exemplo da recolha de amostras em poço (Costa, Brito, Vendas, Lopes, & Caramelo, 2015).....	13
Figura 7 - Exemplo da recolha de amostras com trados ligeiros (Costa, Brito, Vendas, Lopes, & Caramelo, 2015)	14
Figura 8 - Exemplo de recolha de amostras com trados de cravação dinâmica (Costa, Brito, Vendas, Lopes, & Caramelo, 2015)	14
Figura 9 - Exemplo de recolha de amostras com trado oco (Costa, Brito, Vendas, Lopes, & Caramelo, 2015)	15
Figura 10 - Fluxograma para seleção da tabela de valores de referência adequada (Fonte: APA)	21
Figura 11 - Adaptação da Carta Geológica de Portugal - Folha 9C (fonte: LNEG)	25
Figura 12 - Distribuição espacial dos pontos de amostragem	28
Figura 13 - Amostras preparadas para colocar na estufa.....	32
Figura 14 - Granulómetro de raios laser MS2000 Hydro G da Malvern	34
Figura 15 - Aspeto da mistura da amostra de solo com água no agitador magnético no ensaio de determinação do pH	35
Figura 16 - Pesagem da amostra no gobelé.....	36
Figura 17 - Pesagem da amostra saturada	36
Figura 18 - Espectrofotómetro de Fluorescência de Raios X	37
Figura 19 - Preparação das amostras para o ensaio de TOC	38
Figura 20 - Resultados obtidos no ensaio para determinar o teor de humidade	40

Figura 21 - Localização das amostras e respetivos teores de humidade	41
Figura 22 - Resultado das amostras retidas nos peneiros: a) 2,36 mm, b) 0,212 mm, c) 0,074 mm e d) < 0,074 mm	42
Figura 23 - Resultados da análise granulométrica apresentados no Triângulo de Feret	43
Figura 24 - Resultados obtidos no ensaio do pH	45
Figura 25 - Localização das amostras e respetivos valores de pH.....	46
Figura 26 - Resultados obtidos no ensaio para determinação da porosidade do solo .	47
Figura 27 - Localização das amostras e respetivos valores de porosidade	48
Figura 28 - Composição química da amostra P1	49
Figura 29 - Composição química da amostra P2 (1,5-2m)	49
Figura 30 - Composição química da amostra P2* (4,5-5m)	49
Figura 31 - Composição química da amostra P3	49
Figura 32 - Composição química da amostra P4	49
Figura 33 - Composição química da amostra P5 (1,5-2m)	49
Figura 34 - Composição química da amostra P5* (4,5 - 5m)	49
Figura 35 - Composição química da amostra P6	49
Figura 36 - Composição química da amostra P7	50
Figura 37 - Composição química da amostra P8	50
Figura 38 - Composição química da amostra P9	50
Figura 39 - Composição química da amostra P10.....	50
Figura 40 - Composição química da amostra P11.....	50
Figura 41 - Composição química da amostra P12.....	50
Figura 42 - Resultado obtido no ensaio de determinação do carbono orgânico total .	53
Figura 43 - Localização das amostras e respetivos valores de matéria orgânica obtida	54
Figura 44 - Resultado do ensaio de determinação dos hidrocarbonetos totais petrolíferos.....	55
Figura 45 - Localização das amostras e respetivos valores de TPH	56

Figura 46 - Valores de referência para contaminantes de hidrocarbonetos petrolíferos (fonte: APA).....	58
Figura 47 - Modelação do parâmetro humidade	61
Figura 48 - Modelação do parâmetro pH.....	62
Figura 49 - Modelação do parâmetro porosidade	63
Figura 50 - Modelação do parâmetro de carbono orgânico.....	64
Figura 51 - Modelação do parâmetro TPH	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação de partículas segundo a série ASTM Fonte: (Fernandes, 2016)	4
Tabela 2 - Frações separadas do crude, respetiva temperatura de ebulição, composição e resultado final adaptado de (McCain, 1990).	19
Tabela 3 - Resumo da amostragem das sondagens realizadas	29
Tabela 4 - Quantidade de material de cada amostra	31
Tabela 5 - Valores tabelados para hidrocarbonetos específicos.....	39
Tabela 6 - Resultados obtidos através da análise granulométrica	42

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

APA - Agência Portuguesa do Ambiente

ASTM - American Society for Testing Materials

BTEX - benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno

FRX - Fluorescência de Raios X

LNEC - Laboratório Nacional de Engenharia Civil

LNEG - Laboratório Nacional de Energia e Geologia

MDL - Limite Mínimo de Detecção

PAH - Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos

TOC - Total Organic Carbon (Carbono Orgânico Total)

TPH - Total Petroleum Hydrocarbon (Hidrocarboneto Petrolíferos Totais)

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

O principal objetivo da realização desta dissertação é elaborar o estudo e caracterização geoambiental de um solo localizado numa zona urbana da área metropolitana do Porto e que se destina à instalação de tanques subterrâneos para armazenamento de combustível. Para tal, é necessário definir o processo de caracterização de solos desde o plano de amostragem até ao processo de remediação, caso exista contaminação do solo.

O estudo das características de um solo é uma importante etapa quando se inicia o uso de um solo a nível industrial ou agrícola ou quando este é sujeito a intervenções. Havendo suspeitas de contaminação este estudo também deve ser realizado, por exemplo, no setor mineiro onde pode haver contaminação por metais pesados em zonas mineiras abandonadas.

O primeiro passo para iniciar o estudo de um solo é recolher a informação previamente existente do local para auxiliar a elaboração do plano de amostragem e assim adequar a distribuição de pontos de amostragem ao local e às suas características e respetivo número de pontos de amostragem. O processo e técnicas de amostragem são elaborados por técnicos especializados que irão adequar as técnicas ao solo e geologia do local.

Após a amostragem, o solo é submetido a vários ensaios laboratoriais que irão permitir conhecer as suas características e heterogeneidade. Nesta dissertação foi realizada a caracterização físico-química do solo, analisando mais precisamente o seu teor de humidade, pH, porosidade, análise granulométrica, composição química de elementos, quantidade de matéria orgânica e de hidrocarbonetos totais petrolíferos.

Através destas análises é possível identificar o estado de contaminação do solo e decidir quanto à necessidade de estudos mais detalhados e de estudos de aptidão de técnicas de reabilitação.

Depois de conhecer as propriedades e a variabilidade de alguns parâmetros do solo é possível modelar o terreno tendo em conta as suas diferentes características e ainda fazer interpolação de dados e correlação de parâmetros.

A estrutura deste documento está dividida em seis capítulos de modo a melhorar os conhecimentos acerca das várias etapas que englobam o processo de caracterização de um solo.

- O primeiro capítulo refere-se à introdução onde são apresentados os objetivos deste trabalho e o modo como a sua estrutura está dividida.
- No segundo capítulo são apresentados os conhecimentos teóricos, dividido em três subcapítulos. O primeiro, é relativo à caracterização de solos, mais concretamente, como é realizada e quais os importantes parâmetros para a caracterização físico-química de solos. No segundo subcapítulo é apresentada a descrição da elaboração de um plano de amostragem de solos. O terceiro subcapítulo, refere-se à contaminação de solos, onde se encontra descrito o processo de transporte e destino de contaminantes, uma descrição acerca da contaminação por hidrocarbonetos petrolíferos e as suas consequências para a saúde humana e ambiental, e ainda os processos de reabilitação que podem ser aplicados em solos contaminados.
- O terceiro capítulo contempla o enquadramento geológico da área estudada, e apresenta a metodologia aplicada na recolha das amostras e nos ensaios de laboratório realizados.
- O quarto capítulo refere-se à apresentação, análise e interpretação dos resultados obtidos nos ensaios laboratoriais.
- No quinto capítulo faz-se a modelagem do terreno em estudo com recurso ao *Software Surfer*, e apresentam-se mapas de isolinhas para as propriedades do solo analisadas.
- O sexto capítulo refere-se às conclusões deste trabalho, tecendo considerações finais e perspetivando desenvolvimentos futuros.

CAPÍTULO II - ESTADO DA ARTE

2.1 CARACTERIZAÇÃO DO SOLO

O solo ou também designado por maciço terroso pode ser definido como o conjunto de partículas minerais que resultam da desintegração e decomposição química e física de rochas constituintes da crosta terrestre, podendo ou não conter matéria orgânica. As formações rochosas quando expostas à superfície da Terra ficam expostas aos agentes de meteorização (vento, água e gravidade) sendo gradualmente desintegradas em fragmentos sucessivamente menores formando assim um solo (Fernandes, 2016).

Dependendo da sua origem, os solos podem ser classificados como solos sedimentares ou solos residuais. Os primeiros são formados por acumulação, num dado local, de partículas minerais resultantes da decomposição e desintegração das rochas existentes noutra local, ou seja, foram transportadas pelo vento, água ou gravidade para o local de sedimentação. Dependendo das suas propriedades físicas, os solos sedimentares podem ser divididos em solos arenosos ou argilosos. Quanto aos solos residuais estes ocupam o lugar da rocha-mãe, ou seja, não sofrem transporte depois da desintegração e alteração da rocha existente (Fernandes, 2016).

Outro tipo de solos, denominado de solos de aterro, são de formação artificial, isto é, são solos transportados pelo homem para o local de obra e posteriormente compactados de modo a obterem propriedades adequadas ao seu objetivo (Fernandes, 2016).

O solo é constituído por três fases ou componentes, sendo estas, a fase sólida constituída pelas partículas que compõem o esqueleto sólido do solo, a fase líquida constituída pela água presente nos interstícios das partículas (poros) do solo e ainda a fase gasosa onde se considera o ar presente na fração dos poros não preenchida por água (Fernandes, 2016).

Para que seja possível fazer a caracterização físico-química de um solo, são realizados alguns ensaios laboratoriais que irão permitir ter um conhecimento mais aprofundado das diversas características. Alguns desses ensaios são a composição granulométrica, a determinação da percentagem de porosidade do solo e teor de humidade, a determinação do pH do solo, e a deteção da presença de matéria orgânica e de contaminantes, dentro destes podem ser detetados metais pesados ou hidrocarbonetos petrolíferos.

A distribuição granulométrica, determina a textura do solo, e pode ser amplamente diversificada, na medida em que é uma característica variável de solo par solo. Esta influencia algumas propriedades do solo como a capacidade do solo reter água ou elementos químicos, e a sua permeabilidade e porosidade, uma vez que estas característica dependem do arranjo das partículas e do vazio entre elas (Shahidian, et al., 2017).

A composição granulométrica do solo é definida como a distribuição percentual do peso das partículas do solo, de acordo com as suas dimensões. O método mais convencional para definir a granulometria de um solo é a peneiração, utilizando a série de peneiros ASTM de malha quadrada. Quando se está perante um solo cujas dimensões das partículas são menores, pode ser utilizado o método de sedimentação ou o granulómetro laser (Fernandes, 2016).

O resultado destas análises é apresentado através da curva granulométrica que classifica as dimensões dos grãos pela seguinte ordem decrescente: cascalho (grosso, médio e fino), areia (grossa, média e fina), silte (grosso, médio e fino) e argila. O método de peneiração apenas classifica o cascalho e a areia uma vez que a malha do peneiro nº200 correspondente a 0,075 mm que praticamente coincide com a separação entre a areia e silte. Através da Tabela 1 é possível identificar a dimensão limite de separação dos grãos de acordo com a classificação ASTM (Fernandes, 2016). Segundo a norma EN ISO 17892-4: 2016, a utilização do peneiro com abertura 0,075 mm é alterado para o peneiro cuja malha terá uma abertura de 0,063 mm. (Martins, 2018)

Tabela 1 - Classificação de partículas segundo a série ASTM Fonte: (Fernandes, 2016)

Classificação ASTM		Diâmetro das partículas (mm)
Cascalho	Grosso	60 a 20
	Médio	20 a 5
	Fino	6 a 2
Areia	Grossa	2 a 0,6
	Média	0,6 a 0,2
	Fina	0,2 a 0,06
Silte	Grosso	0,06 a 0,02
	Médio	0,02 a 0,006
	Fino	0,006 a 0,002
Argila		< 0,002

Com o objetivo de facilitar a designação dos solos após a sua classificação granulométrica, é utilizado um diagrama denominado triângulo de Feret, representado na Figura 1, que classifica o solo de acordo com a sua percentagem de areia, silte e argila, fazendo-o representar-se como um ponto no triângulo (Fernandes, 2016).

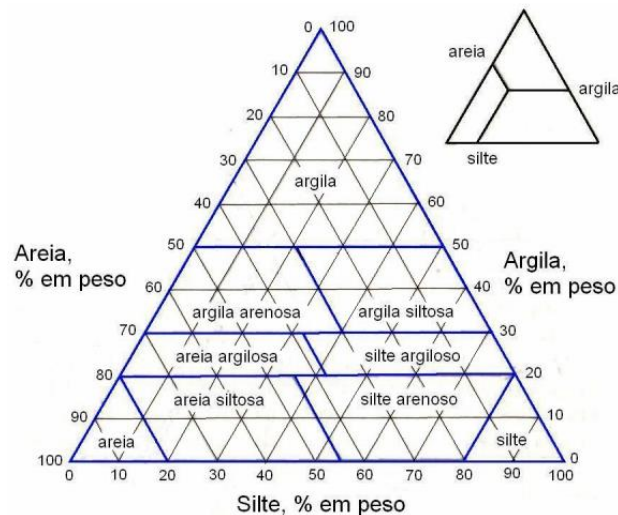


Figura 1 - Triângulo de Feret

Relativamente aos solos cuja maior percentagem é areia, estes possuem uma baixa capacidade de retenção de água, logo são mais permeáveis e drenam mais facilmente. Quanto aos solos com maior percentagem de silte e argila, tendo uma maior capacidade de reter a água, têm uma permeabilidade baixa e são solos mais coesos, com uma velocidade de infiltração baixa.

O parâmetro teor de humidade representa a quantidade de água no solo, definido pela humidade volumétrica que representa o volume de água existente por unidade de volume de solo, quantificando assim a fase líquida do solo. Esta propriedade varia entre o valor mínimo, isto é, o teor de humidade residual, e o seu valor máximo definido quando o solo se encontra saturado. (Shahidian, et al., 2017)

A porosidade é um fator determinado pela textura e estrutura do solo, definido pelo volume de poros em relação ao volume total do solo. Esta propriedade é um bom indicador da qualidade do solo uma vez que influencia a capacidade de filtração, arejamento e transferência de calor (Shahidian, et al., 2017). Através desta propriedade é possível caracterizar o movimento e retenção de água, ar e solutos no solo (Teixeira, et al., 2017).

A importância da determinação do pH em água num solo tem como objetivo determinar a acidez ou alcalinidade do solo. Esta propriedade varia numa escala de 0 a 14, sendo até ao valor 6,5 considerado um solo ácido, entre 6,6 e 7,5 o pH é neutro, e de 7,6 até 14 o solo é considerado de pH básico. (Jones, 2001)

A matéria orgânica é proveniente de restos de animais e vegetais, em diferentes estados de decomposição, por consequência de atividade bacteriana, e também composta por produtos excretados e sintetizados por seres vivos. Este composto serve de alimento às plantas no solo. A quantidade de matéria orgânica existente no solo é determinada pela quantidade de carbono orgânico existente, e classifica-o como orgânico ou mineral. O solo mais comum, mineral, apresenta uma quantidade de matéria orgânica que varia entre 1 e 5%, e os solos classificados como orgânicos apresentam uma percentagem de 20 a 30% de matéria orgânica. Esta propriedade está presente fundamentalmente na camada mais superficial do solo (Fang, 1997), (Costa J. B., 1999), (Jones, 2001), (Bernardo, 2012). É ainda possível relacionar esta propriedade com a capacidade de sorção¹ de contaminantes do solo (Fiúza, 2016).

¹ Sorção é definida com o processo de passagem de um composto de uma fase para outra através de uma fronteira ou interface. (Fiúza, 2016)

2.2 PLANO DE AMOSTRAGEM

Para se iniciar o estudo de caracterização de um solo é necessário elaborar um plano de amostragem da área e definir a distribuição espacial das amostras quer em profundidade, quer em extensão do terreno em estudo.

Uma vez que a caracterização e estudo do local são necessários para garantir a segurança da utilização do solo, há análises que são necessárias realizar consoante o objetivo da amostragem. Assim, as análises necessárias para garantir a saúde e segurança e para realizar a caracterização do local são as seguintes: análises químicas a metais compostos, orgânicos voláteis, semi-voláteis e outros, e ainda a composição do material (USEPA, 1991). A qualidade dos dados recolhidos depende dos limites de deteção, da precisão, exatidão, representatividade, integralidade e comparabilidade dos dados de amostragem (CETESB, 2001).

O plano de amostragem é projetado tendo em conta o objetivo do trabalho, sendo neste caso a caracterização de um solo urbano. As informações recolhidas do solo devem ser confiáveis ao nível da representatividade, concentração e distribuição das diferentes substâncias naquele local.

Em Portugal, a Agência Portuguesa do Ambiente (APA) elaborou um guia técnico que define um Plano de amostragem e plano de monitorização para solos contaminados que tem como objetivo ser uma linha orientadora para o estudo das características físicas e químicas do solo. Assim, o plano de amostragem pretende identificar e quantificar contaminantes presentes no solo ou água e delimitar a sua distribuição quer em profundidade, quer em extensão de terreno.

Segundo o guia técnico da APA o plano de amostragem deve englobar os seguintes pontos:

- Meios a amostrar (solo e águas), de acordo com o modelo conceptual delineado;
- Programa analítico, com indicação dos contaminantes a analisar, ou outros considerados relevantes, com indicação do número CE e/ou do número CAS, selecionados com base na melhor informação disponível, designadamente a relativa à atividade desenvolvida, e identificação dos métodos analíticos, respetivas normas e limites de quantificação;
- Calendário de amostragem;
- Número de pontos de amostragem;

- Distribuição dos pontos de amostragem e justificação da malha de amostragem selecionada;
- Georreferenciação de cada ponto de amostragem;
- Planta, à escala adequada, com delimitação da área a avaliar e localização de cada ponto de amostragem;
- Número de amostras a recolher em cada ponto de amostragem;
- Profundidade prevista de recolha das amostras em cada ponto de amostragem;
- Tipo de amostras a recolher (simples ou compostas) e tamanho de cada amostra;
- Métodos adotados para a recolha das amostras;
- Embalagem, rotulagem, preservação e transporte das amostras;
- Sistema de controlo de qualidade;
- Indicação de eventuais ensaios realizados in situ e dos métodos e equipamentos utilizados;
- Entidade(s) selecionada(s) para a recolha das amostras;
- Laboratório(s) selecionado(s) para a realização do programa analítico (acreditado no caso das águas e preferencialmente acreditado no caso dos solos). (APA, 2019)

A distribuição dos pontos de amostragem definida no plano de amostragem, tem como objetivo garantir uma boa representação de dados da área em estudo e posteriormente esquematizar e fazer a distribuição do levantamento dos dados. Havendo uma avaliação prévia do local, é possível ter o conhecimento sobre a distribuição da contaminação da área e assim adaptar a escolha da malha de amostragem ao local em estudo (CETESB, 2001).

Tendo em conta o conhecimento prévio, são feitos diferentes esquemas de amostragem: esquemas com distribuição direcionada dos pontos de amostragem, esquema com distribuição aleatória, e esquema com distribuição sistemática. (CETESB, 2001) Nos esquemas de distribuição apresentados nas figuras 2, 3, 4 e 5, os pontos de cor preta representam os pontos de amostragem, e as áreas coloridas a verde e amarelo, representam pontos de interesse a analisar no local de amostragem.

O primeiro, esquema com distribuição direcionada dos pontos de amostragem é elaborado tendo em conta o conhecimento já existente do local, nomeadamente fontes e vias de disseminação existentes, observação de evidências de contaminação, ou pela aplicação de métodos de varrimento (screening) na área. Na Figura 2 é apresentado

um esquema deste tipo de distribuição. Apesar das vantagens do conhecimento prévio do terreno, alguns fatores podem falsificar os resultados da amostragem, tais como a amostragem ser realizada em pontos de fácil acesso, ou em locais em que o solo foi aparentemente removido (CETESB, 2001).

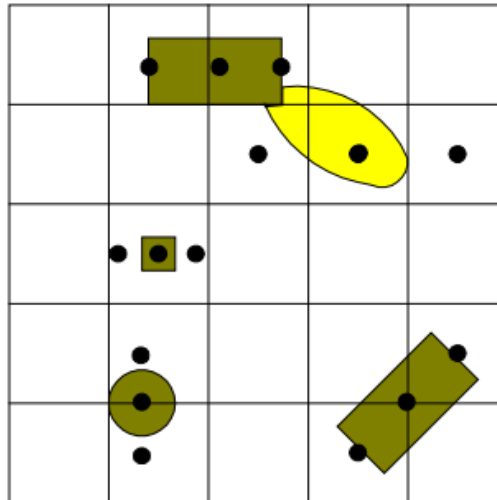


Figura 2 - Esquema de distribuição direcionada dos pontos de amostragem (Fonte: CETESB 2001)

O esquema de distribuição aleatória de amostragem pode ser simples ou estratificado. No caso do esquema simples, ilustrado na Figura 3, uma vez que torna a análise estatística mais simples, esta é uma das distribuições utilizadas mais comumente, apesar de ser mais dispendioso e mais complicada a sua justificação (USEPA, 1991). Não havendo muita informação prévia existente relativamente ao terreno em estudo, supõe-se que a distribuição das zonas contaminadas é irregular (CETESB, 2001).

A área em estudo é dividida segundo uma malha regular, distribuindo-se os pontos a amostrar de forma aleatória sobre a malha.

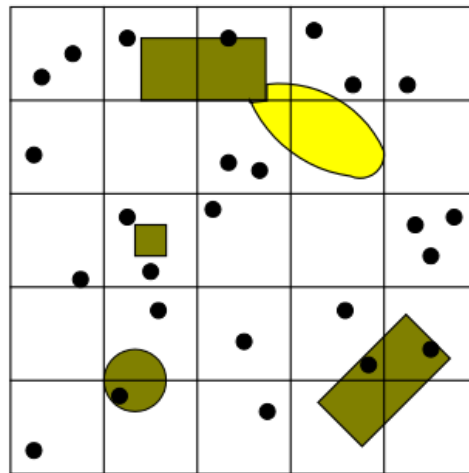


Figura 3 - Esquema de distribuição aleatória dos pontos de amostragem (Fonte: CETESB 2001)

No caso do esquema de distribuição aleatória estratificada, inicialmente é feita uma divisão regular da área, como se pode observar no exemplo da Figura 4, essa divisão é feita em malha quadrada. Posteriormente, os pontos de amostragem são distribuídos aleatoriamente em cada quadrado da malha. Assim, é assegurado que cada uma das subdivisões é amostrada (CETESB, 2001).

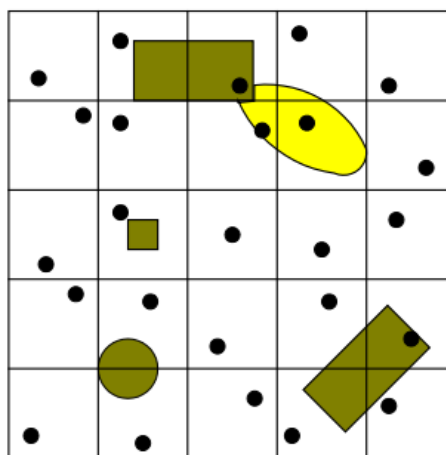


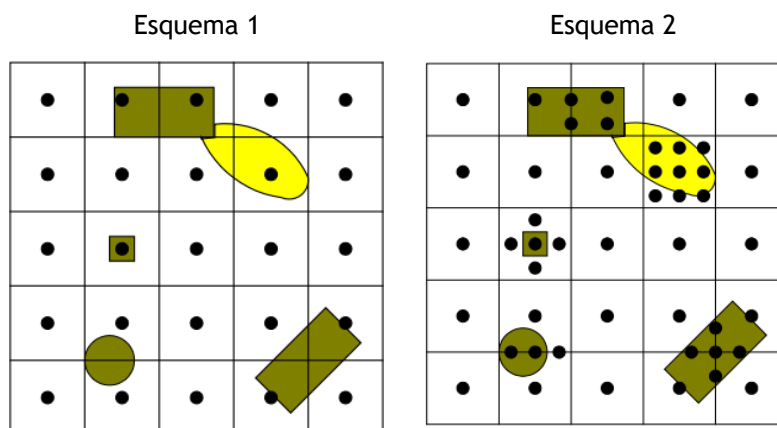
Figura 4 - Esquema de amostragem com distribuição aleatória estratificada (Fonte: CETESB 2001)

Por fim, o esquema com distribuição sistemática de amostragem é também inicialmente sujeito à subdivisão da área, por exemplo em malha quadrada como ilustrado no esquema 1 da Figura 5. Seguidamente em cada malha quadrada é colocado um ponto de amostragem no centro. As vantagens desta distribuição são o

conhecimento das propriedades do solo com bastante detalhe, e a facilidade de implementar in situ esta distribuição de pontos. No caso da distribuição de amostragem direcionada, representada no Esquema 2 da Figura 5, admite-se a possibilidade de adicionar ao esquema anterior o número de pontos necessários no caso de haver um conhecimento prévio da possibilidade de contaminação. Algumas desvantagens deste método estão relacionadas com a obstrução do local exato da distribuição, por exemplo, devido à presença de estradas, árvores, construções, entre outros. Também a ocorrência de aterros ou cortes no local pode dificultar a amostragem, assim, nestes casos, o ponto de amostragem é alocado o mais próximo possível do inicial, respeitando o direcionamento definido (CETESB, 2001) (USEPA, 1991).

Por outro lado, o esquema de distribuição triangular, representado no esquema 3 da Figura 5, poderá ser mais eficiente no sentido em que pode proporcionar uma distribuição espacial da amostragem mais segura, uma vez que terá mais pontos de amostragem do que as anteriores. Contudo poderá ser mais difícil de aplicar no local. (CETESB, 2001); (USEPA, 1991).

Por fim, no caso da distribuição dos pontos de amostragem em malha circular, representado no esquema 4 da Figura 5, a sua grande vantagem é o conhecimento mais aprofundado da distribuição da contaminação, tanto no foco da contaminação como nas imediações do foco, uma vez que o local de emissão da contaminação se encontra no centro da malha, podendo assim ser avaliado o valor da sua concentração máxima, e a forma da pluma de contaminação. Uma das desvantagens deste método é a diminuição do número de pontos de amostragem na periferia da malha (CETESB, 2001); (USEPA, 1991).



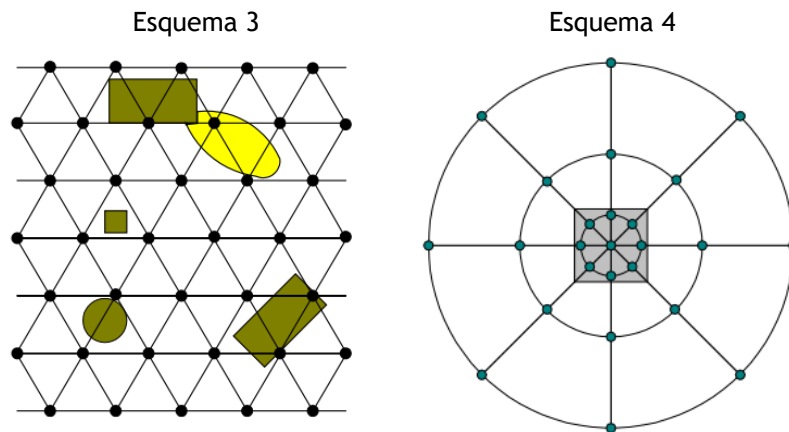


Figura 5 - Esquema com distribuição sistemática de amostragem

O número de pontos de amostragem depende da área a analisar, da qualidade da informação prévia existente, da hipótese de distribuição de contaminação e ainda do grau de confiança pretendido. O número de pontos de amostragem é definido pela probabilidade de deteção de focos esféricos de substâncias poluentes tendo em conta a forma e espaçamento da malha de amostragem (CETESB, 2001).

A profundidade de amostragem do solo é um importante fator num plano de amostragem uma vez que vai permitir o estudo do solo e da possível distribuição de contaminação no sentido vertical. Este fator é influenciado pela natureza da contaminação, pelo tipo de solo e ainda pelas condições do local e da sua utilização atual e no passado (CETESB, 2001); (USEPA, 1996).

O tamanho de amostra necessária, isto é, o volume de amostra recolhido deve ser representativo do local, favorecendo a homogeneidade das amostras e deve apresentar um quantidade suficiente para a realização dos ensaios laboratoriais necessários. Geralmente são recolhidos aproximadamente 2 kg de amostra de solo uma vez que são considerados pelo menos 0,5 kg para fazer a caracterização química de um solo fino. É também importante considerar a criação de um banco de amostras e de material de referência (CETESB, 2001).

Num plano de amostragem podem ser utilizados para o estudo do local métodos de prospeção geofísica e para a recolha das amostras métodos diretos. Os métodos de prospeção geofísica são métodos geofísicos, por exemplo elétricos, eletromagnéticos, sísmicos, gravimétricos, entre outros, que operam de um modo não invasivo, apresentando um baixo custo e rápidos resultados do que poderá ser detetado em profundidade, permitindo a cobertura de extensas áreas de terreno (Costa, Brito, Vendas, Lopes, & Caramelo, 2015); (Costa C. N., 2007).

Os equipamentos utilizados no método de prospeção geofísica podem divergir conforme o objetivo da prospeção. Assim, para deteção de estruturas enterradas, é utilizado o equipamento geo-radar, para identificação da extensão de plumas de contaminação pode ser utilizado o método de resistividade elétrica, e para identificação da extensão de plumas de contaminação em meio saturado pode ser utilizada a prospeção eletromagnética (Costa, Brito, Vendas, Lopes, & Caramelo, 2015); (Costa C. N., 2007).

Relativamente aos métodos diretos, estes que permitem fazer a recolha das amostras pretendidas para realizar ensaios de caracterização geotécnica e determinar analiticamente os contaminantes presentes, apresentam ainda um custo mais elevado, e apenas representam informação de um dado ponto do terreno. Na área geoambiental são commumente utilizados poços, valas ou trincheiras e sondagens (Costa, Brito, Vendas, Lopes, & Caramelo, 2015).

Os poços e valas (trincheiras), representado na Figura 6, são aplicados em terrenos não saturados e quando a amostra a recolher se encontra pouco profunda, isto é, até 4 metros de profundidade, permitindo assim a visualização das camadas de solo e a recolha manual das amostras (Costa, Brito, Vendas, Lopes, & Caramelo, 2015); (Costa C. N., 2007).



Figura 6 - Exemplo da recolha de amostras em poço (Costa, Brito, Vendas, Lopes, & Caramelo, 2015)

Relativamente às sondagens mecânicas aplicadas em terrenos saturados ou para profundidades superiores a 4 metros, podem ser utilizados diferentes equipamentos, entre eles, trados ligeiros, trados ocos, sondagens à percussão, rotoperussão e sondagens à rotação (Costa, Brito, Vendas, Lopes, & Caramelo, 2015).

Os trados ligeiros manuais (Figura 7) permitem recolher amostras a diferentes profundidades, desde que o solo tenha sido remexido uma vez que a sua utilização em solos duros não é recomendável (Costa, Brito, Vendas, Lopes, & Caramelo, 2015).



Figura 7 - Exemplo da recolha de amostras com trados ligeiros (Costa, Brito, Vendas, Lopes, & Caramelo, 2015)

Os trados de cravação dinâmica, apresentado na Figura 8, também denominados como amostradores de cravação dinâmica são utilizados para recolher amostras a diferentes profundidades, permitindo a recolha em solos intactos e possibilitando assim a avaliação da compacidade do solo e observação das suas camadas. Esta equipamento normalmente é utilizado em solo fino (Costa, Brito, Vendas, Lopes, & Caramelo, 2015).



Figura 8 - Exemplo de recolha de amostras com trados de cravação dinâmica (Costa, Brito, Vendas, Lopes, & Caramelo, 2015)

As sondagens por perfuração permitem atingir profundidades mais elevadas, e aplicar diferentes amostradores conforme o tipo de solo e contaminantes presentes, e possibilitam ainda a recolha de amostras remexidas ou intactas (Costa, Brito, Vendas, Lopes, & Caramelo, 2015).

As sondagens com trado oco (Figura 9) são equipamentos de perfuração rápida e contínua e são utilizados em terrenos coerentes brandos como a argila ou lodo compacto, não sendo utilizados em terrenos duros (Costa, Brito, Vendas, Lopes, & Caramelo, 2015).



Figura 9 - Exemplo de recolha de amostras com trado oco (Costa, Brito, Vendas, Lopes, & Caramelo, 2015)

As sondagens à percursão funcionam de maneira a que o solo seja remexido, fazendo alterar algumas características como a granulometria. Relativamente às sondagens à rotação estas apenas são realizadas quando há afloramento de rocha ou quando não é necessário recolher amostras de solo para uma análise pormenorizada (Costa, Brito, Vendas, Lopes, & Caramelo, 2015).

Os métodos diretos de recolha de amostras permitem a instalação de amostradores para a recolha de amostras de solo, através do método de cravação direta (Direct Push Sampler) com liner que permite minimizar o contacto da amostra com o ar. A cravação pode ser feita por martelo SPT, martelo hidráulico, penetrómetro estático ou por vibração (Costa C. N., 2007).

Ainda de referir a importância da segurança e saúde durante a realização desta atividade, uma vez que em áreas contaminadas pode haver exposição a agentes patogénicos que poderão afetar a saúde e segurança da equipa de amostragem (CETESB, 2001).

Todo este processo deve ser sujeito a um sistema de controlo de qualidade, e deve ser realizado por entidades creditadas. Os equipamentos devem estar devidamente calibrados e dentro das respetivas normas em vigor (CETESB, 2001).

2.3 CONTAMINAÇÃO DE SOLOS

Os elementos químicos inorgânicos presentes normalmente em maior quantidade no solo são a sílica, o alumínio e o ferro. Existem também outros elementos em menores quantidades denominados microelementos e ainda elementos traço. A ocorrência natural destes elementos nos solos é feita de forma insolúvel, não constituindo um perigo para o solo uma vez que são libertadas quantidades muito pequenas por erosão. Contudo, quando estes elementos estão presentes devido à ação de resíduos encontram-se de forma solúvel, provocando assim um perigo para o solo (Fiúza, 2016).

Os contaminantes podem ser classificados como orgânicos ou inorgânicos. Dentro dos inorgânicos apresentam-se os metais pesados, aniões inorgânicos e radioativos. No grupo dos contaminantes orgânicos estão presentes os voláteis (halogenados e não halogenados), semi-voláteis (halogenados e não halogenados), não voláteis, combustíveis, aromáticos, poli-aromáticos, explosivos e pesticidas (organo clorados e organo fosforados) (Fiúza, 2016).

A movimentação dos contaminantes nos solos pode se realizar de duas maneiras. Para os contaminantes solúveis em água, o seu transporte é feito pelo movimento da água, fenómeno denominado por advecção. A água movimenta-se através dos poros existentes no solo à qual é misturando esta solução de contaminante, este fenómeno é designado por dispersão. Assim, a propagação do contaminante é realizada em diversas direções diminuindo a sua concentração (Fiúza, 2016).

Alguns contaminantes movimentam-se pelo seu potencial químico quando existe um gradiente de concentração, sendo o transporte no sentido de altas para baixas concentrações, este fenómeno é denominado por difusão molecular (Fiúza, 2016).

Contudo, existem processos físicos, químicos e biológicos independentes que podem afetar positiva ou negativamente o transporte de contaminantes, como por exemplo a existência de fraturas, reações de oxidação-redução e ainda ingestão biológica (Fiúza, 2016).

Relativamente ao destino final dos contaminantes, este pode ser influenciado por 3 tipos de processos: retardação, atenuação e incremento de mobilidade. O primeiro é um processo que pretende impedir que o contaminante seja transportado, através da sua remoção ou imobilização a partir de um estado livre que poderá ser uma solução aquosa ou vapor. Este processo não provoca alterações no contaminante

e pode ser reversível, originando uma pluma de contaminação. O processo de atenuação reduz a massa de contaminante através de remoção irreversível ou transformação, podendo transferir o contaminante de uma fase para outra, por exemplo por volatilização do contaminante, ou ainda alterar a estrutura molecular do mesmo, por exemplo através de reações de oxidação-redução. Por fim, existem processos que permitem ao contaminante incrementar a sua mobilidade, por exemplo através da dissolução de substâncias orgânicas ou ainda da complexação de iões metálicos (Fiúza, 2016).

Segundo CETESB, “uma área contaminada por ser definida como uma área, local ou terreno onde há comprovadamente poluição ou contaminação, causada pela introdução de quaisquer substâncias ou resíduos que nela tenham sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados de forma planeada, acidental ou até mesmo natural.” A presença destes contaminantes altera as características naturais do terreno causando impactos negativos e riscos para a população, seres vivos, solo e águas (CETESB, 2001).

As fontes de contaminação podem ser classificadas em 6 categorias:

- Fontes projetadas para descarga de substâncias no subsolo;
- Fontes projetadas para armazenar, tratar e dispor substâncias no solo;
- Fontes projetadas para reter substâncias durante o seu transporte;
- Fontes utilizadas para descarregar substâncias como consequência de atividades planeadas;
- Fontes que funcionam como caminho preferencial para os contaminantes;
- Fontes naturais ou fenómenos naturais associados à atividade humana (CETESB, 2001).

Através da avaliação de risco ambiental de um solo, é determinada a sua perigosidade. A sua elaboração comporta a determinação dos hidrocarbonetos totais de petróleo que indica a existência de contaminação do solo por produtos petrolíferos, definindo a quantidade presente no solo (Weisman, 1998); (ATSDR, 1999); (USEPA, 2001).

O petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos formados por átomos de carbono (cerca de 85%) e hidrogénio (cerca de 12%) contendo também uma baixa quantidade de oxigénio, azoto e enxofre. Os hidrocarbonetos petrolíferos são classificados conforme a sua estrutura molecular em aromáticos, alcanos, alcenos e cicloalcanos. Os aromáticos são hidrocarbonetos de cadeia benzénica presentes na maioria dos tipos de petróleo, apresentando um elevado nível de toxicidade dentro dos hidrocarbonetos

de petróleo e um nível de biodegradação lenta. Os alcanos são hidrocarbonetos de cadeias normais e ramificadas e constituem a maior fração dos petróleos, com nível de toxicidade baixo e facilmente biodegradáveis. O grupo dos alcenos são hidrocarbonetos de cadeia aberta com uma ligação de átomos de carbono dupla, presentes em produtos refinados como a gasolina e em pequenas quantidades no petróleo. Por fim, os cicloalcanos são hidrocarbonetos de cadeia fechada e saturada, sendo a segunda maior fração dos petróleos (Kolesnikovas, Oliveira, & Duarte, 2009).

Os hidrocarbonetos de petróleo resultantes da refinação do petróleo que assenta em processos de separação que têm em conta os diferentes pesos, volatilidades e temperatura de ebulição dos hidrocarbonetos, resultando os produtos finais, entre eles, o gás de petróleo liquefeito, a gasolina, as naftas, o querosene, o gasóleo, os óleos lubrificantes, o asfalto, entre outros (USEPA, 2001).

No caso da gasolina, esta é representada por hidrocarbonetos aromáticos tais como o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, denominados por BTEX, característicos da faixa C₆ a C₈, que corresponde ao número de carbonos equivalentes (Kolesnikovas, Oliveira, & Duarte, 2009).

Uma vez que os hidrocarbonetos petrolíferos são compostos que não se distinguem facilmente, pois não apresentam uma composição química bem definida, os hidrocarbonetos de petróleo são distinguidos em frações, que se apresentam na Tabela 2.

Tabela 2 - Frações separadas do crude, respetiva temperatura de ebulição, composição e resultado final adaptado de (McCain, 1990).

Fração de Crude	Temperaturas de Ebulição (temperatura de fusão)	Número de Carbonos equivalentes	Usos
Gás residual Gás de Petróleo Liquefeito (GPL)	< 40 °C	C ₁ - C ₂ C ₅ - C ₆	Gás combustível Gás combustível engarrafado, solventes (uso doméstico e industrial)
Gasolina	40 a 175 °C	C ₅ - C ₁₀	Combustível para motores, solventes
Querosene	175 a 235 °C	C ₁₁ - C ₁₂	Combustíveis de aviação (jet fuel), iluminação

Gasóleo de baixa massa molecular	235 a 305 °C	C ₁₃ - C ₁₇	Gasóleo combustível de fornos
Gasóleo de alta massa molecular	305 a 400 °C	C ₁₈ - C ₂₅	Lubrificantes, óleos
Lubrificantes e ceras	400 a 510° °C (40 °C)	C ₂₆ - C ₃₈	Lubrificantes, óleos, ceras, vaselina, parafina
Resíduos	> 510 °C	> C ₃₈	Alcatrão, asfalto, material de coberturas e telhados, conservantes da madeira

A análise dos hidrocarbonetos totais de petróleo pode ser em alguns casos mais complexa uma vez que o produto de petróleo quando entra em contacto com o solo altera a sua composição rapidamente. Por exemplo, os componentes cuja temperatura de ebulição é mais baixa irão volatilizar, os componentes mais hidrossolúveis vão ser transportados para os lençóis freáticos e no caso de serem biodegradáveis podem afetar outras componentes. Assim, num curto espaço de tempo, é possível que a contaminação do solo tenha poucas características em comum com o produto que inicial foi depositado no solo (USEPA, 2001).

Através dos resultados da análise dos hidrocarbonetos totais de petróleo, é possível comparar com os valores de referência, apresentados no “Guia Técnico - Solos contaminados: Valores de referência para o solo” elaborado pela APA e assim avaliar se a concentração do contaminante em questão é superior ao valor de referência podendo assim causar risco para o ambiente e humanidade. Estes valores de referência são diferenciados conforme o uso do solo, sendo que no caso de uso para postos de armazenamento de combustível, o uso do solo será considerado industrial. Antes de analisar os valores de referência da APA, é importante lembrar que a localização no terreno é um fator relevante uma vez que, existem diversas tabelas no guia, cuja escolha é determinada conforme o fluxograma da Figura 10 (APA, 2019).

Nesta dissertação apenas se irá referir a Tabela B por ser a mais adequada ao contexto.

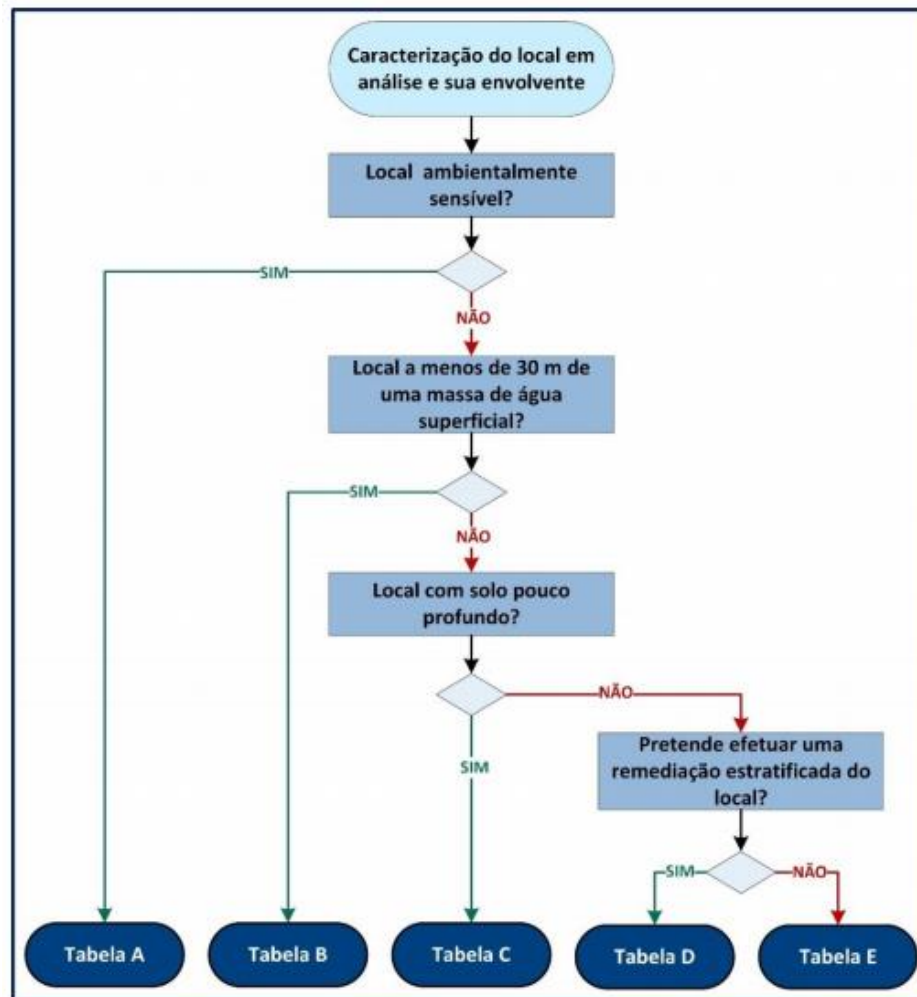


Figura 10 - Fluxograma para seleção da tabela de valores de referência adequada (Fonte: APA)

A contaminação de solos e sistemas de águas subterrâneas desencadeou uma resposta a nível nacional e internacional que engloba medidas de remediação de locais contaminados, bem como medidas de prevenção de contaminação por modo a diminuir o impacto que esta problemática pode causar, quer em termos ambientais quer em termos humanos (APETRO, 2016).

O processo de avaliação da qualidade e de remediação do solo pode ser definido nas seguintes etapas:

- 1- Avaliação preliminar;
- 2- Avaliação exploratória, onde está inserido o Plano de Amostragem e onde será determinada a presença de contaminantes no local e a respetiva concentração;
- 3- Avaliação detalhada, referente à avaliação quantitativa de risco (APETRO, 2016).

O processo de remediação de solos ou águas subterrâneas é definido como a ação implementada num dado local onde foi detetado risco para a saúde ambiental ou humana, com o objetivo de diminuir os valores de substâncias que possam causar um impacto negativo, para valores aceitáveis (APETRO, 2016).

Após e durante o processo de remediação, faz-se a monitorização onde é realizado um acompanhamento através de observação e medições da qualidade química do solo, por um período contínuo ou periódico, possibilitando assim a avaliação no tempo e no espaço do processo de remediação e da contaminação do local. Caso sejam detetados valores acima das concentrações permitidas durante o processo de monitorização, poderá ser necessária uma nova remediação do local (APETRO, 2016).

As técnicas de remediação de solos podem ser caracterizadas pelo seu modo operativo sendo ativas ou passivas e ainda segunda a sua aplicação podendo ser *in situ* ou *ex situ*, dependendo das condições do local, do contaminante e do espaço de tempo disponível para aplicar as técnicas de remediação. É possível diferenciar as técnicas de remediação conforme a sua aplicação em solos ou em águas subterrâneas (APETRO, 2016).

As técnicas de remediação de solos passivas são utilizadas para grandes volumes de contaminação, onde não há intervenção humana, e onde são usados mecanismos naturais. Por outro lado, as técnicas de remediação ativas são utilizadas quando o volume de solo ou água subterrânea a tratar é reduzido, recorrendo a métodos e infraestruturas necessárias, com a intervenção humana (APETRO, 2016).

A aplicação das técnicas de remediação *in situ*, tal como o nome indica, é realizado quando o tratamento da contaminação é feito no local sem ser necessária a remoção do solo. Por outro lado, quando necessário a aplicação das técnicas de remediação é realizada *ex situ*, procedendo-se ao tratamento do material contaminado numa unidade de tratamento, e a remoção do solo é feita através de escavação, e no caso das águas subterrâneas é feita a bombagem da água contaminada (APETRO, 2016).

Relativamente às técnicas de reabilitação de solos contaminados, no setor petrolífero é utilizado com maior frequência a remediação através de processos biológicos, denominada biorremediação.

Existem três tipos de processos biológicos utilizados para o tratamento de solos, sendo estes: tratamento aeróbio, tratamento anaeróbio e fitorremediação (APETRO, 2016).

O tratamento aeróbio é utilizado na presença de contaminações por hidrocarbonetos leves (<C₂₅) e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, podendo ser aplicados *in situ* ou *ex situ*. Através da utilização de bactérias aeróbias, a técnica utilizada mais comumente é *lanfarming*, que consiste em remexer o solo periodicamente para que haja contacto das bactérias com oxigénio e exposição às condições climatéricas, proporcionando assim uma degradação dos contaminantes. Consequentemente, a degradação de compostos voláteis torna-se mais rápida. Este processo pode ser realizado durante o decorrer da normal atividade, contudo pode ser demorado e a sua eficácia depende da presença de sais e metais pesados no solo. Para além disso é necessária uma área grande para este tratamento, podendo não ser aplicada quando este fator é limitante. É ainda possível controlar alguns fatores que poderão otimizar a velocidade deste tratamento, entre eles, o arejamento, adição de nutrientes no solo e ainda o controlo da humidade por adição de água no local. Existem vários tipos de equipamentos que podem ser utilizados para este tratamento, entre eles: escavadoras, poços, injeção de ar (bioventing), monitorização, nutrientes orgânicos e água. A durabilidade deste processo é de alguns meses (APETRO, 2016).

O tratamento anaeróbio é aplicado em hidrocarbonetos leves e médios, e pode também ser aplicado *in situ* ou *ex situ*. As bactérias utilizadas neste tratamento são anaeróbias, ou seja, não há exposição a oxigénio, o que implica que este processo seja mais demorado, podendo ainda dar origem a gases perigosos. Este tratamento é realizado recorrendo a monitorização, poços, nutrientes orgânicos e água. Pode ser realizado no decorrer normal da atividade, contudo é afetado na presença de sais e metais. Este processo apresenta uma durabilidade elevada (anos) (APETRO, 2016).

A fitorremediação pode ser utilizada na presença de hidrocarbonetos dissolvidos e metais, sendo apenas aplicada *in situ*. Este processo utiliza plantas como agente de purificação do solo, que devem tolerar o contaminante e ter raízes longas para a sua extração, contudo se a profundidade da contaminação for elevada, este processo pode não ser o mais indicado. Este processo apresenta uma durabilidade elevada, apesar de não remover completamente o contaminante, tornando apenas o solo utilizável (APETRO, 2016).

No global, os processos de remediação de solos podem ser categorizados e classificados da seguinte maneira:

- 1- Processos biológicos:
 - a. Tratamento aeróbio
 - b. Tratamento anaeróbio

c. Fitorremediação

2- Processos físico-químicos:

- a. Lavagem de solos
- b. Extração por vácuo - Soil Venting / Multiphase Extraction
- c. Neutralização
- d. Oxidação-redução

3- Processos térmicos:

- a. Dessorção térmica
- b. Incineração
- c. Pirólise

4- Outros processos:

- a. Fixação / Encapsulamento
- b. Escavação e deposição em aterros (APETRO, 2016).

A utilização das técnicas de reabilitação deverá ser escolhida e aplicada a cada caso específico após realizada a avaliação detalhada (APETRO, 2016).

Em Portugal não existindo legislação específica de avaliação e remediação de solo, é aconselhado pela Agência Portuguesa do Ambiente o recurso à legislação europeia, sendo a mais usual a legislação holandesa uma vez que é reconhecida e atualizada.

CAPÍTULO III - METODOLOGIA, MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 CARACTERIZAÇÃO GEOLÓGICA E GEOTÉCNICA DA REGIÃO

Para caracterizar geologicamente o local onde foram recolhidas as amostras analisadas, recorreu-se à carta geológica de Portugal mais concretamente à folha 9-C onde se encontra a região do Porto. Elaborada pelos Serviços Geológicos de Portugal, esta carta foi publicada em 1957 na escala 1:50000 (Figura 11) e incorpora ainda uma nota explicativa.

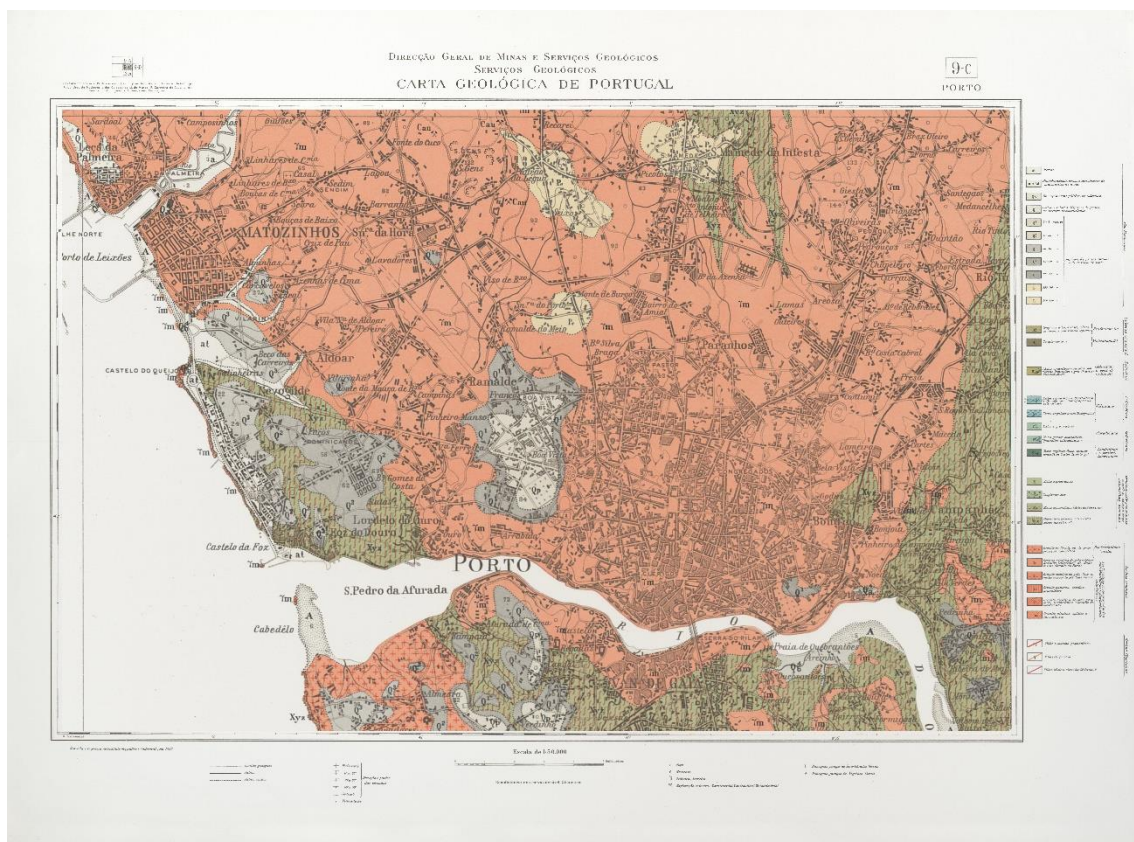


Figura 11 - Adaptação da Carta Geológica de Portugal - Folha 9C (fonte: LNEG)

A zona do Porto onde foram recolhidas as amostras está inserida na zona geológica γ_m , definida como granito alcalino, de grão médio a grosseiro, leucocrata, de duas micas (Granito do Porto), pós-complexo xisto-grauváquico ante Vestefaliano e provavelmente ante-silúrico, fazendo parte do grupo de rochas eruptivas.

A região do Porto está assente sobre um extenso complexo granítico, apresentado na Carta Geológica a cor-de-rosa, outrora intensamente explorado. Através destas

explorações este granito foi estudado e caracterizado como um granito alcalino com a presença dos minerais moscovite e turmalina.

No caso do granito do Porto, o quartzo presente forma plagas que envolvem os restantes minerais, e o feldspato maioritariamente presente é a albite existindo também ortose. A mica predominante é moscovite e alguma biotite, sendo este granito denominado de binário ou de duas micas. Como minerais acessórios, identifica-se ainda cristais de granada almandina e turmalina com inclusões de zircão rodeados de auréolas pleocróicas.

É ainda possível observar nódulos no seio do granito, também designados por “pipos” ou “pernas de gigante” causados por diferenciação magmática e com uma constituição mais biotítica.

Em algumas zonas existe ainda a presença de microclina e oligoclase.

Este granito metamorfozou profundamente as rochas existentes do complexo xisto-grauváquico, formando nas zonas de contacto aureolas migmatíticas dificultando a cartografia do granito nesta região.

Para completar a informação da região em estudo, cuja localização exata se omite por motivos de confidencialidade, foi feita a análise da Carta Militar de Portugal N°122, elaborada pelo Serviço Cartográfico do Exército à escala 1:25000, edição de 1981.

O local em estudo encontra-se a uma cota de aproximadamente 70 m acima do nível médio do mar, e é atravessada por uma curva de nível, o que significa que o terreno tem diferentes altitudes. Existem nas imediações alguns edifícios e estradas que implicaram a construção de aterros que são possíveis de identificar na carta militar em questão.

3.2 PLANO DE AMOSTRAGEM

O objetivo da elaboração do plano de amostragem neste estudo é caracterizar um solo a fim de saber a viabilidade de colocação de tanques subterrâneos de armazenamento de combustível.

As amostras de solo utilizadas para a elaboração deste trabalho foram recolhidas num parque asfaltado numa zona urbana cuja localização é confidencial por não ser autorizado pelo proprietário do terreno.

Neste caso, o esquema de distribuição da amostragem foi definido pela empresa requerente. Havendo já uma possível localização dos tanques subterrâneos de armazenamento de combustível foi feito o esquema com distribuição direcionada dos pontos de amostragem para que o estudo na área envolvente dos tanques fosse mais pormenorizado.

Neste caso, uma vez que irão ser colocados tanques de armazenamento de combustível em profundidade, era importante caracterizar o solo e a presença de contaminantes à profundidade a que os tanques irão ser colocados, assim, a profundidade máxima de amostragem foi 4,5 m.

Numa área aproximada de 1200 m² decorreram os trabalhos de realização de 12 sondagens sendo 11 destas sondagens a trado oco e uma sondagem com recurso a retroescavadora, todas com recolha de amostras de solo.

Na Figura 12 representa-se o terreno de geometria retangular com aproximadamente 58 m de comprimento por 21 m de largura, à escala 1:385 com a localização de cada ponto de amostragem representada a cor vermelha e a preto está delimitada a área do terreno.

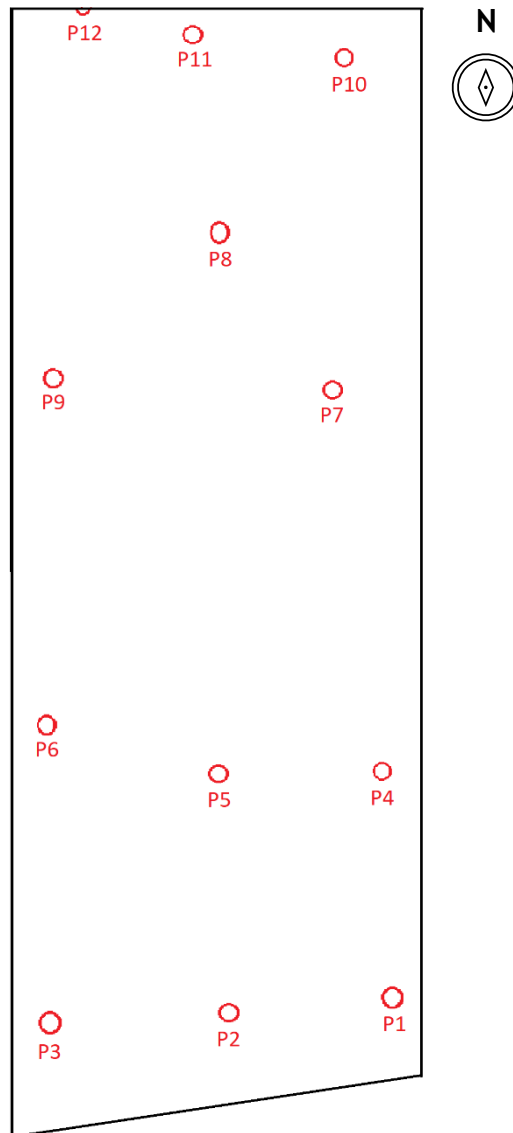


Figura 12 - Distribuição espacial dos pontos de amostragem

Onze das amostras foram recolhidas através de sondagem mecânica à rotação com trado oco que permite recolher o material através do trado helicoidal promovendo a subida do material desagregado desde o fundo até à superfície. Em algumas amostras havia uma maior dificuldade na recolha do material, tendo sido utilizado um amostrador por cravação.

O ponto P5 foi amostrado manualmente, à pá, tendo a recolha do material sido efetuada com recurso a retroescavadora.

Relativamente à profundidade e numero de amostras recolhidas, tal como é possível verificar na Tabela 3, nos locais de sondagem P2, P3, P4, P5 e P6 foram recolhidas 3 amostras à profundidade de 0 m - 0,5 m, 1,5 m - 2 m e 4,5 m - 5 m, tendo-

se considerado estes locais que necessitavam de uma análise mais detalhada e um maior controlo ambiental uma vez que eram as zonas que se encontram nas imediações do local de instalação dos depósitos de combustível.

Nos pontos P7, P8, P9, P10, P11 e P12 foram recolhidas 2 amostras de solo à profundidade de 0 m - 0,5 m e 1,5 m - 2 m.

No ponto P1 foram feitas 2 recolhas de amostras do solo à profundidade de 0 m - 0,5 m e 0,5 - 1 m pois não foi possível atingir uma maior profundidade de perfuração devido à presença de afloramento de rocha sã.

Tabela 3 - Resumo da amostragem das sondagens realizadas

Nº de sondagem	Profundidade das amostras (m)
P1	0,0 - 0,5
	0,5 - 1,0
P2	0,0 - 0,5
	1,5 - 2,0
	4,5 - 5,0
P3	0,0 - 0,5
	1,5 - 2,0
	4,5 - 5,0
P4	0,0 - 0,5
	1,5 - 2,0
	4,5 - 5,0
P5	0,0 - 0,5
	1,5 - 2,0
	4,5 - 5,0
P6	0,0 - 0,5
	1,5 - 2,0
	4,5 - 5,0
P7	0,0 - 0,5
	1,5 - 2,0
P8	0,0 - 0,5
	1,5 - 2,0
P9	0,0 - 0,5
	1,5 - 2,0

P10	0,0 - 0,5
	1,5 - 2,0
P11	0,0 - 0,5
	1,5 - 2,0
P12	0,0 - 0,5
	1,5 - 2,0

Após a amostragem, as amostras foram embaladas em sacos de plástico e devidamente identificados com indicação do ponto e do intervalo de profundidade de cada amostra. Posteriormente as amostras foram encaminhadas para o laboratório do Departamento de Engenharia de Minas da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Por razões que se prendem com as restrições à ocupação do laboratório foi decidido que das sondagens obtidas, apenas seriam utilizadas neste estudo as amostras à profundidade de 1,5 m - 2,0 m dos pontos P2 ao P12, a amostra P1 recolhida a 0,5 m - 1,0 m, e ainda nas localizações P2 e P5 as amostras recolhidas a maior profundidade, 4,5 m - 5,0 m. Estas localizações P2 e P5 foram os locais selecionados para uma análise mais pormenorizada uma vez que são mais próximos das zonas da localização destinada aos tanques de armazenamento de combustível.

3.3 TRABALHO EXPERIMENTAL

Os ensaios efetuados para a caracterização do solo foram a análise granulométrica, o teor de humidade, o pH, a porosidade, a composição química elementar por fluorescência de raios X, o carbono orgânico total e a concentração em hidrocarbonetos petrolíferos totais.

Antes de iniciar as análises laboratoriais das 14 amostras foram separados os lotes num compromisso entre a quantidade existente e a necessária para os ensaios de caracterização, como é possível verificar na Tabela 4.

Tabela 4 - Quantidade de material de cada amostra

Amostras	Profundidade (m)	Peso de cada lote (g)
P1	0,5 - 1	2000,00
P2	1,5 - 2	2000,00
P2	4,5 - 5	2000,00
P3	1,5 - 2	2000,00
P4	1,5 - 2	2000,00
P5	1,5 - 2	2000,00
P5	4,5 - 5	2000,00
P6	1,5 - 2	2000,00
P7	1,5 - 2	2000,00
P8	1,5 - 2	1287,00
P9	1,5 - 2	773,00
P10	1,5 - 2	1964,00
P11	1,5 - 2	1478,00
P12	1,5 - 2	1906,00

3.3.1 TEOR DE HUMIDADE NO SOLO

Para analisar o teor de humidade das 14 amostras foi utilizado o método de secagem em estufa.

Inicialmente foram pesadas 20 g de cada amostra, representadas na Figura 13 e colocadas na estufa a 105°C durante 24 horas ou até massa constante. Após a secagem, pesou-se novamente as amostras, e foi calculada a diferença entre a massa da amostra antes e após a secagem em estufa, ficando assim determinado o peso da água na amostra nas condições iniciais. Por fim, foi calculada a razão entre a massa da amostra com água e a massa do solo após a secagem, determinando assim o teor de humidade no solo, tal como descrito na equação 1.

$$\omega = \frac{W_w}{W_s} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Sendo ω (%) o teor de humidade, W_w (g) o peso da fase líquida, ou seja, a diferença entre o peso da amostra inicial e o peso do solo seco, e W_s (g) o peso da fase sólida, isto é, o peso do solo seco.



Figura 13 - Amostras preparadas para colocar na estufa

3.3.2 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

A análise granulométrica das amostras em estudo foi realizada com o objetivo de classificar os diferentes calibres das partículas de solo, entre argila, silte, areia e cascalho, através da curva granulométrica obtida através deste ensaio.

Para classificar as partículas de maior dimensão recorreu-se ao método de peneiração utilizando da série de peneiros ASTM as malhas 2,36 mm, 0,212 mm e 0,075 mm, no agitador mecânico da marca Retsch, modelo AS200 basic. Para as partículas de menor dimensão utilizou-se o granulómetro laser MS2000 Hydro G, da marca Malvern.

Para este ensaio foram pesadas cerca de 400 g de material de cada amostra que foram colocadas no crivo da malha menos apertada passando por todos os peneiros até ao peneiro com a malha mais apertada. Para auxiliar este processo, o material sofre movimentos de translação e rotação através do agitador que permanece ligado durante 15 minutos com uma amplitude de aproximadamente 20 mm/g.

Terminado este processo, as frações da amostra que ficaram retidas nas diferentes malhas são pesadas. Assim foi possível determinar a fração de solo com dimensão superior à da malha de cada peneiro.

Utilizando o material de calibre inferior a 0,075 mm foi possível fazer a análise granulométrica dos calibres menores recorrendo ao granulómetro laser, representado na Figura 14, que funciona em simultâneo com o software Mastersizer 2000.

Este aparelho funciona através da emissão de raios laser na amostra, contudo para se iniciar a sua utilização é necessário realizar um ciclo de lavagem para que não haja contaminação das amostras. Seguidamente, é colocada uma pequena porção da amostra no equipamento, até atingir o intervalo predefinido, e começa a circular a amostra no equipamento assim que é ativada a agitação e sucção.

Este aparelho mede o tamanho da partícula por difração de raios laser e faz a leitura da distribuição granulométrica da amostra (Malvern Instruments, 2007).

Os resultados obtidos são a média de 5 ciclos de leitura e são exportados sob a forma de relatório com as informações mais relevantes e o gráfico obtido da distribuição granulométrica.



Figura 14 - Granulómetro de raios laser MS2000 Hydro G da Malvern

3.3.3 pH

Para efetuar o ensaio de medição do pH das 14 amostras cujo objetivo é medir o teor de iões H_3O^+ livres por unidade de volume de solo, utilizou-se um eletrodo combinado da WTW, modelo inoLab pH level 1. A determinação do pH em água permite medir o nível de acidez ou alcalinidade de uma amostra de solo, cuja escala está definida no capítulo 2.1.

Primeiramente procedeu-se à calibração do eletrodo utilizando duas soluções padrão de pH 4,00 e pH 7,00.

Em cada ensaio foi colocado num gobelé 20 g de amostra juntamente com 20 ml de água destilada, proporção 1:1, colocado em agitação magnética durante 15 minutos a velocidade moderada para garantir a homogeneização da solução. Na Figura 15 é possível observar uma amostra nesta etapa do ensaio. De seguida a amostra repousou durante 20 minutos para evitar a acumulação de partículas suspensas, e por fim, introduziu-se o eletrodo combinado no sobrenadante para medir o pH de cada amostra e fez-se o registo.



Figura 15 - Aspeto da mistura da amostra de solo com água no agitador magnético no ensaio de determinação do pH

3.3.4 POROSIDADE

O ensaio de porosidade visa determinar o volume de vazio existente entre as partículas do solo. Esta propriedade está diretamente relacionada com o volume de solo passível de ser ocupado por água ou ar, permitindo o conhecimento do movimento e retenção de água, ar e soluto no solo.

Este procedimento iniciou-se com a colocação de uma amostra de solo num gobelé de 100 mL e foi registado a sua massa (Figura 16 - Pesagem da amostra no gobelé Figura 16). De seguida adicionou-se água destilada até a amostra de solo ficar saturada, para que todos os poros vazios fossem preenchidos com água (Figura 17). Fez-se o registo do volume de água adicionado. Por fim, pesou-se novamente o gobelé com o solo húmido e no final foi calculada a porosidade de cada amostra através da equação 2.

$$n = \frac{V_v}{V} \quad \text{Equação 2}$$

Sendo n a porosidade, expressa em percentagem, V_v o volume de vazios e V o volume total da amostra, expressos em litros.

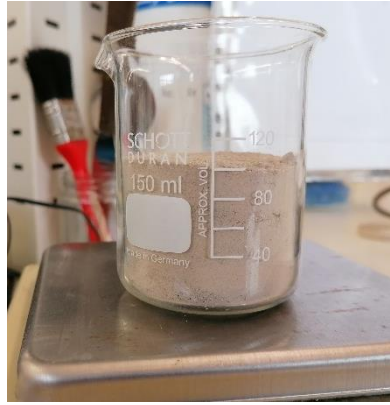


Figura 16 - Pesagem da amostra no gobelé

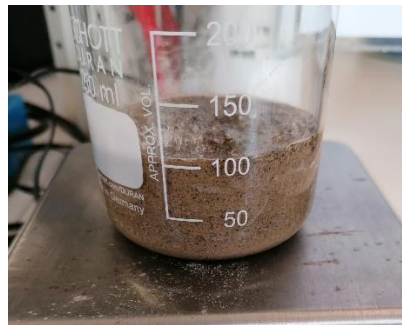


Figura 17 - Pesagem da amostra saturada

3.3.5 COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A determinação da composição química elementar do solo foi realizada através da utilização de um equipamento de fluorescência de Raios X da Oxford equipments, representado na Figura 18, que identifica concentrações desde 100% a níveis de sub-ppm (elementos traço).

Este teste requer pouca preparação da amostra, neste caso as amostras foram acondicionadas num saco de plástico e colocadas no compartimento de análise do equipamento.

Para fazer a leitura este aparelho emite radiação que eleva os átomos ao seu estado de excitação temporariamente e que reemitem de seguida essa mesma energia absorvida. Tendo em conta que cada elemento tem uma energia de intensidade única o equipamento analisa as energias recebidas e faz uma descrição quantitativa e qualitativa da concentração dos elementos químicos presentes na amostra.

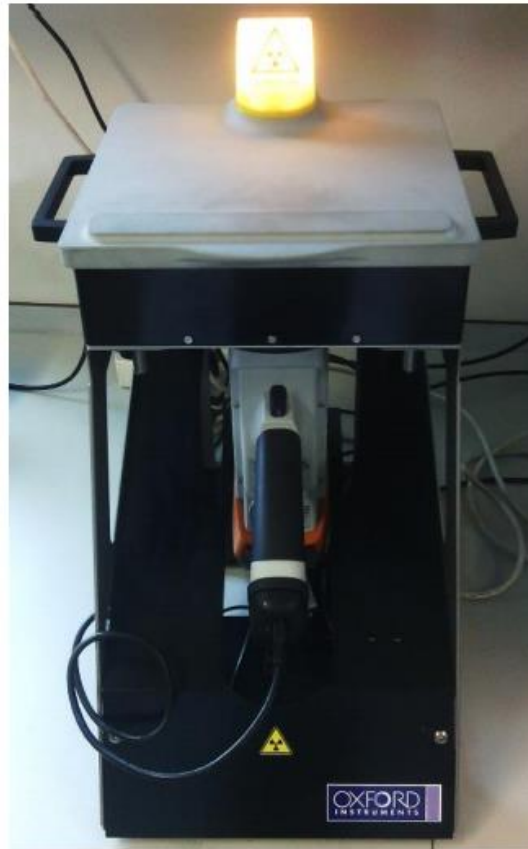


Figura 18 - Espectrofotômetro de Fluorescência de Raios X

3.3.6 CARBONO ORGÂNICO TOTAL (TOC)

O ensaio de carbono orgânico total tem como objetivo determinar a percentagem de matéria orgânica presente no solo, que é quantificada pela quantidade de carbono orgânico existente. Este parâmetro é um bom indicador da capacidade que o solo possui para adsorver contaminantes.

O método utilizado neste ensaio foi o método direto, também denominado por método de Walkley Black, em que o carbono inorgânico é removido da amostra por acidificação e de seguida o carbono orgânico é oxidado quimicamente através do agente oxidante dicromato de potássio. Para garantir a oxidação total da matéria orgânica, o agente oxidante é utilizado em excesso. Posteriormente, e uma vez que existe um excesso de oxidante, é adicionado por titulação um agente redutor à solução, o sulfato ferroso para assim determinar a quantidade de dicromato que foi utilizado na reação com o carbono.

Este processo inicia-se com a pesagem de 1 g de solo que é colocado num balão de Erlenmeyer. De seguida adiciona-se 5 mL de dicromato de potássio de concentração 0,167 mol/L e 10 mL de ácido sulfúrico concentrado (96%). Agita-se o balão durante 1 minuto e deixa-se repousar durante 30 minutos. Na Figura 19 encontram-se as amostras utilizadas. Posteriormente são adicionados à solução 15 mL de água destilada e 3 gotas do indicador ferroína. Para a titulação é utilizado sulfato ferroso de amónio de concentração 0,5 mol/L numa bureta de 10 mL ou 20 mL, sendo titulado até haver mudança de cor da amostra para castanho esverdeado.



Figura 19 - Preparação das amostras para o ensaio de TOC

3.3.7 HIDROCARBONETOS TOTAIS DE PETRÓLEO (TPH)

O ensaio de determinação de hidrocarbonetos totais de petróleo tem como objetivo determinar a presença de compostos derivados do petróleo nas amostras.

Este ensaio foi realizado com recurso a testes colorimétricos expeditos, designados RemediAid - Total Petroleum Hydrocarbon Test Kit. Este método combina reações de alquilação de Friedel-Crafts e colorimetria.

Inicialmente a amostra de solo é colocada em contacto com um agente secante, o sulfato de sódio anidro e posteriormente é adicionado diclorometano para extrair os hidrocarbonetos petrolíferos. Esta mistura é agitada e deixa-se a repousar para sedimentar. Num outro tubo que contém Florisil faz-se a decantação do sobrenadante que tem como objetivo reduzir as interferências. Seguidamente, a fase líquida é extraída e adicionado cloreto de alumínio que vai funcionar como catalisador da reação, fazendo com que surja cor na amostra, cuja intensidade dependerá da

concentração de hidrocarbonetos petrolíferos presentes na mesma. Passado algum tempo é medida a absorvância num colorímetro e posteriormente calculada a concentração de hidrocarbonetos total petrolíferos no solo através da equação 3:

$$\text{TPH} \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right) = \frac{[(A \times S) - I] \times V}{W} \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

- TPH é a concentração de hidrocarbonetos totais de petróleo, definido em mg de TPH por kg de solo;
- A é o valor da absorvância medida;
- S é o declive tabelado para hidrocarbonetos específicos representado em mg/L/A;
- I é o valor da interceção tabelada para hidrocarbonetos específicos e cuja unidade de medida é mg/L;
- V é o volume de diclorometano utilizado para a extração dos hidrocarbonetos, neste caso 20 mL;
- W é o peso da amostra utilizado neste ensaio (1 ou 5 g).

Os valores do declive e interceção tabelado, encontra-se na Tabela 5.

O método de calculo e respetivos valores tabelado são fornecidos pelo fabricante dos testes.

Tabela 5 - Valores tabelados para hidrocarbonetos específicos

Hidrocarbonetos	Declive	Interceção	MDL (mg/kg) no solo	Alcance (mg/kg) no solo
Gasolina sem chumbo	232	26,3	80	900
Diesel	165	20,6	60	560
Brent crude	155	18,7	40	520
BTEX	51	6,0	16	180
Gasolina com chumbo	195	20,3	80	700
PAH (mistura de 16 componentes)	16,5	1,8	6	52
Desconhecido	160	18,4	N/A	N/A

CAPÍTULO IV - RESULTADOS OBTIDOS E INTERPRETAÇÃO

4.1 RESULTADOS OBTIDOS

Neste capítulo são analisados os resultados obtidos nos ensaios laboratoriais realizados. Relativamente às amostras P2 e P5, uma vez que foram amostradas 2 profundidades diferentes no mesmo ponto de amostragem, o primeiro resultado indica a amostra mais próxima da superfície (P2 e P5) e as amostras P2* e P5* referem-se à profundidade 4,5 - 5 m.

4.1.1 TEOR DE HUMIDADE

No ensaio para determinar o teor de humidade das amostras obteve-se os resultados que foram tratados e apresentados na Figura 20 que indica a percentagem de humidade de cada uma das amostras.

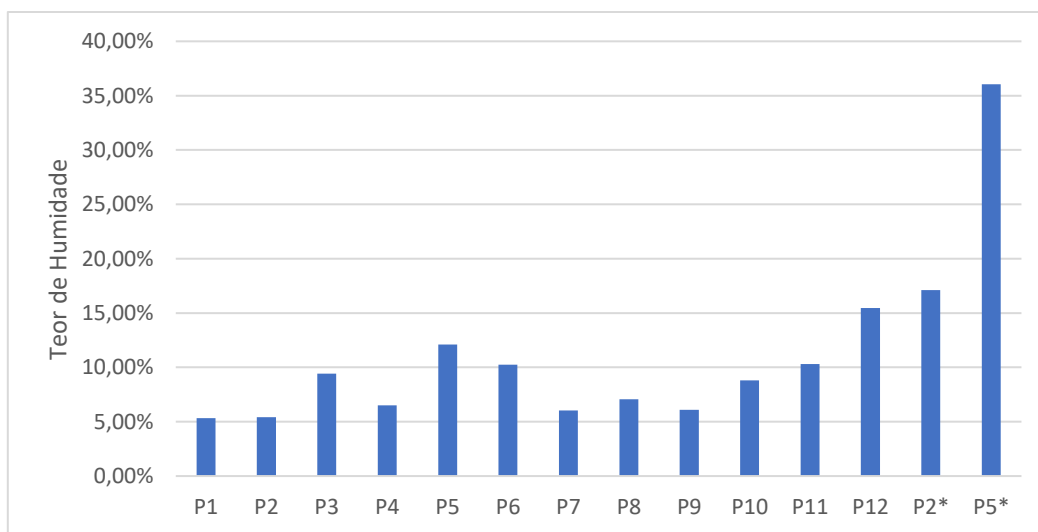


Figura 20 - Resultados obtidos no ensaio para determinar o teor de humidade

Através da análise do gráfico obtido observa-se-se que a amostra com o teor de humidade mais baixo de 5,32% é a amostra P1, sendo também esta a amostra recolhida mais próxima da superfície, a 0,5 - 1 m de profundidade, seguindo-se da amostra P2 (1,5 - 2 m).

A amostra que apresenta um valor mais elevado com 36,05% de humidade é a amostra P5* recolhida entre os 4,5 - 5 metros de profundidade.

É possível ainda observar através do gráfico que as amostras que se encontram a maior profundidade, nomeadamente P2* e P5* entre 4,5 - 5 m foram as que obtiveram os valores de humidade mais elevados.

Na Figura 21 representam-se de acordo com a localização as amostras e o seu respetivo teor de humidade correspondente.

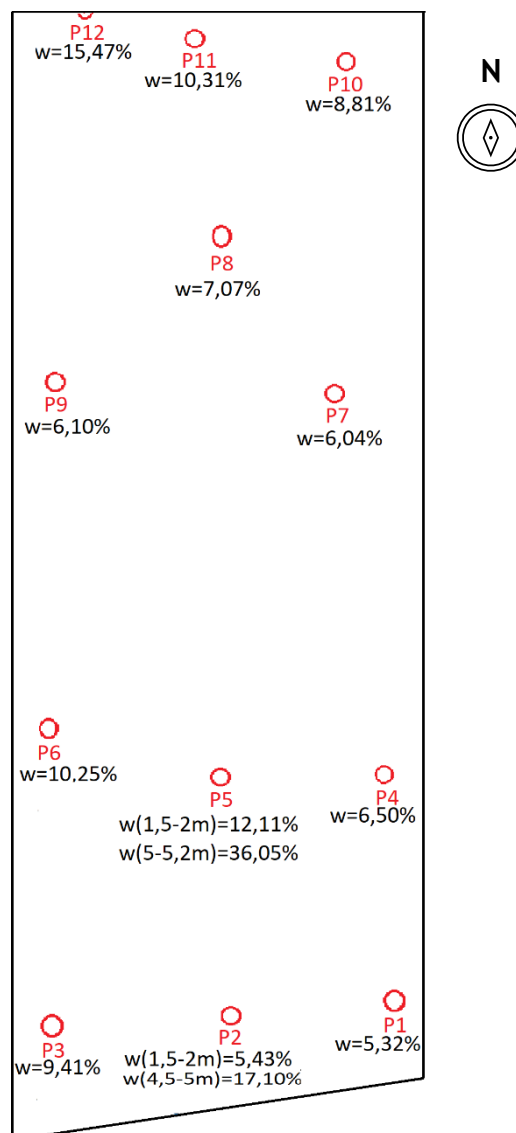


Figura 21 - Localização das amostras e respetivos teores de humidade

4.1.2 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Na análise granulométrica efetuada por peneiração foram utilizados três crivos de modo a classificar as partículas conforme as suas diferentes dimensões. Assim as partículas de calibre superior a 2,36 mm são consideradas cascalho, as partículas retidas no peneiro de 0,212 mm são areias médias a grossas e as partículas retidas no peneiro de 0,074 mm são areias finas. Todas as restantes partículas de dimensão inferior a 0,074 mm são siltes ou argilas. Dentro destas foi possível fazer a classificação através da análise granulométrica efetuada no granulómetro de raios laser.

Na Figura 22 é possível observar as amostras retidas nos peneiros, sendo da esquerda para a direita, o material retido no peneiro 2,36 mm, 0,212 mm, 0,074 mm e a base, ou seja, o material passado no peneiro 0,074 mm cujas partículas têm uma dimensão inferior a 0,074 mm.

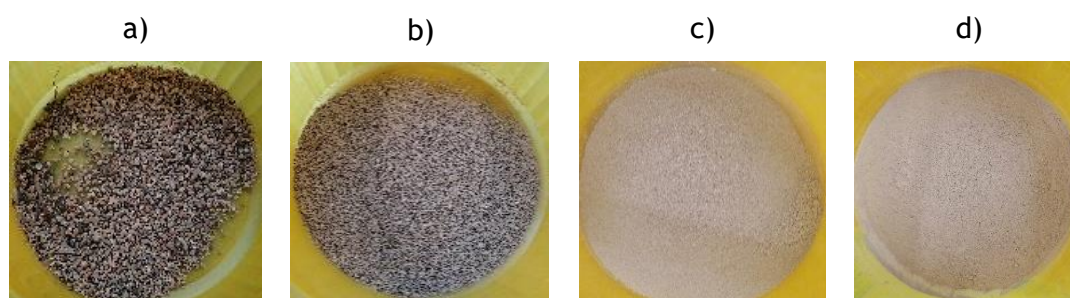


Figura 22 - Resultado das amostras retidas nos peneiros: a) 2,36 mm, b) 0,212 mm, c) 0,074 mm e d) < 0,074 mm

Tabela 6 - Resultados obtidos através da análise granulométrica

AMOSTRA	% AREIA	% SILTE	% ARGILA
P1	76,67%	21,87%	1,46%
P2 (1,5 - 2 m)	82,18%	16,73%	1,10%
P3	89,36%	10,14%	0,50%
P4	84,32%	15,00%	0,68%
P5 (1,5 - 2 m)	79,60%	19,59%	0,81%

P6	89,04%	10,41%	0,55%
P7	84,93%	14,38%	0,69%
P8	90,12%	9,40%	0,48%
P9	88,39%	10,98%	0,63%
P10	100%	0,00%	0,00%
P11	86,52%	13,48%	0,00%
P12	80,26%	18,59%	1,15%
P2* (4,5 - 5 m)	100%	0,00%	0,00%
P5* (4,5 - 5 m)	35,31%	60,76%	3,93%

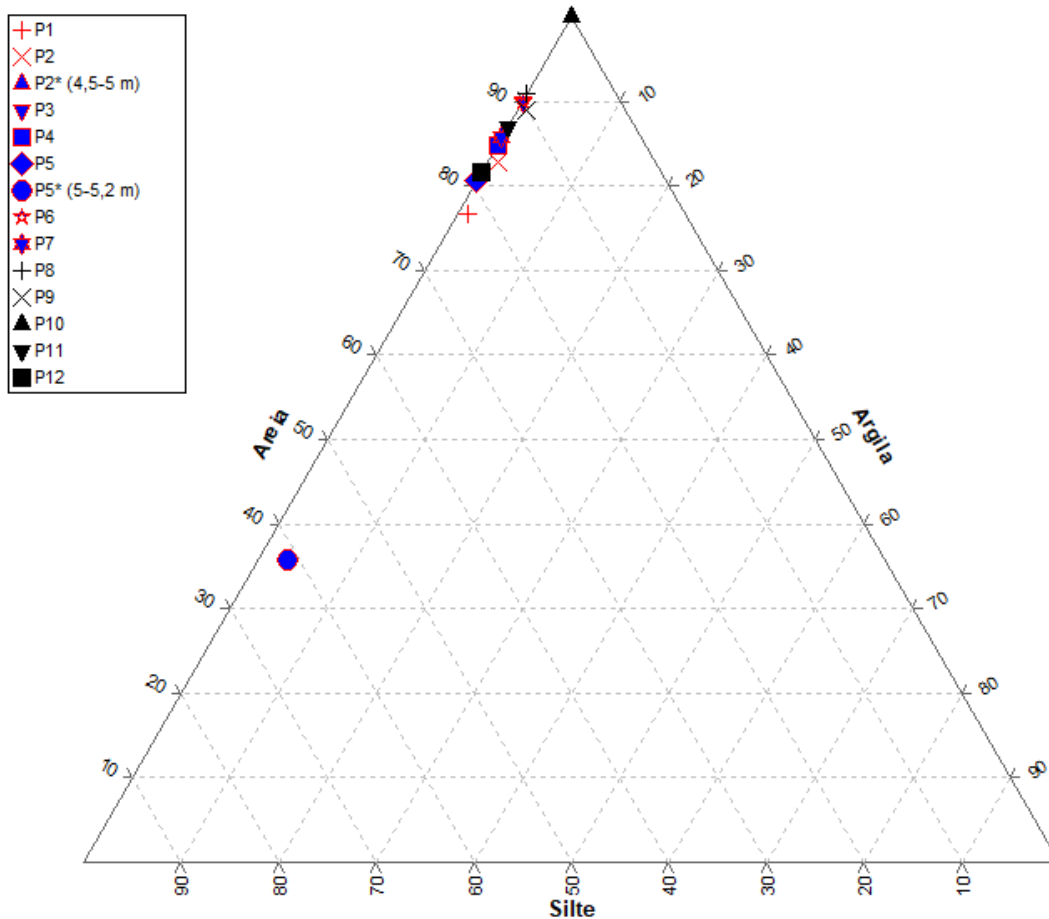


Figura 23 - Resultados da análise granulométrica apresentados no Triângulo de Feret

Os resultados da composição granulométrica, apresentados na Tabela 6, foram representados num triângulo de Feret, representado Figura 23 utilizando o *software Triplot*.

Para obter a percentagem de areia de cada amostra foram utilizados os dados obtidos com o método de peneiração somando os valores da quantidade de material retido no peneiro 0,074 mm e 0,212 mm, e para obter a percentagem de argila e silte utilizou-se os resultados obtidos pelo granulómetro de raios laser. A percentagem de argila engloba valores inferiores a 2 μm e para obter a percentagem de silte foram utilizados os valores entre 2 μm e 60 μm correspondente à faixa de material siltoso (Fernandes, 2016). O material retido no peneiro 2,36 mm é considerado cascalho pelo que não foi considerado na elaboração do triângulo de Feret.

Analisando os resultados obtidos, é possível verificar que a amostra recolhida a maior profundidade P5* de 4,5 - 5 m é a que apresenta maior percentagem de siltes e argilas, nomeadamente 60,76% e 3,93%. Ou seja, uma vez que a areia representa aproximadamente 35% do seu volume, este solo pode ser considerado silte arenoso, sendo possível observar na Figura 23 no Triângulo de Feret o quadrado azul representado.

As amostras P2* de profundidade 4 - 4,5 m e P10 através da análise do granulómetro laser não apresentam resultados conclusivos uma vez que apresentam uma percentagem de silte e argila de 0%. Contudo, na análise granulométrica por peneiração, a amostra P2* (4 - 4,5 m) apresenta uma percentagem de aproximadamente 35% de material passado no crivo 0,074 mm, ou seja, material siltoso e argiloso. Relativamente à amostra P10, a percentagem de material passado no peneiro 0,074 mm é aproximadamente 10% (silte e argila), sendo a sua maior fração areia. Sendo assim, seria necessário voltar a realizar estes ensaios para estas amostras.

As restantes amostras apresentam uma fração de areia que varia entre 75% a 90%, a fração de material argiloso entre os 0% e 1,5%, sendo a restante percentagem de material silte. De acordo com a classificação adotada na página 5, as amostras estudadas recaem todas na classe textural das areias.

4.1.3 pH

Os resultados da análise do pH do solo obtidos apresentam-se na Figura 24.

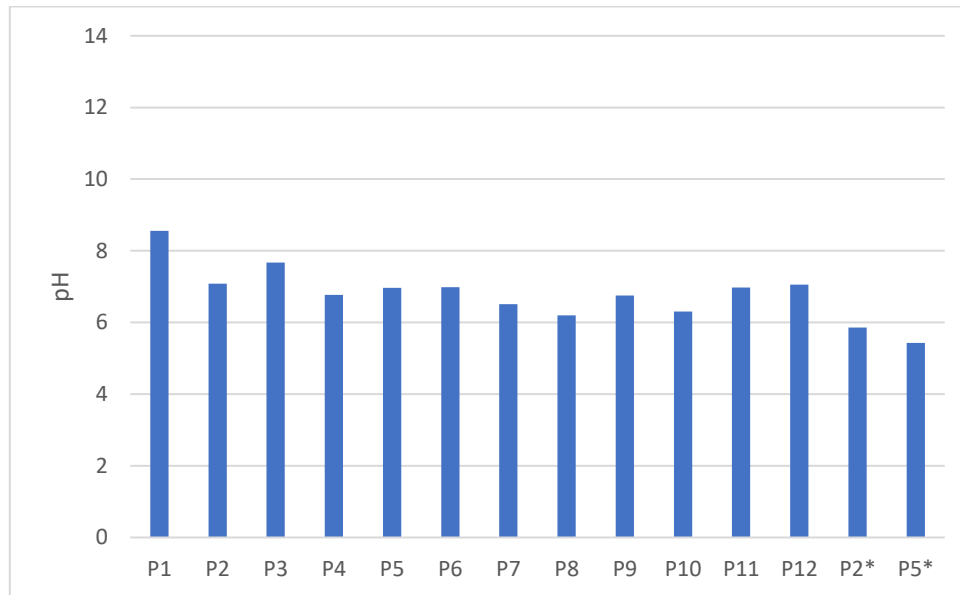


Figura 24 - Resultados obtidos no ensaio do pH

Os valores de pH das amostras recolhidas variam entre 5,426 e 8,561. O valor mais elevado corresponde à amostra P1 sendo esta a amostra recolhida mais próxima da superfície. Em oposição, os valores mais baixos registados correspondem às amostras recolhidas em maior profundidade, nomeadamente pH=5,426 na amostra P5* de 4,5 - 5 m de profundidade, e pH=5,860 na amostra P2* a 4,5 - 5 m de profundidade.

Nas restantes amostras, a variação do pH de 0,854 unidades não é significativa.

Sendo o valor de pH ácido inferior de 6,5 e alcalino superior de 7,5, as amostras 8, P10, P5* e P2* (4,5 - 5 m) são considerados solos ácidos, e as amostras P1 e P3 são solos com pH alcalino. As restantes amostras encontram-se na faixa de pH neutro.

Na Figura 25 representam-se de acordo com a localização as amostras e o seu respetivo valor de pH correspondente.

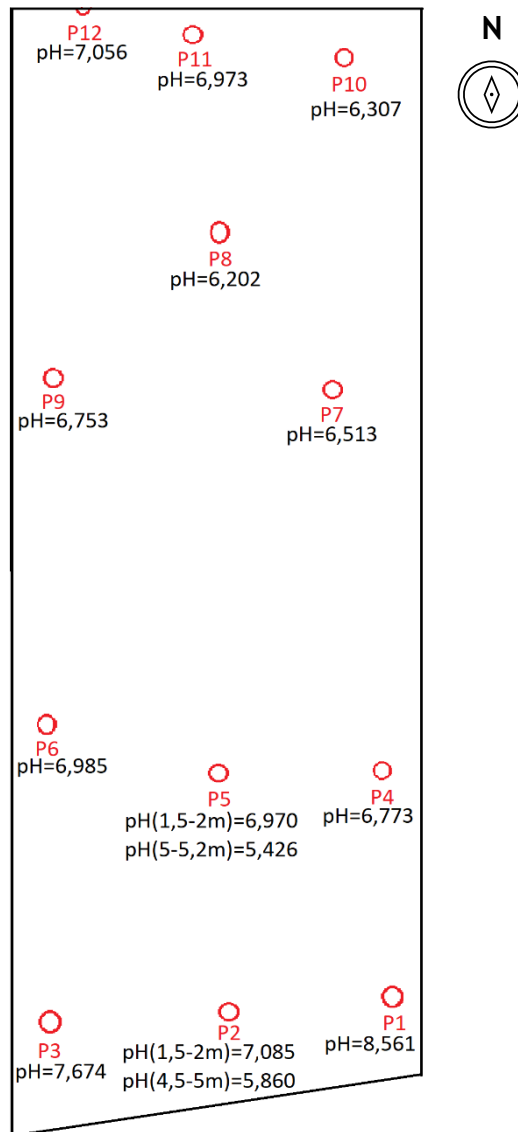


Figura 25 - Localização das amostras e respetivos valores de pH

4.1.4 POROSIDADE

Os resultados obtidos no ensaio que determina a porosidade das amostras estão representados na Figura 26.

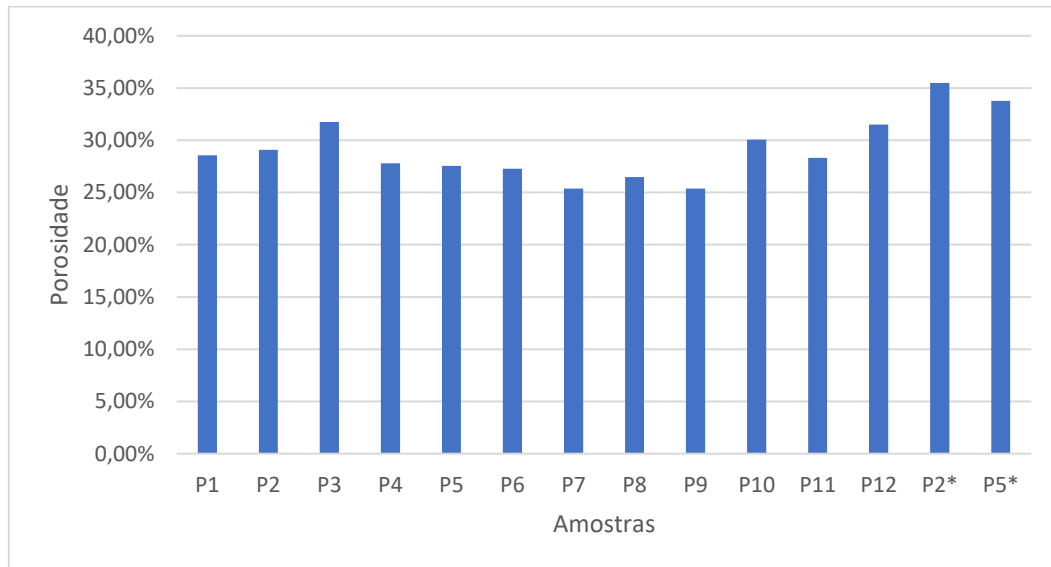


Figura 26 - Resultados obtidos no ensaio para determinação da porosidade do solo

Através da análise da Figura 26 pode-se afirmar que a porosidade das amostras analisadas varia entre 25% e 35%.

As amostras de solos recolhidas a maior profundidade foram as que se destacaram quando analisada a porosidade do solo. Estas amostras apresentam a porosidade mais elevada dentro das amostras analisadas, sendo os seus valores, nomeadamente, 35,48% de porosidade para a amostra P2* (4,5 - 5 m), e a amostra P5* (4,5 - 5 m) apresenta uma porosidade de 33,77%.

As amostras que apresentam os valores mais baixos de porosidade são a amostra P7 e P9 com uma percentagem de 25,37%, e a amostra P8 com 26,47%. As restantes amostras de solo têm uma porosidade de aproximadamente 30%.

Na Figura 27 é possível observar a localização das amostras recolhidas e o respetivo valor de porosidade correspondente.

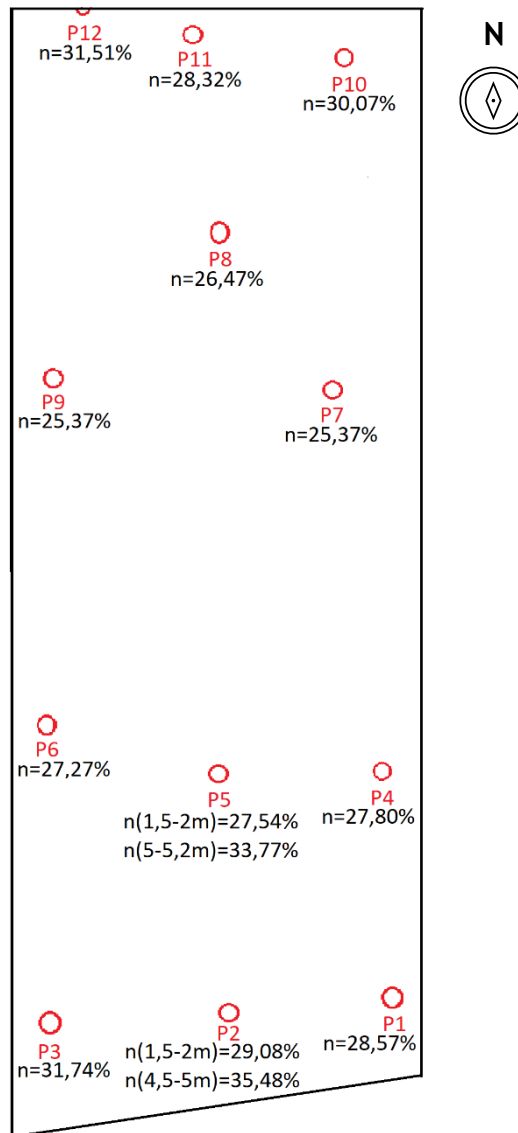


Figura 27 - Localização das amostras e respetivos valores de porosidade

4.1.5 COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

O ensaio realizado no espectrofotómetro de fluorescência de raios X analisa a presença e respetiva concentração de elementos químicos numa amostra. Através deste ensaio é possível obter a concentração de metais pesados contaminantes no solo. No anexo 1 encontra-se a tabela completa com todos os resultados obtidos neste ensaio.

Para uma análise mais detalhada foram elaborados gráficos de cada amostra com a respetiva concentração de elementos químicos. Os resultados obtidos são expressos em ppm ou mg/kg.

Nas imagens que se seguem estão presentes os elementos químicos detetados pelo equipamento em cada amostra.

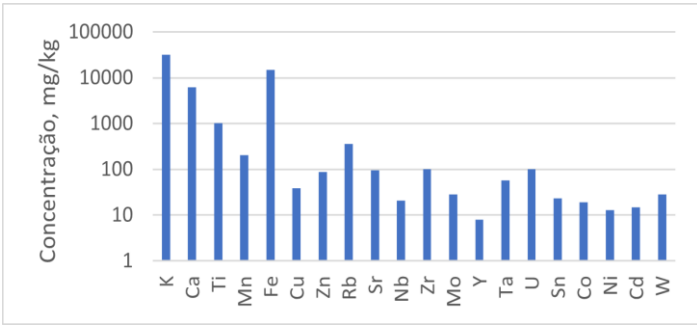


Figura 28 - Composição química da amostra P1

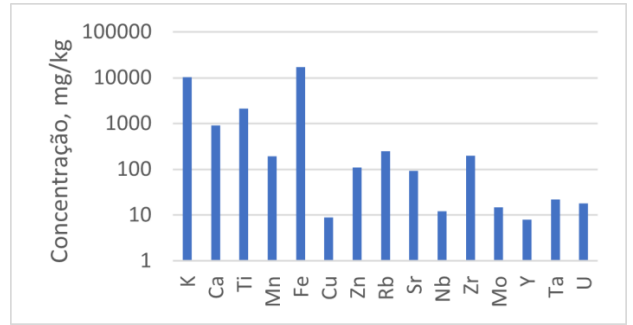


Figura 29 - Composição química da amostra P2 (1,5-2m)

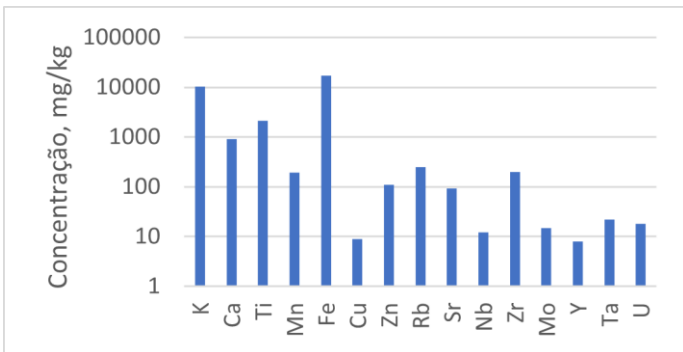


Figura 30 - Composição química da amostra P2* (4,5-5m)

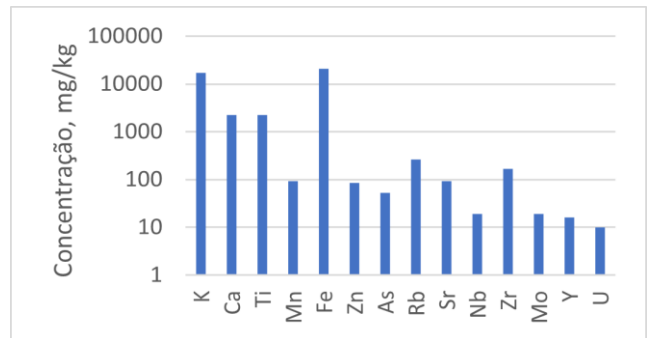


Figura 31 - Composição química da amostra P3

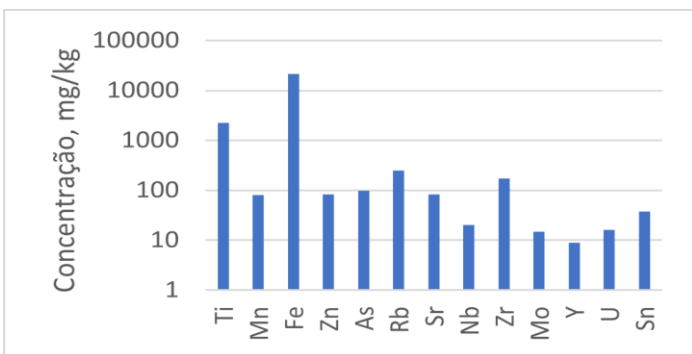


Figura 32 - Composição química da amostra P4

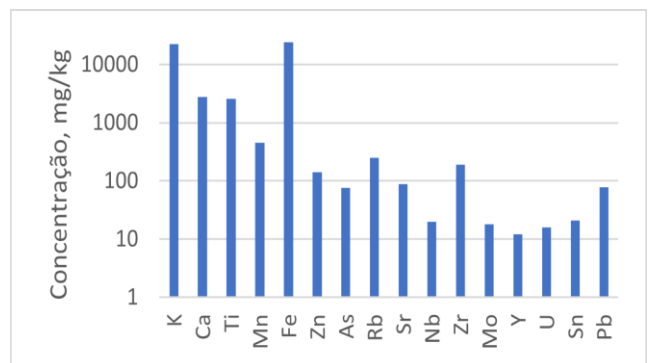


Figura 33 - Composição química da amostra P5 (1,5-2m)

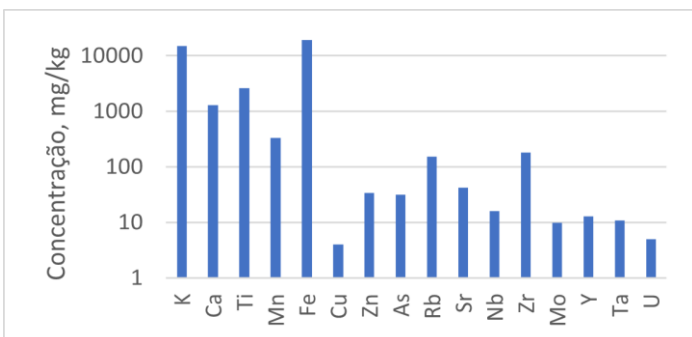


Figura 34 - Composição química da amostra P5* (4,5 - 5m)

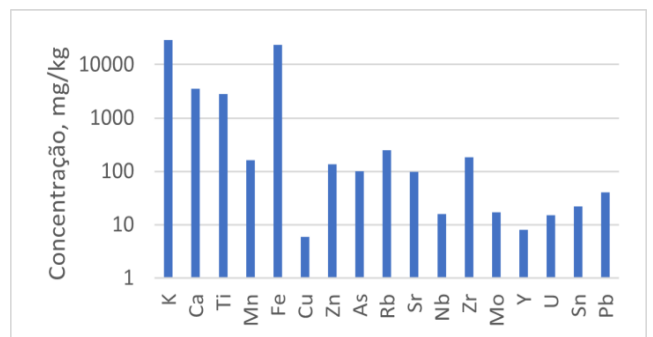


Figura 35 - Composição química da amostra P6

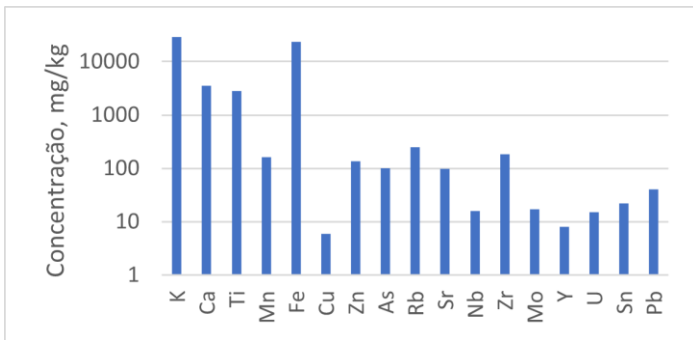


Figura 36 - Composição química da amostra P7

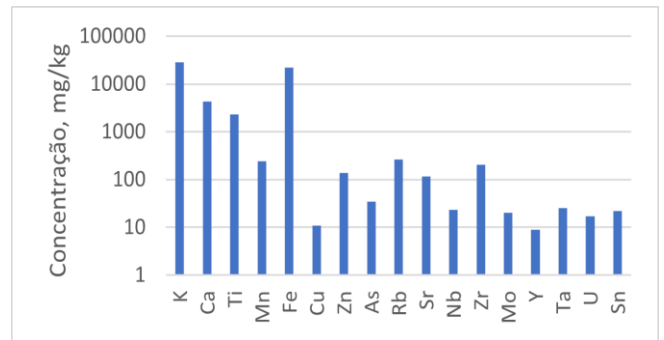


Figura 37 - Composição química da amostra P8

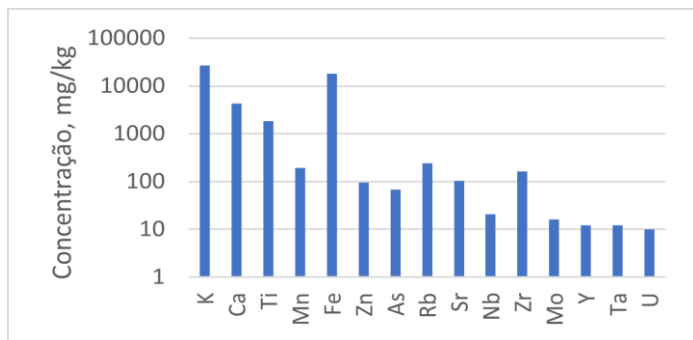


Figura 38 - Composição química da amostra P9

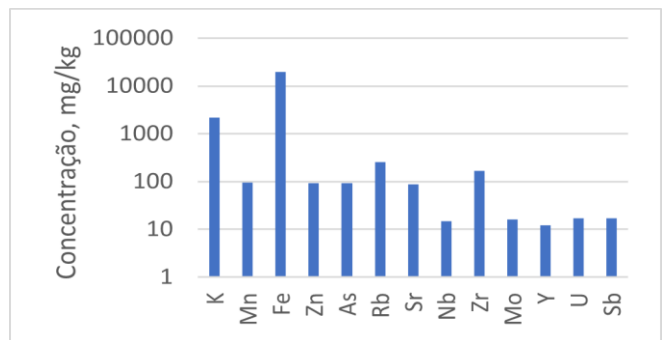


Figura 39 - Composição química da amostra P10

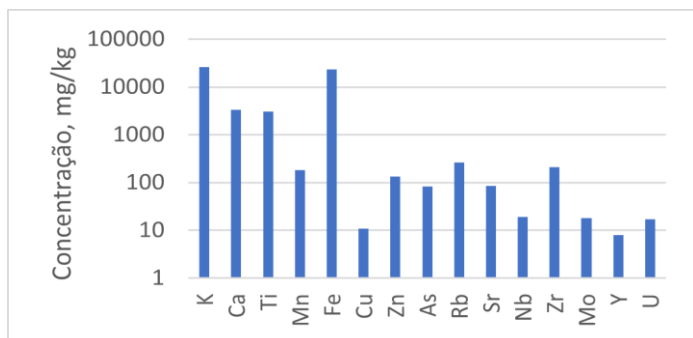


Figura 40 - Composição química da amostra P11

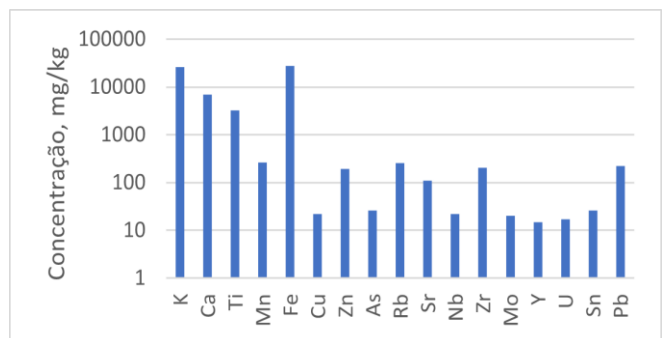


Figura 41 - Composição química da amostra P12

Na amostra P1 (Figura 28) foi detetada uma elevada concentração de Potássio de aproximadamente 31000 ppm, e uma concentração de 15000 ppm de Fe. Acima de 1000 ppm foi possível detetar titânio e cálcio. Os restantes elementos representados no gráfico são elementos traço detetados na amostra, dos quais Mn, Rb, Zr e U encontram-se acima dos 100 ppm e os restantes apresentam concentrações inferiores.

Na Figura 29 está representada a composição química da amostra P2 (1,5 - 2 m), onde se pode salientar a concentração de ferro de cerca de 17000 ppm e ainda cerca de 10000 ppm de potássio. Com cerca de 2000 ppm identifica-se ainda titânio. Acima

de 100 ppm de concentração destacam-se os metais Ca, Mn, Zn e Zr. Os restantes elementos detetados têm concentração inferior a 100 ppm.

Na Figura 30 referente à amostra P2* (4,5 - 5 m), é possível salientar a concentração de Fe e K, com valores de aproximadamente 20000 e 15000 ppm, respetivamente. Valores superiores a 1000 ppm encontram-se uma vez mais Ti e Ca. Com um valor inferior, contudo, acima de 100 ppm distingue-se a concentração de Mn, Rb e Zr. Os restantes elementos apresentam valores inferiores.

Relativamente à amostra P3, representada na Figura 31, verificam-se elevadas concentrações de K e Fe cujos valores de concentração são de aproximadamente, 17000 ppm e 20000 ppm, respetivamente, e Ca e Ti com cerca de 2000 ppm. Nos restantes metais, destaca-se Rb e Zr cuja concentração é superior a 100 ppm.

A amostra P4, cuja composição química está representada na Figura 32, o metal que apresenta uma maior concentração é o ferro com cerca de 20000 ppm, seguindo-se de cerca de 2000 ppm de titânio, não se verificando a deteção de potássio ou cálcio nesta amostra. Dos restantes metais detetados destacam-se ainda acima dos 100 ppm a presença de rubídio e zircónio.

Na Figura 33, referente à amostra P5 (1,5 - 2 m) pode-se observar que os metais em maiores concentrações são o K e o Fe com cerca de 20000 ppm, e os metais Ca e Ti com concentrações de aproximadamente 2000 ppm. Com valores superiores a 100 ppm é possível detetar Mn, Zn, Rb e Zr. Os restantes elementos têm concentrações inferiores a 100 ppm.

Na Figura 34 é possível observar a composição química da amostra P5* (4,5 - 5 m), que apresenta uma elevada concentração de Fe cerca de 19000 ppm, e cerca de 15000 ppm de K. A concentração de Ca e Ti é também superior a 1000 ppm. Acima dos 100 ppm, apresentam-se ainda os elementos Mn, Rb e Zr. Os restantes elementos apresentam concentrações menores.

A análise da amostra P6 (Figura 35) demonstra uma elevada concentração de Fe e K entre os 20000 ppm e 30000 ppm, e ainda dos elementos Ca e Ti com concentrações de cerca de 3000 ppm. Seguidamente, os elementos de concentração inferior a 1000 ppm mas superior a 100 ppm encontram-se os elementos Mn, Zn, As, Rb e Zr. Os restantes elementos têm concentrações inferiores a 100 ppm.

A amostra P7 (Figura 36) apresenta uma elevada concentração de Fe, cerca de 23000 ppm, e a sua concentração de K e Ti são inferiores a 10000 ppm. Com

concentrações entre os 100 ppm e 1000 ppm foram detetados os metais Ca, Mn, Zn, As, Pb e Zr. Os restantes têm concentrações inferiores a 100 ppm.

A amostra P8 (Figura 37) contém elevadas concentrações de K e Fe entre os 20000 e 30000 ppm, seguindo-se dos metais Ca e Ti cujas concentrações se encontram entre os 2000 e 5000 ppm. Acima de 100 ppm apresentam-se ainda Mn, Zn, Rb, Sr e Zr. Os restantes metais têm concentrações inferiores a 100 ppm.

Na Figura 38, apresenta-se o resultado da composição química da amostra P9 cuja maior concentração é do metal K com valor aproximado de 27000 ppm, seguindo-se o Fe com cerca de 17000 ppm. Com valor superior a 1000 ppm foram detetadas concentrações de Ca e Ti, e superior a 100 ppm existe ainda Mn, Rb, Sr e Zr.

Na Figura 39 está representado o resultado da análise da composição química da amostra P10, onde o metal pesado de maior concentração é o ferro com cerca de 20000 mg/kg. Seguindo-se o potássio com concentração de aproximadamente 2000 ppm. Com concentração superior a 100 ppm encontra-se ainda Rb e Zr. Os restantes elementos têm concentrações inferiores a 100 ppm.

A análise da amostra P11, representada na Figura 40, apresenta uma concentração de Fe e K de cerca de 25000 ppm, e cerca de 3000 ppm de Ca e Ti. Com concentrações superiores a 100 ppm foi detetada a presença de Mn, Zn, Rb e Zr.

Relativamente à amostra P12 (Figura 41), foram detetados Fe e K cujas concentrações são de cerca de 27000 ppm. A concentração de Ca é de 7000 ppm, e Ti é de 3000 ppm. Superior a 100 ppm foi detetado Mn, Zn, Rb, Sr, Zr e Pb.

No global pode-se concluir que a análise química elementar apresenta valores típicos para o solo residual granítico em concordância com a informação geológica do local.

4.1.6 CARBONO ORGÂNICO TOTAL (TOC)

Os resultados do ensaio de Carbono Orgânico Total estão apresentados na Figura 42.

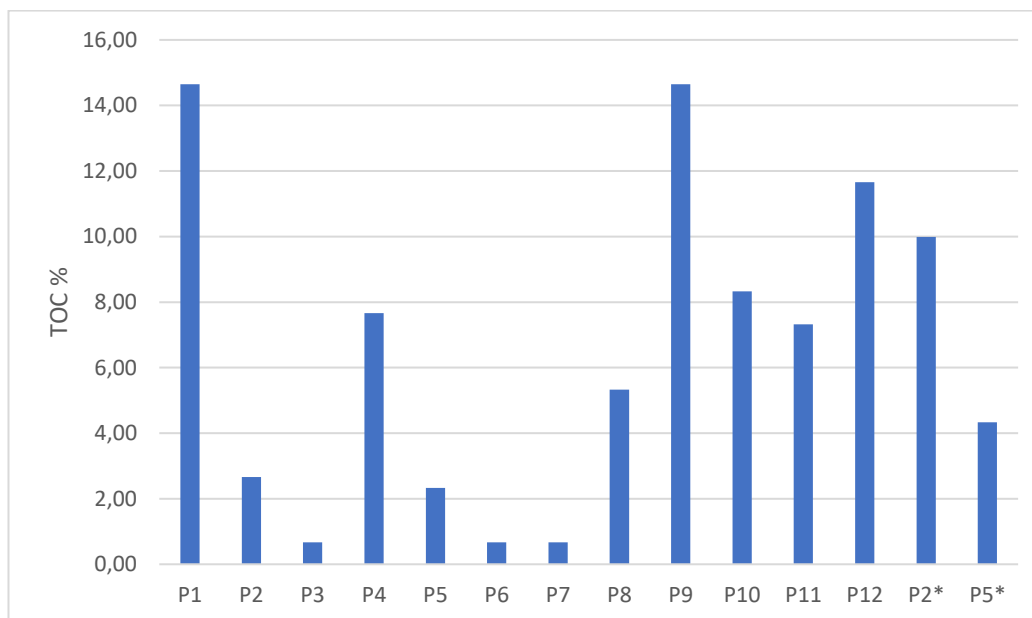


Figura 42 - Resultado obtido no ensaio de determinação do carbono orgânico total

A presença de matéria orgânica no solo é indicada pelo valor obtido no ensaio de carbono orgânico total.

Nas amostras estudadas, é possível identificar através do gráfico da Figura 42 que o valor mais elevado se encontra na amostra P1 e P9 cujos valores são de 14,65%, seguindo-se a amostra P12 com uma percentagem de carbono orgânico de 11,66%.

As amostras com valor mais baixo são os pontos P3, P6 e P7 com cerca de 0,67% de carbono orgânico.

As amostras dos pontos mais próximos dos futuros tanques subterrâneos de armazenamento de combustível, nomeadamente, P2 e P5 apresentam um valor mais baixo na amostra de superfície, nomeadamente, 2,66% e 2,33%, enquanto que os valores de carbono orgânico total em profundidade são superiores, nomeadamente 9,99% e 4,33%. Os valores de carbono orgânico total das restantes amostras variam entre 5 e 8%.

Consequentemente a percentagem de matéria orgânica é proporcional à presença de carbono orgânico, o que significa que as amostras com os valores mais

elevados de carbono orgânico serão as que apresentam maior percentagem de matéria orgânica. A maior percentagem de matéria orgânica presente é de aproximadamente 25% nas amostras P1 e P9. As amostras que apresentam valores mais baixos, nomeadamente, P2 (1,5 - 2 m), P3, P5 (1,5 - 2 m), P6 e P7 têm uma percentagem de matéria orgânica inferior a 5%.

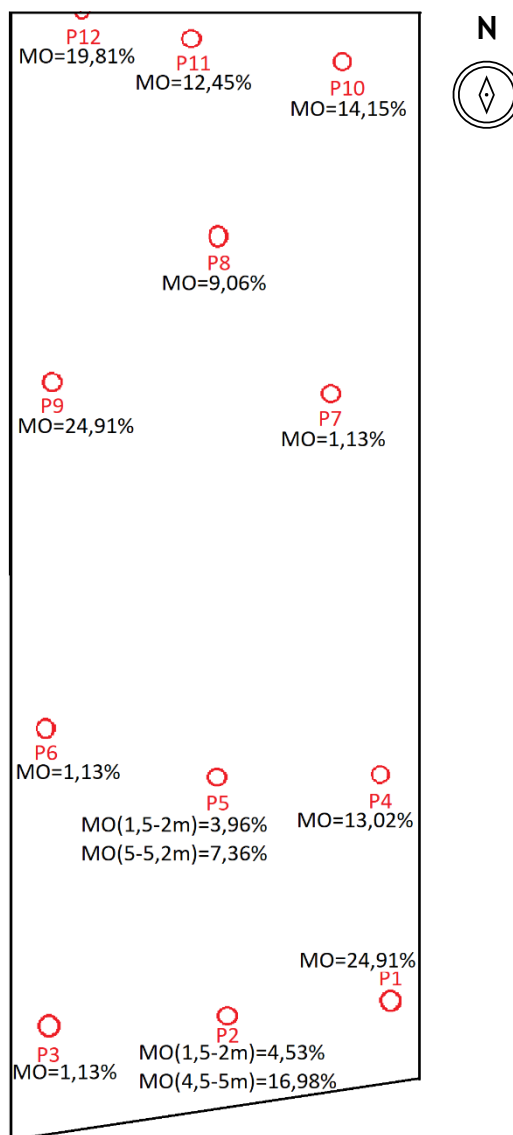


Figura 43 - Localização das amostras e respetivos valores de matéria orgânica obtida

Através da Figura 43 é possível associar a localização das amostras e a percentagem de matéria orgânica presente em cada uma delas.

4.1.7 HIDROCARBONETOS TOTAIS DE PETRÓLEO (TPH)

Os resultados do ensaio para determinar a quantidade de hidrocarbonetos petrolíferos totais presentes nas amostras estão apresentados no gráfico da Figura 44.

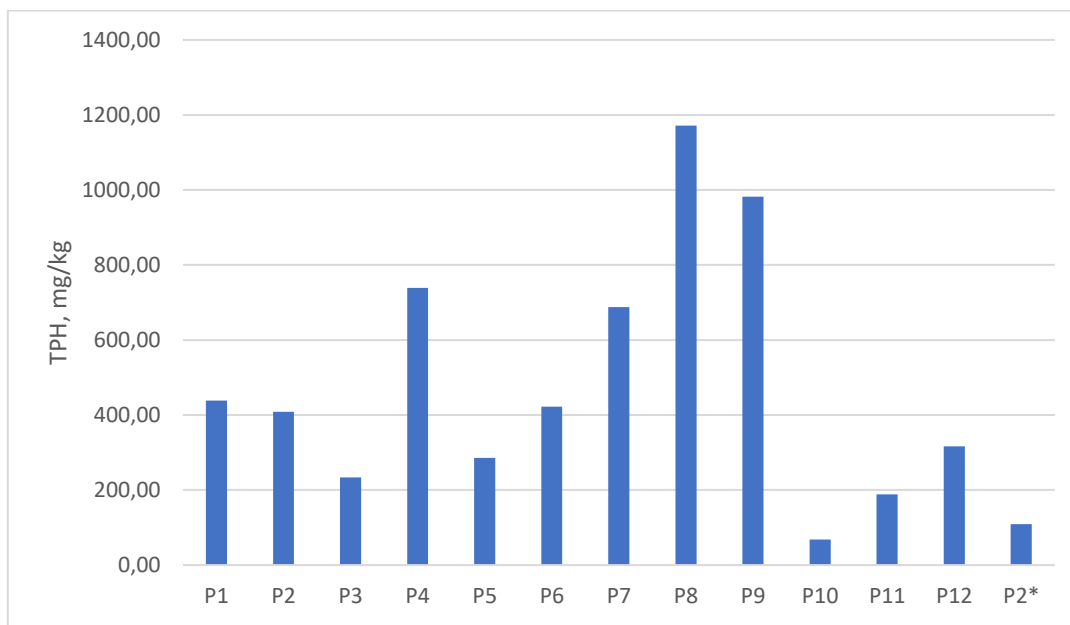


Figura 44 - Resultado do ensaio de determinação dos hidrocarbonetos totais petrolíferos

Uma vez que não são conhecidos qual o tipo de hidrocarbonetos presentes, o cálculo efetuado para obter a quantidade de hidrocarbonetos totais petrolíferos, através da equação 3, utiliza o valor do declive e da interceção tabelados para amostras desconhecidas, nomeadamente, 160 mg/L/A e 18,4 mg/L.

Através do gráfico da Figura 44 observa-se que o valor mais elevado de TPH encontra-se na amostra P8 apresentando uma concentração em TPH de 1171 mg/kg, seguido da amostra P9 que também apresenta um elevado valor de TPH, sendo este de 982 mg/kg. Ainda acima dos 600 mg/kg de hidrocarbonetos petrolíferos encontram-se as amostras P4 e P7.

As restantes amostras apresentam valores de contaminação inferiores, sendo a amostra P2* (4,5 - 5 m) e P10 as que registam os menores valores, nomeadamente, 109 e 68 mg/kg, respetivamente.

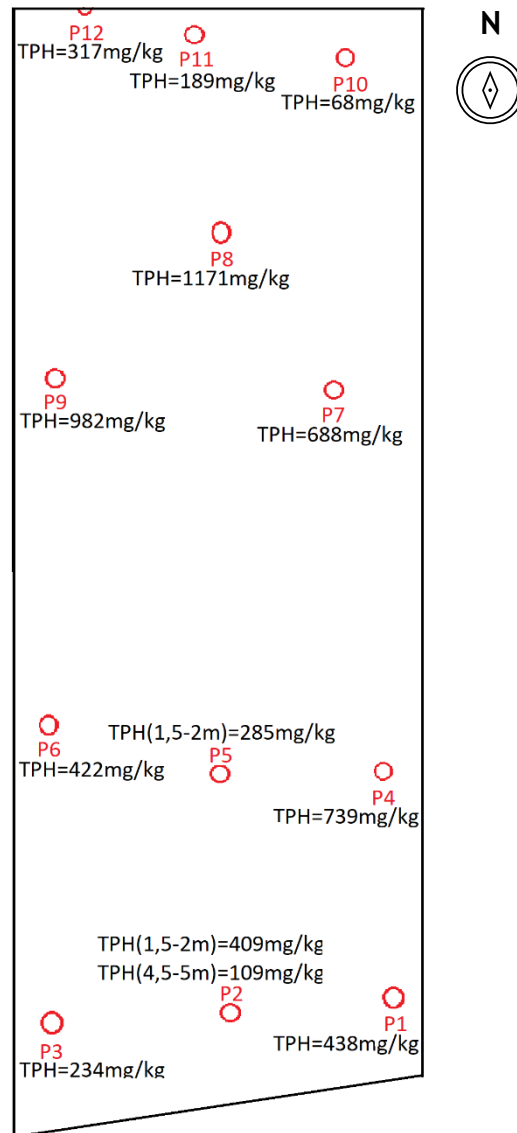


Figura 45 - Localização das amostras e respetivos valores de TPH

Através da Figura 45 é possível observar os valores de TPH associados à localização de cada amostra. Assim, pode-se constatar que os valores mais elevados se encontram no centro do terreno.

Nas amostras a maior profundidade, a amostra P5* (4,5 - 5 m) não obteve um resultado conclusivo neste ensaio, e a amostra P2* (4,5 - 5 m) apresenta um dos valores mais baixo de contaminação por hidrocarbonetos.

4.2 INTERPRETAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS OBTIDOS

Os resultados da análise à composição química das amostras podem ser comparados com valores de referência presentes na tabela B do guia técnico de solos contaminados - valores de referência para o solo, elaborado pela APA, presente no Anexo 2.

Neste caso, com base na localização da área em estudo optou-se pela tabela que apresenta os valores de referência para solos a menos de 30 metros de uma massa de água superficial.

Na análise da composição química de cada amostra foram detetados vários metais pesados, sendo que dez destes elementos estão presentes na tabela de contaminantes de solo e possuem valores de referência.

Assim, analisando os metais presentes pode-se verificar que a concentração de cobre e zinco presente nas amostras analisadas não ultrapassa em nenhuma das amostras o valor de referência, nomeadamente, 92 e 290 ppm.

Em todas as amostras analisadas, foi detetada a presença de molibdénio e urânio, cujas concentrações de referência são respetivamente, 2 ppm e 2,5 ppm, sendo que nenhuma das amostras existe um valor igual ou inferior ao valor de referência pelo que existe contaminação por Mo e U em todos os pontos amostrados.

Em todas as amostras foi detetada a presença de arsénio, à exceção da amostra P1 e P2 (1,5 - 2 m), sendo valor de referência para este metal é 18 mg/kg, e os valores presentes nas amostras são superiores, sendo o valor mais baixo detetado de 26 ppm. Assim, é possível concluir que nestas amostras existe uma concentração de arsénio que excede os valores recomendados.

Em três amostras foi detetada a presença de chumbo, sendo que na amostra P5 (1,5 - 2 m) e P6 a sua concentração não ultrapassa o valor de referência de 120 mg/kg, contudo, na amostra P12 a concentração é superior, apresentando assim contaminação por chumbo.

Na amostra P1 foi detetada a presença de cobalto e níquel cujas concentrações de referência são de 22 ppm e 82 ppm, respetivamente. Contudo, nesta amostra, os valores detetados destes metais são 19 ppm e 13 ppm, ou seja, inferiores aos valores de referência. O ponto P1 apresenta ainda uma concentração de 15 ppm do metal

cádmio, sendo o valor de referência deste 1,2 mg/kg, pelo que existe contaminação por cádmio.

Por fim, na amostra P10 foi detetada a presença de antimónio no solo com concentração de 17 ppm, sendo este valor acima do valor de referência de 1,3 ppm.

Em suma, foi detetada contaminação em todas as amostras de molibdénio e urânio, em algumas amostras há ainda contaminação por arsénio, chumbo, antimónio e cádmio.

Relativamente à concentração em hidrocarbonetos petrolíferos totais para determinar se estes constituem uma fonte de contaminação, é feita a comparação com os valores de referência da Tabela B do Guia técnico - Solos contaminados - Valores de referência para o solo da APA. Na Figura 46 - Valores de referência para contaminantes de hidrocarbonetos petrolíferos (fonte: APA) Figura 46 apresenta-se um excerto desta tabela com

Número CE	Número CAS	Contaminante	Valores de referência (mg/kg peso seco)		
			Com utilização de água subterrânea		Sem utilização de água subterrânea
			Uso agrícola	Uso urbano / Industrial / comercial	Uso urbano / industrial / comercial
203-777-6	110-54-3	n-hexano	0,05	0,05	0,05
vários	vários	hidrocarbonetos de petróleo C ₆ -C ₁₀ ⁽³⁾	17	25	25
vários	vários	hidrocarbonetos de petróleo C _{>10} -C ₁₆	10	10	10
vários	vários	hidrocarbonetos de petróleo C _{>16} -C ₃₄	240	240	240
vários	vários	hidrocarbonetos de petróleo C _{>34} -C ₅₀	120	120	120

os valores de referência para os hidrocarbonetos petrolíferos.

Figura 46 - Valores de referência para contaminantes de hidrocarbonetos petrolíferos (fonte: APA)

Assim, é possível fazer a comparação dos valores obtidos no ensaio para determinar a concentração em hidrocarbonetos totais de petróleo, e os valores de referência apresentados na tabela. Estes valores determinam a concentração limite em mg/kg de contaminante no solo, a partir da qual é recomendada a inibição do uso do solo sem prévia intervenção.

O valor de referência para os hidrocarbonetos petrolíferos na faixa C₆-C₁₀ é de 25 mg/kg, ou seja, qualquer valor acima representa uma contaminação desta faixa de

hidrocarbonetos. Tal como é possível observar no gráfico da Figura 44, todas as amostras têm valores de TPH superiores a 25 mg/kg.

De seguida, os hidrocarbonetos de petróleo da faixa C_{10} - C_{16} apresentam um valor de referência de 10 mg/kg de solo seco, ou seja, uma vez mais todas as amostras analisadas apresentam valores de TPH superiores.

Analisando ainda a faixa de hidrocarbonetos petrolíferos C_{16} - C_{34} , cujo valor de referência de contaminação é de 240 mg/kg, através do gráfico da Figura 44 é possível identificar 4 amostras que apresentam um valor inferior ao valor de referencia, sendo elas, a amostras P2* (4,5 - 5 m) cujo valor de TPH é de 109 mg/kg, a amostra P3 que apresenta um valor muito próximo do valor de referência sendo de 234 mg/kg, a amostra P10 que apresenta um valor de 68 mg/kg, e ainda a amostra P11 com um valor de TPH de 189 mg/kg. Todas as restantes amostras representam valores de TPH superior a 240 mg/kg.

Relativamente aos hidrocarbonetos petrolíferos da faixa C_{34} - C_{50} , cujo valor de referencia é de 120 mg/kg, apenas as amostras P10 e P2* (4,5 - 5m) apresentam valores inferiores ao tabelado.

Assim, é possível identificar as amostras que apresentam contaminação por hidrocarbonetos petrolíferos no solo.

Através dos ensaio realizados, é possível relacionar a análise granulométrica com a porosidade, uma vez que são duas propriedades intimamente ligadas pois a porosidade depende da composição granulométrica e do índice de vazios existente no solo. Assim, analisando amostra P5* (4,5 - 5 m) é possível observar que apresenta uma percentagem de porosidade maior e também apresenta uma maior percentagem de silte e argila. A outra amostra que apresenta uma percentagem de porosidade elevada é também uma das que apresenta maior fração de silte e argila, sendo esta a amostra P2* (4,5 - 5 m). Assim, é possível verificar que os resultados obtidos no ensaio da porosidade refletem a fragilidade do método utilizado pois é expectável que solos mais profundos sejam menos porosos, o que não se verificou. Relacionando com a análise granulométrica, os solos P2* e P5* (4,5 - 5 m) com maior percentagem de material fino deveriam apresentar uma percentagem de porosidade mais baixa.

É ainda possível relacionar através dos gráficos obtidos, o teor de humidade e pH das amostras em profundidade, P2* e P5* (4,5 - 5 m), sendo que estas são as amostras que apresentam maior teor de humidade e menor valor de pH, apesar da amostra P5* (4,5 - 5 m) apresentar um teor de humidade bastante superior às restantes, o que pode também estar relacionado com a sua elevada percentagem de material siltoso.

Avaliando a percentagem de matéria orgânica presente em cada uma das amostras, é possível classificar as amostras de solo P2 (1,5 - 2 m), P3, P5 (1,5 - 2 m), P6 e P7 como pertencendo a um solo mineral uma vez que apresentam valores inferiores a 5% de matéria orgânica. Por outro lado, para considerar um solo orgânico, a sua percentagem de matéria orgânica deve ser cerca de 20 a 30%, ou seja, os solos P1 e P9 podem ser considerados solos orgânicos.

É ainda possível relacionar esta propriedade com a capacidade de sorção de contaminantes no solo. Contudo, através dos resultados obtidos, esta relação não é linear, relativamente à contaminação por hidrocarbonetos de petróleo, esta relação apenas se verifica na amostra P9 que apresenta uma elevada percentagem de matéria orgânica e de TPH, acontecendo o mesmo na amostra P4. Relativamente à contaminação por metais pesados, pode existir uma relação entre a percentagem de matéria orgânica e as amostras P1, P4, P9, P10 e P11 que necessitam de intervenção por contaminação por metais pesados.

CAPÍTULO V - MODELAÇÃO DOS PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO DO SOLO

A caracterização de um solo é realizada recorrendo à avaliação e análise de vários parâmetros. Através da modelação matemática nomeadamente a métodos de interpolação é possível observar a variação dos diferentes parâmetros ao longo do terreno em estudo. Para tal recorreu-se ao *Software Surfer* para elaborar os mapas de modelação do terreno e assim estudar a heterogeneidade do terreno e ainda correlacionar os vários parâmetros.

Os mapas elaborados para a modelação do terreno, são referentes aos pontos de amostragem à mesma cota, excluindo assim na modelagem os pontos em profundidade P2* (4,5 - 5 m) e P5* (4,5 - 5 m) e ainda o ponto P1 por se encontrar apenas a 0,5 m da superfície.

A escala de cores dos mapas está representada à direita de cada mapa e foi utilizada a mesma para todas os mapas. As isolinhas unem todos os pontos do mesmo valor do parâmetro em estudo.

O terreno apresenta longitudinalmente 58 metros de comprimento, e 21 metros de largura.

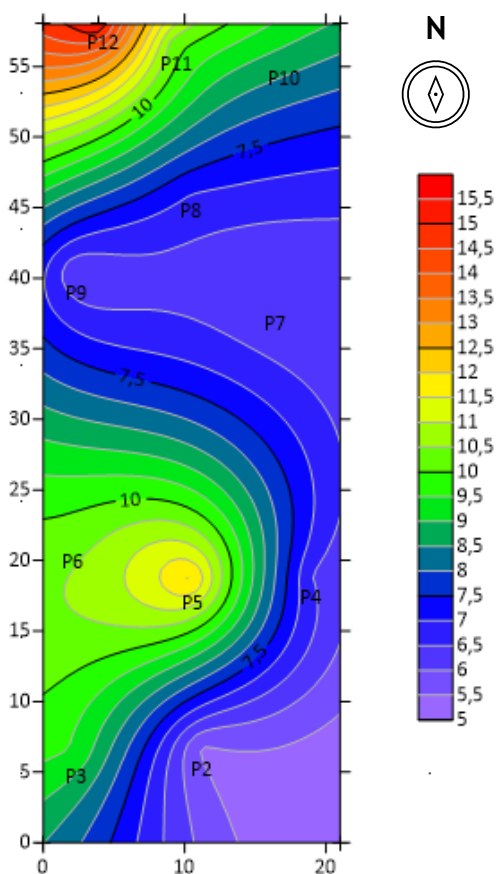


Figura 47 - Modelação do parâmetro humidade

Na Figura 47 está representado o teor de humidade no solo, onde é possível constatar que os valores mais baixos se encontram na zona sudeste do terreno, representado a azul, e ainda entre os 30 e 45 metros de comprimento em toda a sua largura, englobando assim os pontos P2, P4, P7, P8 e P9.

O valor mais elevado do teor de humidade encontra-se na zona norte do terreno apresentando a sua maior percentagem no ponto P12. É ainda possível diferenciar no ponto P5 um ligeiro aumento do teor de humidade do solo.

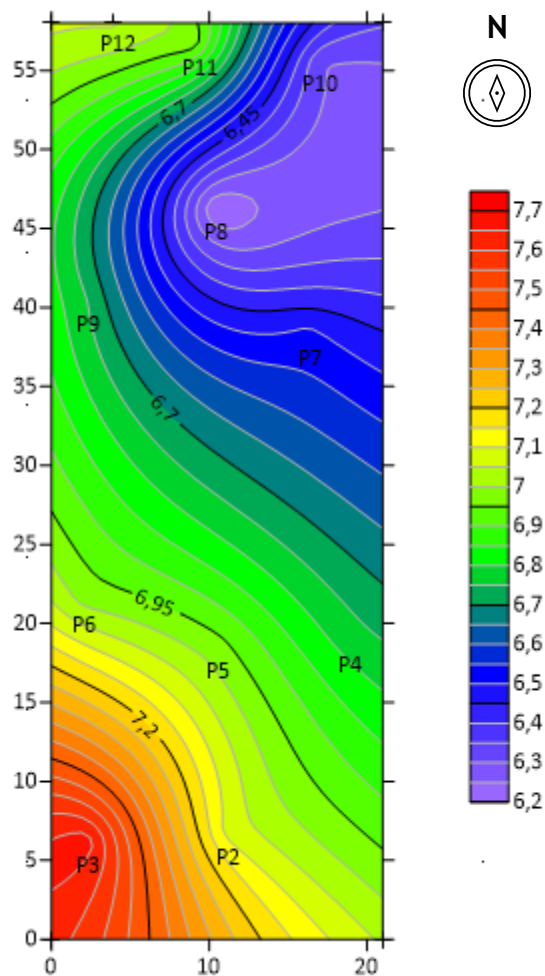


Figura 48 - Modelação do parâmetro pH

Tal como é possível observar na Figura 48, o parâmetro pH varia de forma longitudinal ao longo do terreno, apresentando o valor mais elevado junto ao ponto P3, na zona sudoeste do terreno, e diminuindo longitudinalmente para valores mais baixos na zona norte do terreno, sendo o seu valor mais baixo junto ao ponto P8.

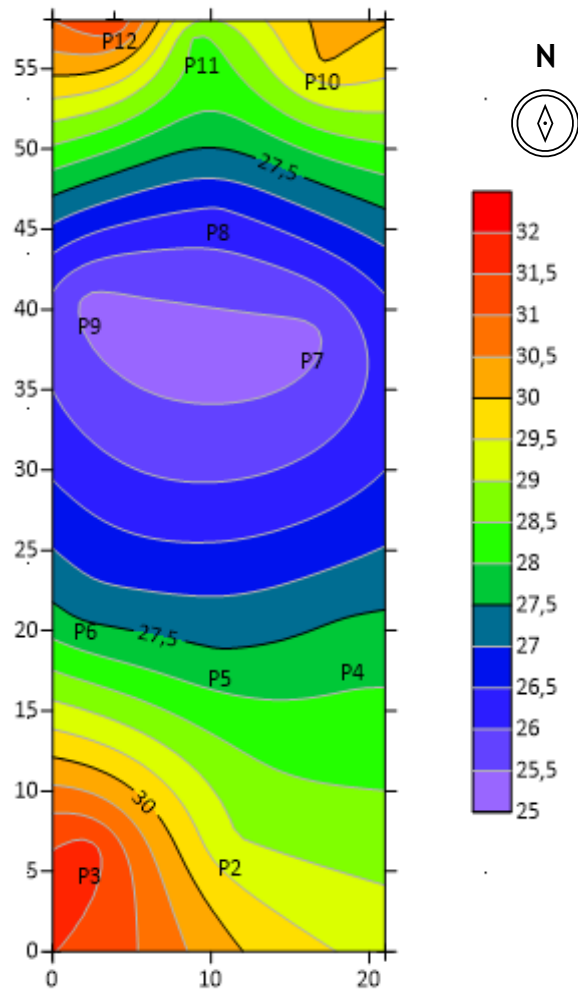


Figura 49 - Modelação do parâmetro porosidade

O modelo representativo da percentagem de porosidade do terreno na Figura 49, apresenta a menor percentagem de porosidade entre os 25 e 45 metros ao longo de toda a sua largura, englobando os pontos P7, P8 e P9.

Os valores mais elevados estão presentes nas extremidades norte e sul do terreno, nomeadamente, próximo ao ponto P3 e ao ponto P12.

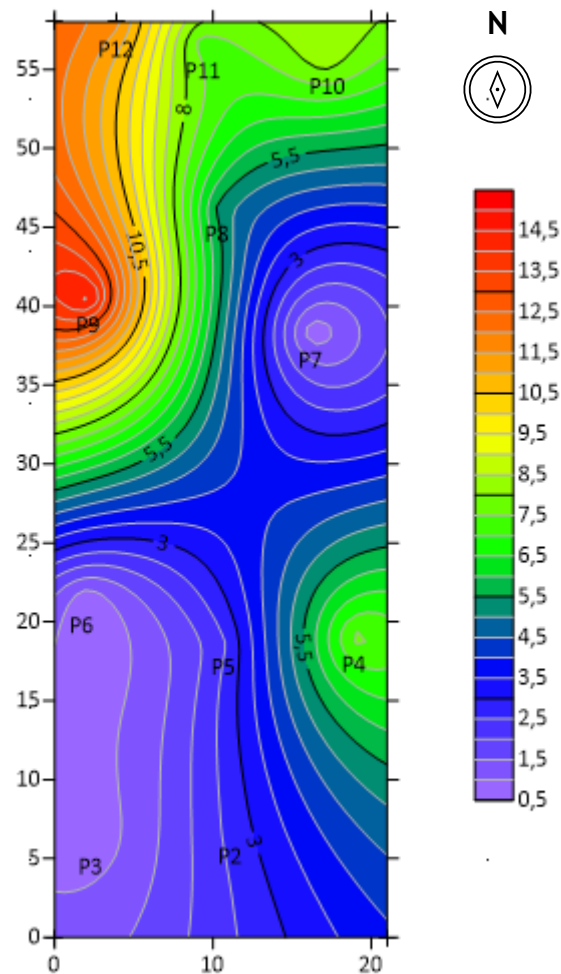


Figura 50 - Modelação do parâmetro de carbono orgânico

A quantidade de matéria orgânica presente no terreno representado pela percentagem em carbono orgânico, modelado no mapa da Figura 50, apresenta o seu valor mais baixo até aos 25 metros de comprimento do terreno, englobando os pontos P2, P3, P5 e P6, e ainda na zona este do terreno, entre os 30 m e 48 m de comprimento, junto ao ponto P7 verifica-se um valor de carbono orgânico baixo.

O valor mais elevado de matéria orgânica apresenta-se junto aos pontos P9 e P12.

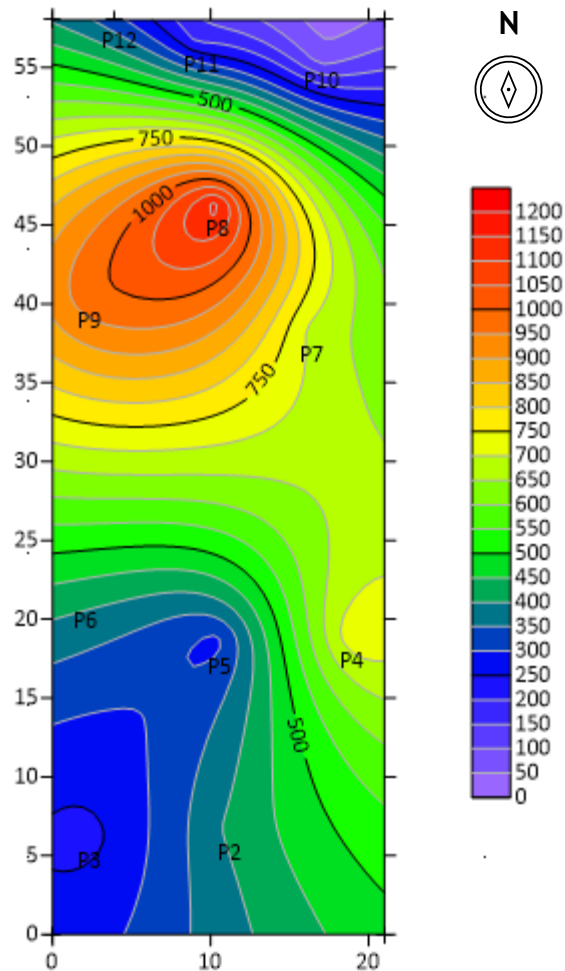


Figura 51 - Modelação do parâmetro TPH

Relativamente à concentração de hidrocarbonetos petrolíferos, representada na Figura 51 esta apresenta a sua maior concentração entre os 35 e 50 metros de comprimentos, sendo a sua maior concentração no ponto P8.

A zona com uma menor concentração de hidrocarbonetos petrolíferos apresenta-se a cor azul, a sudoeste e nordeste do terreno, englobando assim os pontos P2, P3, P5, P6, P10 e P11.

A concentração de hidrocarbonetos petrolíferos na zona onde dos pontos P2 e P5, onde serão colocados os tanques subterrâneos de abastecimento de combustível, é uma das zonas cuja concentração de hidrocarbonetos é menor, contudo, existe uma pluma de contaminação, possível de verificar a cor vermelha próximo ao ponto P8 e que irá abranger uma área substancial do terreno. Uma vez que a concentração de hidrocarbonetos que não apresenta contaminação deverá inferior a 250 ppm, ou seja, esta concentração é delimitada pela isolinha (a preto) que separa as zonas das cores

roxo e azul. Como é possível verificar através do modelo da Figura 51 as zonas não contaminadas são delimitadas pela isolinha que rodeia o ponto P3 inclusive, e na zona nordeste do terreno, delimitado pela isolinha preta próxima dos pontos P10 e P11. No restante terreno verifica-se uma contaminação por hidrocarbonetos crescente que tem o seu foco de contaminação no ponto P8.

Desta maneira, é possível calcular a área e o respetivo volume de solo contaminado, ou seja, num solo com cerca de 1200 m² de área, a percentagem de área contaminada por hidrocarbonetos é de aproximadamente 96%. E calculando o volume de solo contaminado até aos 2 m de profundidade existe cerca de 2300 m³ de solo contaminado.

Desta forma, é necessário recorrer a processos de reabilitação de solos. Uma vez que se trata de solos contaminados por hidrocarbonetos petrolíferos e o seu tratamento é comumente recorrido a biorremediação, é possível realizar esse processo *in situ*, ou *ex situ*, executando este tratamento da contaminação no local ou transportando o solo contaminado até uma unidade de tratamento. A reabilitação do solo pode ser realizada através de processos biológicos de tratamento aeróbio, anaeróbio ou fitorremediação. Tendo em conta a elevada quantidade de volume de solo, o processo será mais simples se realizado *in situ*.

Após a análise individual dos parâmetros analisados no terreno é possível relacionar algumas zonas.

Observando a modelação dos parâmetros humidade e porosidade é possível constatar que a zona entre os 30 e 45 metros de comprimento apresenta os valores mais baixos de ambas as propriedades, onde se encontram os pontos de amostragem P7, P8 e P9. Também é possível observar em ambos os mapas que na zona norte do terreno apresentam-se valores mais elevados de ambas os parâmetros humidade e porosidade, onde estão situados os pontos P10, P11 e P12.

É possível verificar também, através da modelação de parâmetros uma possível relação entre a concentração de hidrocarbonetos petrolíferos e o pH, sendo possível relacionar as zonas onde o valor de pH é mais elevado, isto é, mais alcalino, é também a zona em que a concentração de hidrocarbonetos petrolíferos apresenta uma concentração menor. Por outro lado, a zona que apresenta uma maior concentração de hidrocarbonetos petrolíferos é também a zona cujo pH é menor, sendo o solo nesse local mais ácido.

Relacionando também a concentração de hidrocarbonetos e a percentagem de matéria orgânica presente no solo, na zona onde a concentração de hidrocarbonetos é

menor, entre os 0 m e 20 m de comprimento do terreno, existe também uma baixa percentagem de matéria orgânica. Por outro lado, na zona onde a concentração de hidrocarbonetos é maior, aproximadamente entre os 35 e 50 metros de comprimento, é também possível verificar uma percentagem de matéria orgânica mais elevada.

CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram descritas e realizadas as etapas constituintes da caracterização de um solo.

Primeiramente foi elaborado o plano de amostragem do solo, que permitiu reunir a informação prévia existente acerca do local, como a sua caracterização geológica e geotécnica, de modo a adequar o plano de amostragem às condições do terreno. A distribuição dos pontos de amostragem foi direcionada uma vez que já era conhecido o local para a colocação dos tanques subterrâneos de armazenamento de combustível.

A amostragem foi realizada em 12 pontos do terreno, através de sondagens de trado oco e uma sondagem com recurso a retroescavadora, todas estas com recolha de amostra. Na maioria dos pontos foram recolhidas amostras com profundidade entre os 1,5 e 2 m, e nos dois pontos mais próximos aos tanques de armazenamento de combustível foram recolhidas duas amostras em profundidade, nomeadamente P2* e P5* (4,5 - 5 m). A amostra P1 foi recolhida a uma profundidade entre os 0,5 e 1 m, uma vez que as condições do terreno não permitiram uma maior profundidade.

Estas amostras foram utilizadas na elaboração do estudo e caracterização do terreno em causa para possibilitar a determinação da presença de contaminantes e o seu destino e transporte. Para tal, foram realizadas análises granulométricas, determinação do teor de humidade, percentagem de porosidade, determinação do pH, composição química elementar em metais pesados, concentração de carbono orgânico total e determinação da concentração de hidrocarbonetos petrolíferos.

Através dos resultados das análises efetuadas, foi possível concluir que as amostras de solo de superfície apresentam maior percentagem de areia, enquanto que os solos amostrados a maior profundidade são os que apresentam maior percentagem de material siltoso e argiloso. As amostras de solo mais profundas são também as que apresentam maior teor de humidade. Relativamente ao ensaio da porosidade, os resultados obtidos refletem a fragilidade do método utilizado pois é expectável que os solos mais profundos sejam menos porosos, o que não se verificou.

Algumas amostras apresentaram elevados valores de matéria orgânica, sendo possível classificar os pontos P1 e P9 como solos orgânicos cuja concentração de carbono orgânico é superior a 20%.

Relativamente à composição química de metais pesados nas amostras, foram detetados alguns valores de metais com concentração superior aos valores de referência para solos contaminados, sendo detetada contaminação em todas as amostras pelo metal molibdénio e urânio, e ainda concentrações elevadas em algumas amostras de antimónio, arsénio, cádmio e chumbo.

A contaminação por hidrocarbonetos petrolíferos deve ser analisada e se necessário deve ser feita a reabilitação do solo. No terreno em estudo foram detetados valores elevados de concentração de hidrocarbonetos petrolíferos, sendo o valor de referência de 240 ppm. A concentração mais elevada detetada no terreno é de aproximadamente 1200 ppm no ponto P8, representando uma elevada contaminação. Este parâmetro abrange praticamente todo o terreno à cota superficial (1,5 - 2 m), como é possível analisar na modelação do parâmetro TPH que apenas apresenta duas pequenas áreas do terreno não contaminadas. Relativamente às amostras em profundidade, o resultado da análise de TPH para o ponto P5* não foi conclusivo e no ponto P2* o valor de TPH é inferior a 240 ppm, o que pode indicar que o contaminante ainda não foi transportado até ao ponto P2.

Tendo em conta a contaminação presente neste terreno, e tendo sido detetada a presença de hidrocarbonetos petrolíferos tanto à superfície como em profundidade, é recomendável a realização de mais estudos de caracterização do solo, aumentando o número de amostras e a profundidade das sondagens, nomeadamente a mais de 5 metros. Aconselha-se ainda proceder-se à reabilitação do solo, uma vez que o volume de solo contaminado é considerável. Atendendo à localização geográfica do terreno (área urbana) e à profundidade da contaminação, poderá ser mais conveniente realizar a remediação do solo *in situ*. Visto que se trata de contaminantes orgânicos, nomeadamente hidrocarbonetos petrolíferos, será mais indicado uma reabilitação com base em processos biológicos (biorremediação) uma vez que apresentam um baixo impacte ambiental e um custo reduzido.

BIBLIOGRAFIA

- APA. (2019). *Solos Contaminados - Guia Técnico - Valores de Referência para o solo*. Amadora.
- APA. (2019). *Solos Contaminados - Guia Técnico - Plano de Amostragem e Plano de Monitorização do Solo*. Amadora.
- APETRO. (2016). *Guia Setorial para a Proteção e Remediação de Solos e Águas Subterrâneas no Setor Petrolífero*.
- ATSDR, A. f. (1999). *Toxicological Profile for Total Petroleum Hydrocarbons (TPH)*.
- Bernardo, C. (2012). Avaliação da aplicabilidade da lavagem de solos contaminados com produtos petrolíferos. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Byrnes, M. E. (1994). *Field sampling methods for remedial investigations*. Boca Raton, Florida: CRC Press, Inc.
- Carvalho, M. (2014). Análise Fenomenológica da Bio-Remediação de Solos Contaminados com Compostos Orgânicos - Perspectiva Multidisciplinar. *Tese de Doutoramento*.
- CETESB. (2001). *Manual de gerenciamento de áreas contaminadas*. São Paulo: CETESB e GTZ.
- Costa, C. N. (2007). *Disciplina de Fundamentos de Geotecnia - Capítulo 8 - Solos e Águas Contaminados*. FCP.
- Costa, C., Brito, G., Vendas, D., Lopes, M., & Caramelo, A. (2015). *Solos Contaminados - O Problema e as Soluções de Remediação*. APEMETA.
- Costa, J. B. (1999). *Caracterização e constituição do solo*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.
- Direção Geral de Minas e Serviços Geológicos. (1957). *Carta Geológica de Portugal na escala 1:50.000 folha 9-C - Porto. 9-C*.
- Fang, H. Y. (1997). *Introduction to Environmental Geotechnology*. New York: CRC Press.
- Fernandes, M. d. (2016). *Mecânica dos Solos - Conceitos e princípios fundamentais - volume 1*. São Paulo: Oficina de textos.
- Fiúza, A. (2016). *Reabilitação de Solos e Aquíferos* (Texto de Apoio, FEUP ed.).

- Instituto Geográfico do Exército. (1981). *Carta Militar de Portugal na escala 1:25.000, folha nº 122 - Porto*.
- Jones, J. B. (2001). *Laboratory guide for conducting soil tests and plant analysis*. CRC Press.
- Jones, J. B. (2001). *Laboratory guide for conducting soil tests and plant analysis*. CRC Press.
- Kolesnikovas, C., Oliveira, E. d., & Duarte, U. (2009). Avaliação de Risco Toxicológico para Hidrocarbonetos Totais de Petróleo em Forma Fraccionada Aplicada à Gestão e Monitoramento de Água Subterrânea em um Complexo Industrial. *Águas Subterrâneas*(v. 23, n. 1 (2009)), pp. 31-44.
- Malvern Instruments. (2007). *Mastersizer 2000 - User Manual*. Inglaterra.
- Martins, C. M. (2018). *Caracterização laboratorial de solos - Nova normalização*.
- McCain, W. D. (1990). *The Properties of Petroleum Fluids*. Tulsa: PennWell Books.
- Shahidian, S., Guimarães, R. C., Rodrigues, C. M., Chambel, A., Alexandre, C. A., Santos, F. L., . . . Coelho, R. (2017). *Hidrologia Agrícola* (Segunda Edição ed.). Évora: Escola de Ciência e Tecnologia da Universidade de Évora e ICAAM - Instituto de Ciências Agrárias e Ambientais Mediterrânicas.
- Teixeira, P. C., Donagemma, G. K., Fontana, A., Teixeira, W. G., Almeida, B. G., Freitas, P. L., & Viana, J. H. (2017). Parte I - Análises Físicas. Em P. C. Teixeira, G. K. Donagemma, A. Fontana, W. G. Teixeira, B. G. Almeida, P. L. Freitas, & J. H. Viana, *Manual de Métodos de Análise de Solo* (3. ed. rev. e ampl. ed.). Brasília, DF: Embrapa.
- USEPA, U. S. (1989). *Soil Sampling Quality Assurance User's Guide*. Las Vegas, NV, DC: Environmental Monitoring Systems Laboratory.
- USEPA, U. S. (1991). *Description and Sampling of Contaminated Soils - A field Pocket Guide*. Cincinnati, OH: Center for Environmental Research Information.
- USEPA, U. S. (1996). *Soil screening guidance: technical background document*. Washington, DC: Office of Soil Waste and Emergency Response.
- USEPA, U. S. (2001). *Innovative Technology Verification Report*. Washington, DC.
- Vila, M. (2004). Reabilitação de solos observada através da respirometria: análise de sinal em sistemas biológicos. *de Doutoramento*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Weisman, W. (1998). Amherst Scientific Publishers. *Analysis of Petroleum Hycarbons in Environmental Media.*

ANEXOS

Anexo 1: Resultados obtidos para a composição química elementar (ppm) por fluorescência de raios X

Amostras	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Nb
P1	31421	6130	1016	205	15070	39	88		362	95	21
P2 (1.5-2m)	10216	902	2133	193	17180	9	109		246	92	12
P2* (4.5-5m)	15824	1215	3076	131	20838		48	52	216	73	19
P3	17289	2252	2272	93	20771		85	52	261	92	19
P4			2224	80	21180		83	99	246	83	20
P5 (1.5-2m)	22066	2766	2572	451	24184		140	76	249	88	20
P5* (5-5.2m)	14967	1287	2608	334	19464	4	34	32	153	43	16
P6	28631	3509	2846	163	23805	6	135	101	251	97	16
P7	9496	820	2082	322	22527	4	101	145	255	91	17
P8	28549	4244	2308	245	22351	11	136	35	260	115	23
P9	26892	4249	1831	195	18111		96	67	245	103	21
P10	2202			94	19951		93	93	253	87	15
P11	25999	3299	3043	182	23125	11	134	82	263	84	19
P12	26326	6904	3215	261	27709	22	194	26	259	110	22

Amostras	Zr	Mo	Y	Ta	U	Sn	Pb	Ba	Sb	Co	Ni	Cd	W
P1	100	28	8	57	100	23				19	13	15	28
P2 (1.5-2m)	198	15	8	22	18								
P2 (4.5-5m)	233	17	16		9								
P3	168	19	16		10								
P4	173	15	9		16	38							
P5 (1.5-2m)	188	18	12		16	21	78						
P5 (5-5.2m)	182	10	13	11	5								
P6	184	17	8		15	22	41						
P7	179	15	13	11	17	24							
P8	203	20	9	25	17	22							
P9	162	16	12	12	10								
P10	168	16	12		17				17				
P11	207	18	8		17								
P12	204	20	15		17	26	220						

Anexo 2: Tabela B - Guia Técnico de Solos Contaminados - Valores de Referência para Solo (Fonte: APA)

Número CE	Número CAS	Contaminante	Valores de referência (mg/kg peso seco)		
			Com utilização de água subterrânea		Sem utilização de água subterrânea
			Uso agrícola	Uso urbano / Industrial / comercial	Uso urbano / Industrial / comercial
201-469-6	83-32-9	acenafteno	0,05	0,072	0,072
205-917-1	208-96-8	acenaftileno	0,093	0,093	0,093
200-662-2	67-64-1	Acetone	0,5	0,5	0,5
206-215-8	309-00-2	Aldrina	0,05	0,05	0,05
231-146-5	7440-36-0	antimónio	1	1,3	1,3
204-371-1	120-12-7	antraceno	0,22	0,22	0,22
231-148-6	7440-38-2	Arsénio	11	18	18
231-149-1	7440-39-3	Bário	210	220	220
200-280-6	56-55-3	benzo[a]antraceno	0,32	0,36	0,36
200-753-7	71-43-2	benzeno	0,02	0,02	0,02
200-028-5	50-32-8	benzo[d,e,f]criseno (benzo[a]pireno)	0,078	0,3	0,3
205-911-9	205-99-2	benzo[e]acefenantrileno (benzo[b]fluoranteno)	0,3	0,47	0,47
205-883-8	191-24-2	benzo[g,h,i]perileno	0,2	0,68	0,68
205-916-6	207-08-9	benzo[k]fluoranteno	0,24	0,48	0,48
231-150-7	7440-41-7	berílio	2,5	2,5	2,5
202-163-5	92-52-4	bifenilo	0,05	0,05	0,05
215-648-1	1336-36-3 e outros	bifenilos policlorados (PCB)	0,3	0,3	0,3
200-784-6	72-55-9	2,2-bis(p-clorofenil)-1,1-dicloroetileno	0,05	0,05	0,05
231-151-2	7440-42-8	boro (solúvel em água quente) ⁽¹⁾	1,5	1,5	1,5
231-151-2	7440-42-8	boro (total)	36	36	36
200-856-7	75-27-4	bromodiclorometano	0,05	0,05	0,05
200-854-6	75-25-2	bromofórmio (tribromometano)	0,05	0,05	0,05
200-813-2	74-83-9	bromometano	0,05	0,05	0,05
201-159-0	78-93-3	butanona	0,5	0,5	0,5
231-152-8	7440-43-9	cádmio	1	1,2	1,2
231-100-4	7439-92-1	chumbo	45	120	120

Número CE	Número CAS	Contaminante	Valores de referência (mg/kg peso seco)		
			Com utilização de água subterrânea		Sem utilização de água subterrânea
			Uso agrícola	Uso urbano / Industrial / comercial	Uso urbano / Industrial / comercial
	57-12-5	cianeto (CN-)	0,051	0,051	0,051
200-024-3	50-29-3	clotofotano (4,4-DDT)	0,078	1,4	1,4
200-349-0	57-74-9	clordano	0,05	0,05	0,05
203-401-0	106-47-8	4-cloroanilina	0,5	0,5	0,5
203-628-5	108-90-7	clorobenzeno	0,05	0,05	0,05
200-831-0	75-01-4	cloroetileno (cloreto de vinilo)	0,02	0,02	0,02
202-433-2	95-57-8	2-clorofenol	0,1	0,1	0,1
200-663-8	67-66-3	clorofórmio (triclorometano)	0,05	0,05	0,05
231-158-0	7440-48-4	cobalto	22	22	22
231-159-6	7440-50-8	cobre	62	92	92
205-923-4	218-01-9	criseno	0,34	2,8	2,8
231-157-5	7440-47-3	crómio (total)	67	70	70
	18540-29-9	crómio VI	0,66	0,66	0,66
200-181-8	53-70-3	dibenzo[a,h]antraceno	0,1	0,1	0,1
204-704-0	124-48-1	dibromoclorometano	0,05	0,05	0,05
203-444-5	106-93-4	1,2-dibromoetano	0,05	0,05	0,05
202-425-9	95-50-1	1,2-diclorobenzeno	0,05	0,05	0,05
208-792-1	541-73-1	1,3-diclorobenzeno	0,05	0,05	0,05
203-400-5	106-46-7	1,4-diclorobenzeno	0,05	0,05	0,05
202-109-0	91-94-1	3,3'-diclorobenzidina	1	1	1
200-893-9	75-71-8	diclorodifluorometano	0,05	0,05	0,05
200-863-5	75-34-3	1,1-dicloroetano	0,05	0,05	0,05
203-458-1	107-06-2	1,2-dicloroetano	0,05	0,05	0,05
200-864-0	75-35-4	1,1-dicloroetileno	0,05	0,05	0,05
205-859-7	156-59-2	cis-dicloroetileno	0,05	0,05	0,05
205-860-2	156-60-5	trans-dicloroetileno	0,05	0,05	0,05
204-429-6	120-83-2	2,4-diclorofenol	0,1	0,1	0,1
200-838-9	75-09-2	diclorometano	0,05	0,05	0,05

Número CE	Número CAS	Contaminante	Valores de referência (mg/kg peso seco)		
			Com utilização de água subterrânea		Sem utilização de água subterrânea
			Uso agrícola	Uso urbano / Industrial / comercial	Uso urbano / Industrial / comercial
201-152-2	78-87-5	1,2-dicloropropano	0,05	0,05	0,05
208-826-5	542-75-6	1,3-dicloropropeno	0,05	0,05	0,05
200-484-5	60-57-1	dieldrina	0,05	0,05	0,05
200-087-7	51-28-5	2,4-dinitrofenol	2	2	2
204-450-0	121-14-2	2,4-dinitrotolueno	0,5	0,5	0,5
210-106-0	606-20-2	2,6-dinitrotolueno			
204-661-8	123-91-1	1,4-dioxano	0,2	0,2	0,2
vários	vários	dioxina/furano (TEQ) ⁽²⁾	0,000007	0,000007	0,000007
204-079-4	115-29-7	endossulfão	0,04	0,04	0,04
200-775-7	72-20-8	endrina	0,04	0,04	0,04
213-831-0	1024-57-3	epóxido de heptacloro	0,05	0,05	0,05
202-851-5	100-42-5	estireno	0,05	0,05	0,05
203-870-1	111-44-4	éter bis(2-cloroetilico)	0,5	0,5	0,5
203-598-3	108-60-1	éter bis(2-cloro-1-metiletilico)	0,5	0,5	0,5
216-653-1	1634-04-4	éter terc-butílico e metílico (MTBE)	0,05	0,05	0,05
202-849-4	100-41-4	etilbenzeno	0,05	0,05	0,05
201-581-5	85-01-8	fenantreno	0,56	0,69	0,69
203-632-7	108-95-2	fenol	0,5	0,5	0,5
205-912-4	206-44-0	fluoranteno	0,69	0,69	0,69
201-695-5	86-73-7	fluoreno	0,19	0,19	0,19
204-211-0	117-81-7	ftalato de bis(2-etilhexilo)	5	5	5
201-550-6	84-66-2	ftalato de dietilo	0,5	0,5	0,5
205-011-6	131-11-3	ftalato de dimetilo	0,5	0,5	0,5
200-401-2	58-89-9	γ-HCH & γ-BHC (hexaclorociclohexano / lindano)	0,01	0,01	0,01
200-962-3	76-44-8	heptacloro	0,05	0,05	0,05
204-273-9	118-74-1	hexaclorobenzeno	0,02	0,02	0,02
201-765-5	87-68-3	hexacloro-1,3-butadieno	0,01	0,01	0,01
200-666-4	67-72-1	hexacloroetano	0,01	0,01	0,01

Número CE	Número CAS	Contaminante	Valores de referência (mg/kg peso seco)		
			Com utilização de água subterrânea		Sem utilização de água subterrânea
			Uso agrícola	Uso urbano / Industrial / comercial	Uso urbano / industrial / comercial
203-777-6	110-54-3	n-hexano	0,05	0,05	0,05
vários	vários	hidrocarbonetos de petróleo C ₆ -C ₁₀ ⁽²⁾	17	25	25
vários	vários	hidrocarbonetos de petróleo C ₁₀ -C ₁₆	10	10	10
vários	vários	hidrocarbonetos de petróleo C ₁₆ -C ₂₄	240	240	240
vários	vários	hidrocarbonetos de petróleo C ₂₄ -C ₅₀	120	120	120
205-893-2	193-39-5	indeno[1,2,3-c,d]pireno	0,2	0,23	0,23
231-106-7	7439-97-6	mercúrio	0,2	0,27	0,27
201-966-8	90-12-0	1-metilnaftaleno	0,05	0,59	0,59
202-078-3	91-57-6	2-metilnaftaleno ⁽⁴⁾			
203-550-1	108-10-1	4-metilpentano-2-ona	0,5	0,5	0,5
200-779-9	72-43-5	metoxicloro	0,05	0,05	0,05
231-107-2	7439-98-7	molibdénio	2	2	2
202-049-5	91-20-3	naftaleno	0,05	0,09	0,09
231-111-4	7440-02-0	níquel	37	82	82
201-778-6	87-86-5	pentaclorofenol	0,1	0,1	0,1
204-927-3	129-00-0	pireno	0,49	1	1
231-131-3	7440-22-4	Prate	0,5	0,5	0,5
231-957-4	7782-49-2	selénio	1,2	1,5	1,5
231-138-1	7440-28-0	Tálio	1	1	1
200-783-0	72-54-8	TDE	0,05	0,05	0,05
200-262-8	56-23-5	tetracloroeto de carbono (tetraclorometano)	0,05	0,05	0,05
211-135-1	630-20-6	1,1,1,2-tetracloroetano	0,05	0,05	0,05
201-197-8	79-34-5	1,1,2,2-tetracloroetano	0,05	0,05	0,05
204-825-9	127-18-4	tetracloroetileno	0,05	0,05	0,05
203-625-9	108-88-3	tolueno	0,2	0,2	0,2
204-428-0	120-82-1	1,2,4-triclorobenzeno	0,05	0,05	0,05
200-756-3	71-55-6	1,1,1-tricloroetano	0,05	0,05	0,05
201-166-9	79-00-5	1,1,2-tricloroetano	0,05	0,05	0,05

Número CE	Número CAS	Contaminante	Valores de referência (mg/kg peso seco)		
			Com utilização de água subterrânea		Sem utilização de água subterrânea
			Uso agrícola	Uso urbano / Industrial / comercial	Uso urbano / Industrial / comercial
201-167-4	79-01-6	tricloroetileno	0,05	0,05	0,05
202-467-8	95-95-4	2,4,5-triclorofenol	0,1	0,1	0,1
201-795-9	88-06-2	2,4,6-triclorofenol	0,1	0,1	0,1
200-892-3	75-69-4	triclorofluorometano	0,05	0,25	0,25
231-170-6	7440-61-1	urânio	1,9	2,5	2,5
231-171-1	7440-62-2	vanádio	86	86	86
215-535-7	1330-20-7	xileno (total)	0,05	0,05	0,05
203-321-6	105-67-9	2,4-xilenol	0,2	0,2	0,2
231-175-3	7440-66-6	zinco	290	290	290
		condutividade elétrica (mS/cm)	0,7	0,7	0,7
		razão de adsorção de sódio	5	5	5