

UNIVERSIDADE DE LISBOA  
FACULDADE DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA



**Utilização de Fluorescência de Raios-X (XRF) para a  
caracterização expedita de solos contaminados por metais  
pesados: Aplicação a obra de construção civil para a identificação  
em tempo real de resíduos perigosos**

Guilherme André Valverde da Silva

**Mestrado em Geologia Aplicada**  
Especialização em Geologia de Engenharia

Relatório de Estágio orientado por:  
Professora Doutora Maria da Conceição Pombo de Freitas



## Agradecimentos

No decorrer da redação deste relatório e ao longo do estágio contei com o apoio direto e indireto de várias pessoas às quais estou bastante grato. Desejo agradecer a todos aqueles que, de alguma forma, permitiram que este relatório se concretizasse. Expresso os meus agradecimentos:

❖ Ao Doutor Edward Joseph Zungailia Jr., sócio-gerente da empresa *EDZ Environmental Consulting, Lda.* e orientador externo do estágio, por permitir a realização deste estágio, pela orientação e apoio prestado.

❖ À Doutora Professora Maria da Conceição Freitas, orientadora da FCUL, pela proposta para a realização deste estágio, pela orientação e apoio prestado.

❖ A todos os membros da empresa *EDZ* (João Martins, Vasco Pinto, e Vasco Barata) pelos almoços ao longo dos 10 meses de estágio, auxílio na elaboração do presente estudo direta ou indiretamente quer pela ajuda na recolha e preparação de amostras para análise, como por sugestões para elaboração do relatório.

❖ Ao Pedro Machaqueiro *EMEA Sales Manager* da SciAps pela informação e orientação prestada quanto ao funcionamento e manuseamento em segurança do analisador de fluorescência de raios-X portátil utilizado no caso de estudo.

❖ À minha namorada Viviane pelo incentivo e paciência demonstrados ao longo de todo o mestrado e em especial na fase final da redação deste trabalho.

❖ À “malta do Arco” pela companhia e jolas no fim de alguns dias mais cansativos de trabalho.

❖ Um agradecimento especial aos meus pais (António e Vera), por todo o apoio, ajuda e incentivo que sempre demonstraram ao longo de toda a minha vida.

A todos vós quero demonstrar o meu agradecimento.

Um profundo e sincero Bem Haja!



## Resumo

O presente relatório enquadra-se no âmbito do mestrado em Geologia Aplicada, ramo de Geologia de Engenharia, da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. Refere-se ao estágio desenvolvido entre o dia 1 de abril de 2019 e 31 de janeiro de 2020 na empresa de consultoria ambiental *EDZ – Environmental Consulting, Lda.* sediada em Lisboa. Teve como principal objetivo a aprendizagem e aplicação numa obra da técnica de análise por fluorescência de raios-X portátil para a caracterização expedita de solos contaminados por “metais pesados” por forma a identificar solos classificáveis como resíduos perigosos. Esta técnica também permitiu a identificação em tempo real de solos (ou manchas de solos) com concentrações de “metais” acima dos respetivos valores de referência para a qualidade de solos, podendo assim ajudar na identificação de situações de potencial risco para a saúde humana ou recetores ecológicos.

Os últimos anos têm sido marcados por um aumento na construção de novos edifícios em Portugal, muitos deles em locais previamente ocupados por indústrias, ou seja, em terrenos eventualmente contaminados. Para além dos potenciais riscos para a saúde humana e ambiente, associados à presença de agentes contaminantes nos solos, o custo associado à remoção e eliminação/tratamento de solos contaminados pode ser muito elevado comparativamente aos solos não contaminados. Uma correta avaliação dos contaminantes presentes no solo bem como as suas concentrações são essenciais para uma correta gestão de solos escavados, permitindo assim controlar os custos de remediação dos locais contaminados. Sendo os “metais pesados” um dos grupos de contaminantes mais comum em locais contaminados, torna-se necessário dispor de tecnologias que permitam em tempo real identificar estes elementos em concentrações elevadas, isto é, perto ou acima de concentrações que tornem os resíduos perigosos.

Numa fase inicial deste trabalho foi analisado o enquadramento legal a nível nacional das leis atualmente aplicadas em termos da contaminação de solos e a metodologia do processo de classificação de resíduos (solos escavados) nas várias fases de estudo existentes. Foi igualmente feita a aprendizagem na ótica do utilizador do equipamento portátil de fluorescência de raios-X portátil (XRFP), modelo X-200 da marca SciAps, quanto ao funcionamento e limitações do analisador, aprendizagem de técnicas e estratégias de amostragem de solos, quer por meios mecânicos quer por meios manuais.

O caso de estudo realizado no âmbito deste projeto incluiu a realização de três experiências: a avaliação do desempenho do analisador X-200 quanto a repetibilidade e reprodutibilidade de dados por análise de amostras de solos certificadas; acompanhamento da equipa técnica da EDZ em campo (Obra A) para recolha de amostras e análise expedita *in loco* com o analisador portátil, avaliação e comparação dos dados obtidos em laboratório e de campo para determinação da perigosidade dos resíduos; e análise dos efeitos da preparação das amostras (nomeadamente crivagem e secagem) sobre a qualidade dos dados obtidos com o analisador portátil.

Os resultados obtidos permitiram comprovar que o analisador de XRFP utilizado permite identificar amostras potencialmente perigosas e obter resultados fiáveis no que respeita a concentração dos “metais pesados” presentes. A implementação de uma análise com XRFP como auxiliar para a diagnóstico permite efetuar um rastreio rápido de um local ou depósitos de material, possibilitando a delimitação de áreas e volumes de solos/resíduos mais contaminados, otimizar planos de amostragem para zonas específicas, efetuar o acompanhamento da remoção de resíduos numa fase de escavação em obra, entre outras funcionalidades.

Palavras-Chave: “Metais pesados”, Fluorescência de Raios-X portátil, solos contaminados, avaliação de perigosidade.



## Abstract

This report falls within the scope of the master's degree in Applied Geology, branch of Engineering Geology, from the Faculty of Sciences of the University of Lisbon. It refers to the internship developed between April 1<sup>st</sup> of 2019 and January 31<sup>st</sup> of 2020 at the environmental consulting company *EDZ - Environmental Consulting, Lda.* based in Lisbon. The main purpose was the learning and characterization of contaminated soils by “heavy metals” through the technique of portable X-ray fluorescence analysis, applied to a construction site for real-time identification of hazardous waste. The X-Ray portable technique also allows to identify in real time “heavy metal” concentrations in soils which are over references values and thus identify potential risk situations for humans and ecologic receivers.

In the last few years due to the increase of constructions in Portugal, but mainly Lisbon, in places previously occupied by industries, potential contaminated sites are being occupied which may result in a risk to human health. In addition to the risk associated with contaminants, the price of removing contaminated soils involves a high cost compared to uncontaminated soils, so a correct assessment of contaminants in the soil as well as their concentrations are essential for the correct management of excavated soils. Being “heavy metals” a common pollutant in contaminated sites, it is important to have a technology that allows to identify “heavy metals” in concentrations that may turn the wastes hazardous.

In an early phase of this work, the legal framework of the laws currently applied in Portugal in terms of soil contamination and the methodology of the waste classification process were analyzed. The learning of the portable X-ray fluorescence equipment model X-200 of the *SciAps* brand, was also done, regarding the functioning and limitations of the analyzer, and sampling techniques by manual/mechanical methods.

The study carried included the evaluation of the performance of the X-200 analyzer in terms of data repeatability and reproducibility by analyzing samples of certified contaminated soils; sample collecting in field (construction site A) with EDZ technical team and sample analysis *in situ* with the portable analyzer; comparison of laboratory and field data regarding the excess of reference values; analysis and hazard classification of samples according to applicable regulations and standards (hazard characteristics and waste classification); analysis of the quality of the data obtained with a portable analyzer regarding the preparation of the sample for analysis.

The results obtained allowed to prove that the XRFP analyzer used allows to identify potentially dangerous samples and obtain reliable results regarding the concentration of “heavy metals” present. The implementation of an analysis with XRFP as an aid to the diagnosis allows a quick tracking of a place or material deposits, allowing the delimitation of areas and volumes of most contaminated soils / residues, optimizing sampling plans for specific zones, carrying out the monitoring the removal of waste in an excavation phase on site, among other features.

Keywords: “Heavy metals”, portable X-ray fluorescence, contaminated soils, hazard assessment.



# Índice

Índice de Figuras .....	ix
Índice de Tabelas.....	x
Lista de Abreviaturas.....	xi
1. Introdução .....	1
1.1. Enquadramento do tema.....	1
1.2. Objetivos do relatório e estágio.....	2
1.3. Empresa de estágio.....	2
1.4. Estrutura do relatório.....	3
2. O Solo.....	4
3. Contaminação do solo.....	7
3.1. Contaminantes inorgânicos .....	7
3.1.1. Metais pesados e metaloides .....	7
3.1.2. Radionuclídeos .....	9
3.1.3. Nutrientes .....	9
3.2. Contaminantes orgânicos .....	9
3.2.1. Hidrocarbonetos de petróleo.....	9
3.2.2. Compostos Orgânicos Voláteis .....	10
3.2.3. Bifenilos policlorados.....	11
3.2.4. Dioxinas/Furanos.....	11
3.2.5. Pesticidas .....	11
4. Enquadramento Legal .....	13
4.1. Regime Geral da Gestão de Resíduos .....	14
4.2. Regime Jurídico da Responsabilidade por Danos Ambientais.....	14
4.3. Regime das Emissões Industriais .....	15
4.4. Regime de Avaliação de Impacte Ambiental .....	15
4.5. Outros Regimes Aplicáveis .....	16
4.6. Projeto Legislativo Pro-Solos.....	16
5. Metodologia de avaliação de contaminação de solos.....	18
5.1. Fase de Avaliação Preliminar .....	20
5.2. Fase de Avaliação Exploratória.....	21
5.2.1. Valores de Referência .....	22
5.3. Fase de Avaliação Detalhada e Análise de Risco.....	24
5.3.1. Análise Quantitativa de Risco .....	24

5.4. Elaboração do plano de descontaminação dos solos e Licenciamento da operação de descontaminação .....	25
5.5. Fase de Licenciamento/comunicação prévia de operação urbanística .....	26
5.6. Execução do Plano de Descontaminação dos Solos.....	26
5.6.1. Classificação da perigosidade dos resíduos.....	27
5.6.2. Atribuição do código LER.....	33
5.6.3. Avaliação da admissibilidade em aterros .....	34
6. Plano de amostragem .....	36
7. Fluorescência de Raios-X Portátil.....	40
7.1. Modo de Operação .....	40
7.2. Fonte de raios-X primários.....	41
7.3. Interação dos raios-X com amostra.....	41
7.4. Detecção e processamento dos raios-X característicos .....	43
8. Caso de estudo.....	46
8.1. Introdução.....	46
8.2. Análise com XRFP de amostras certificadas.....	46
8.2.1. Metodologia aplicada .....	47
8.2.2. Resultados .....	47
8.3. Análise de solos Obra A.....	50
8.3.1. Descrição da Área de Estudo.....	50
8.3.2. Metodologia aplicada .....	51
8.3.3. Resultados .....	53
Comparação com valores de referência.....	54
Análise de perigosidade.....	65
8.3.4. Discussão de resultados.....	71
8.4. Análise de amostras da fração fina Obra A.....	71
8.4.1. Metodologia adotada .....	72
8.4.2. Resultados .....	72
9. Conclusões e sugestões para trabalho futuro.....	76
Bibliografia.....	78
Anexos.....	82
Anexo I – Determinação do fator de conversão dos elementos nas respectivas substâncias .....	83
Anexo II – Resultados dos ensaios com XRFP nas amostras certificadas BAM (unidades mg/kg) .....	84
Anexo III – Resultados analíticos laboratoriais (unidades mg/kg) .....	85

Anexo IV – Resultados das medições efetuadas com analisador XRF em campo (unidades mg/kg) .....	87
Anexo V – Concentrações dos compostos “metálicos” considerados para o caso de estudo (unidades mg/kg) .....	93
Anexo VI – Resultados do analisador XRF da fração inferior a 0,250 mm (unidades mg/kg) ....	95

## Índice de Figuras

Figura 2.1. Diagrama triangular de classificação de solos (retirado de <a href="https://docplayer.com.br/1108540-Formas-de-classificacao-dos-solos.html">https://docplayer.com.br/1108540-Formas-de-classificacao-dos-solos.html</a> ) .....	4
Figura 3.1. Estrutura química da molécula de benzeno (adaptado de <a href="http://chemistry2.csudh.edu/rpendarvis/benzRep.GIF">http://chemistry2.csudh.edu/rpendarvis/benzRep.GIF</a> ) .....	10
Figura 3.2. Estrutura química da molécula de PCB 77 (adaptado de <a href="http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&amp;pid=S0100-40422001000300016">http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&amp;pid=S0100-40422001000300016</a> ) .....	11
Figura 5.1. Fluxograma da metodologia utilizada para a caracterização e avaliação de solos contaminados.....	19
Figura 6.1. Ilustração dos métodos de amostragem compósita (esquerda) e amostragem multi-incremental (direita) (adaptado de (CLU-IN, 2008)) .....	37
Figura 7.1. Disposição da instrumentação interna de um aparelho de FRXP (imagem retirada de <a href="https://openei.org/wiki/Hand-held_X-Ray_Fluorescence_(XRF)">https://openei.org/wiki/Hand-held_X-Ray_Fluorescence_(XRF)</a> ) .....	41
Figura 7.2. Ilustração dos componentes de um tubo de Raios-X (adaptado de Brouwer, 2010) .....	41
Figura 7.3. Ilustração dos três principais tipos de interação de Raios-X com uma amostra (adaptado de Brouwer, 2010).....	42
Figura 7.4. Principais transições de elétrons nas orbitais mais internas de um átomo (retirado de (Brouwer, 2010)).....	43
Figura 7.5. Espectro de emissão de Raios-X obtido através de análise de dados do aparelho de FRXP X-200.....	43
Figura 7.6. Verificação da precisão das medições obtidas em ensaios de XRF portátil através da análise de amostras padronizadas (imagem retirada de CLU-IN, 2018).....	45
Figura 8.1. Cápsulas com as amostras BAM.....	47
Figura 8.2. Medição sobre uma amostra BAM com analisador X-200.....	47
Figura 8.3. Esquema da disposição dos pontos de amostragem no local de estudo .....	51
Figura 8.4. Exemplo da escavação de um poço e divisão em depósitos temporários .....	52
Figura 8.5. Exemplo das frações de solo separadas e identificação de uma amostra.....	52
Figura 8.6. Exemplo de como foram realizadas as medições com XRF in loco.....	53
Figura 8.7. Amostras acima do valor de referência para o elemento arsénio (18 mg/kg).....	59
Figura 8.8. Amostras acima do valor de referência para o elemento crómio (160 mg/kg) .....	59
Figura 8.9. Amostras acima do valor de referência para o elemento cobre (180 mg/kg).....	60
Figura 8.10. Amostras acima do valor de referência para o elemento níquel (130 mg/kg).....	60

Figura 8.11. Amostras acima do valor de referência para o elemento chumbo (120 mg/kg).....	61
Figura 8.12. Amostras acima do valor de referência para o elemento zinco (340 mg/kg).....	61
Figura 8.13. Representação gráfica da análise regressiva para o elemento cobre (Cu), chumbo (Pb), níquel (Ni) e zinco (Zn) e respectivos valores das equações da reta e valores de $R^2$ .....	74

## Índice de Tabelas

Tabela 3.1. Fontes de “metais pesados” no solo (adaptado de Blatt, 1997).....	8
Tabela 5.1. Valores de referência para “metais pesados” para solos pouco profundos (adaptado da tabela C “Valores de referência para solos pouco profundos”, do Guia técnico da APA (APA, 2019b)).....	22
Tabela 5.2. Concentrações admissíveis segundo o Rationale Document para os oito elementos que serão analisados no caso de estudo (tabela adaptada do Rationale Document, “Soil Components for Table 3 – FullDepth, Non-potable water scenario (OME, 2011a)) .....	23
Tabela 5.3. Parâmetros Considerados na avaliação de Perigosidade dos oito “metais” considerados no caso de estudo.....	29
Tabela 5.4. Concentrações mínimas que tornam uma amostra automaticamente perigosa para os oito elementos considerados para o caso de estudo.....	32
Tabela 5.5. Valores limites para admissibilidade de resíduos nas várias categorias de aterro (adaptado da tabela 2, 3, 4, 7 e 8 do Anexo IV do DL 183/2009) .....	35
Tabela 8.1. Concentrações elementares médias e principais parâmetros estatísticos para as 20 medições realizadas sobre cada amostra BAM .....	48
Tabela 8.2. Resultados analíticos 108 amostras em análise para o caso de estudo (resultados em mg/kg) .....	55
Tabela 8.3. Concentrações das substâncias das 49 amostras consideradas para avaliação de perigosidade .....	68
Tabela 8.4. Amostras que foram classificadas como perigosas pelos dois métodos analíticos utilizados e respectivos critérios de classificação .....	70
Tabela 8.5. Resultados de LAB e XRFP para as amostras da fração fina (<0,250 mm) da Obra A .....	72
Tabela 8.6. Concentrações elementares médias e principais parâmetros estatísticos.....	73

## **Lista de Abreviaturas**

AIA – Regime de Avaliação de Impacte Ambiental  
APA – Agência Portuguesa do Ambiente  
AQR – Análise Quantitativa de Risco  
ARH – Administrações das Regiões Hidrográficas  
ARR – Autoridade Regionais de Resíduos  
As – Arsénio  
ASTM – American Standards for Testing and Materials  
BTEX – Benzeno-Tolueno-Etilbenzeno-Xileno  
CCDR – Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional  
CCDR LVT – Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional de Lisboa e Vale do Tejo  
Cd - Cádmiio  
CHC – Hidrocarbonetos Cloretados  
CIRVER - Centro Integrado de Recuperação, Valorização e Eliminação de Resíduos  
CML – Câmara Municipal de Lisboa  
Cr - Crómio  
Cu – Cobre  
DL – Decreto-Lei  
EDXRF – Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva  
FAD – Fase de Avaliação Detalhada  
FAE – Fase de Avaliação Exploratória  
FAP – Fase de Avaliação Preliminar  
Hg - Mercúrio  
IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry  
LA – Lei da Água  
LAB - Laboratório  
LER – Lista Europeia de Resíduos  
LUA – Licenciamento Único de Ambiente  
Ni – Níquel  
PAH – Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos  
Pb - Chumbo  
PDM - Plano Diretor Municipal  
PGRH – Planos de Gestão das Regiões Hidrográficas  
RA – Regime Jurídico da Responsabilidade por Danos Ambientais  
RCD – Resíduo de Construção e Demolição

REI – Regime de Emissões Industriais

RGGR – Regime de Geral de Gestão de Resíduos

SILiAmb – Sistema Integrado de Licenciamento do Ambiente

WDXRF – Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Comprimento de Onda

XRF – Fluorescência de Raios-X

XRFP – Fluorescência de Raios-X portátil

Zn – Zinco



# 1. Introdução

## 1.1. Enquadramento do tema

A crescente procura de terrenos para obras urbanísticas nas grandes cidades portuguesas leva a que sejam utilizados cada vez mais terrenos que eram/são ocupados por fábricas e indústrias. Para além disto, no interior das cidades o elevado custo por metro quadrado das áreas disponíveis obriga a escavações para construção de pisos subterrâneos por forma a garantir a oferta de lugares de estacionamento exigidos nos regulamentos, como o Plano Diretor Municipal de Lisboa.

Ao serem escavados solos em zonas ocupadas por fábricas e indústrias, existe uma maior probabilidade de os solos se encontrarem contaminados. Os “metais pesados” como sendo um dos principais grupos de poluentes existentes no solo (EEA, 2014), podem estar presentes em concentrações acima dos respetivos valores de referência para a qualidade de solos. Uma possível utilização destes terrenos para usos mais sensíveis, como o uso residencial, poderá constituir um risco para a saúde humana e para o ambiente devido aos contaminantes que podem ter sido deixados para trás.

Para além do risco existente para a saúde humana e ambiente, a remoção de solos numa escavação acarreta custos elevados consoante o grau de contaminação dos solos. Por exemplo, o custo associado à remoção de terras de uma obra em Lisboa pode variar entre: 5€/ton para remoção, transporte e eliminação de solos em vazadouros (recuperação ambiental e paisagística de pedreiras); cerca de 100€/ton para remoção, transporte e eliminação de resíduos em aterro de inertes e cerca de 250€/ton para remoção e encaminhamento de resíduos perigosos para um Centro Integrado de Recuperação, Valorização e Eliminação de Resíduos (CIRVER) (Ribeiro & Rainho, 2019).

Em locais/obras onde existam indícios de contaminação por “metais pesados” devido ao histórico do local, ou já tenha sido confirmada a contaminação do solo e é necessário proceder a uma delimitação mais precisa do local contaminado, a espessura de solo e volumes a ser removidos ou remediados necessitam de ter um suporte analítico para a tomada de decisões. A análise tradicional em laboratório de amostras de solo para “metais pesados” segue um conjunto de passos que pode ser demorado até à obtenção de resultados (recolha de pelo menos 150 gramas de amostra, transporte/envio das amostras para laboratório, preparação das amostras no laboratório, análise, obtenção de resultados e envio dos resultados ao cliente). A realização deste processo numa fase preliminar de estudo de um local potencialmente contaminado ou em fase de remediação/remoção de solos, produz custos adicionais e aumenta prazos de tempo, o que torna ineficiente a gestão dos solos em especial no caso de remoção dos mesmos.

A técnica de análise por espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF) é um método analítico comprovado que permite determinar a concentração de metais e metaloides em amostras de solo (Young *et al.*, 2016). Os analisadores de XRF sempre foram utilizados como aparelhos de bancada em laboratórios, mas nos últimos 30 anos foram criados e desenvolvidos equipamentos portáteis de fluorescência de raios-X (XRFP), o que permite atualmente utilizar a tecnologia de XRF em campo e analisar amostras de solo *in-loco* e obter resultados em tempo-real. Esta tecnologia apresenta assim potencial para ser aplicada em análise expedita de solos contaminados por “metais pesados” em obras para determinação da concentração dos metais e metaloides mais frequentemente responsáveis por contaminação, tais com o arsénio, cobre, zinco, crómio, níquel e chumbo. A implementação de um plano de amostragem com utilização de um equipamento de XRFP para análise *in-loco* de amostras de solos permite a obtenção de resultados em tempo real quanto à concentração de “metais pesados” numa amostra, permite a realização de um maior número de ensaios e assim maior detalhe na determinação das áreas e volumes de solos contaminados e tem um custo e tempo de análise mais reduzido comparativamente à realização de ensaios em laboratório.

A avaliação de risco e avaliação de perigosidade são processos de análise comparativa de concentrações de contaminantes com valores de referência e limites de concentração respetivamente. A análise de risco é

feita para avaliar a possibilidade de existir um risco para a saúde humana e ambiente, os valores de referência utilizados são muito mais baixos do que os limites de concentração que tornam o solo um resíduo perigoso (*i.e.*, Valor de Referência do níquel é de 100 ppm e o Limite de Concentração é de 1000 ppm).

Os resultados obtidos por equipamentos de XRFP são menos precisos relativamente a ensaios de laboratório, mas em casos em que a contaminação por “metais pesados” já tenha sido confirmada por estudos anteriores, os equipamentos XRFP têm precisão suficiente para separar amostras contaminadas de amostras não contaminadas. Juntamente com algumas amostras de controlo em laboratório para confirmação dos resultados obtidos por XRFP, o equipamento de XRFP torna-se um ferramenta com bastante potencial para identificação em tempo real da existência de risco ou perigosidade dos solos por “metais pesados”.

## **1.2. Objetivos do relatório e estágio**

Os objetivos principais definidos para este trabalho foram de avaliar o desempenho do analisador de XRFP para caracterização expedita de solos e identificação em tempo real de solos classificáveis como resíduos perigosos devido às concentrações de “metais pesados”. No âmbito deste trabalho, entende-se por “metais pesados” os elementos pertencentes ao grupos dos metais pesados, *s.s.*, como é o caso do chumbo e zinco, e os elementos com propriedades físico-químicas semelhantes ao metais pesados, como é o caso do metaloide arsénio. Os elementos referidos caracterizam-se por ter uma elevada massa atómica, densidade e toxicidade. Neste trabalho serão analisados apenas oito “metais pesados” (arsénio, cádmio, cobre, chumbo, crómio, níquel, mercúrio e zinco) e por razões de simplificação serão designados ao longo deste documento por “metais pesados”.

Nesta medida foi desenvolvido o estágio curricular na empresa EDZ – Environmental Consulting, Lda., no âmbito do mestrado em Geologia Aplicada, Ramo de Geologia de Engenharia da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, onde foi possível acompanhar o processo de avaliação de contaminação de uma obra e implementar ao mesmo tempo uma metodologia de análise com XRFP para avaliar o desempenho do analisador.

Foi definido o seguinte procedimento a desenvolver ao longo do estágio que decorreu entre 1 de abril de 2019 e 31 de janeiro de 2020:

- Aprendizagem na ótica do utilizador do funcionamento e limitações de utilização do equipamento de XRFP, neste caso da marca SciAps modelo X-200, bem como os procedimentos de segurança;
- Análise bibliográfica da legislação em vigor em território nacional referente à contaminação de solos, gestão de resíduos de construção e demolição (RCD), critérios para admissão de resíduos nas várias classes de aterro e normas nacionais e internacionais sobre solos contaminados;
- Análise bibliográfica referente a estratégias e normas para a elaboração e implementação de planos de amostragem de solos/resíduos, quer a partir de grandes depósitos temporários quer a partir de amostras recolhidas diretamente do solo.
- Aprendizagem das regras de classificação de perigosidade de resíduos, com base em legislação nacional aplicável;
- Aprendizagem de métodos estatísticos para determinação da concentração média dos constituintes no solo;
- Aplicação a obra de construção civil para identificação em tempo real de resíduos perigosos;
- Interpretação de resultados e estabelecimento de conclusões.

## **1.3. Empresa de estágio**

O estágio foi desenvolvido na empresa de consultoria ambiental EDZ- Environmental Consulting, Lda., iniciou-se no mês de abril de 2019 e terminou em janeiro de 2020. A empresa EDZ foi fundada em 2012 para fazer face à crescente necessidade em Portugal de consultoria na investigação de solos contaminados e outros

passivos ambientais. Os serviços prestados pela EDZ vão desde o planeamento e execução de estudos preliminares (Fase I) e investigações detalhadas (Fase II) de locais potencialmente contaminados, à preparação de cadernos de encargos, bem como à identificação e implementação de soluções de remediação.

## **1.4. Estrutura do relatório**

O presente relatório encontra-se dividido em nove capítulos; em seguida é descrito o conteúdo de cada um destes capítulos.

O primeiro capítulo corresponde à introdução; neste é feito o enquadramento do trabalho e definidos os objetivos, é feita uma breve descrição da empresa onde está a ser realizado o estágio e descrita a estrutura de relatório.

O segundo capítulo contém uma definição de solo, é feita uma descrição das várias fases que constituem o solo (fração mineral, a fração líquida, a fração gasosa e a fração orgânica) e como estas diferentes fases influenciam a propagação/contenção de contaminantes no solo.

O terceiro capítulo contém uma descrição dos principais contaminantes orgânicos e inorgânicos que se encontram no solo a nível europeu, são eles, “metais pesados” e metaloides, radionuclídeos, nutrientes, hidrocarbonetos de petróleo, compostos orgânicos voláteis, bifenilos policlorados, dioxinas/furanos e pesticidas. É feita uma descrição dos vários contaminantes, as principais fontes e os efeitos que causam na saúde humana e ambiente.

O quarto capítulo contém o enquadramento legal atualmente empregue em Portugal na temática de gestão de solos contaminados (RGGR, RA, REI, AIA). Os solos (incluindo solos escavados de locais contaminados) e rochas provenientes de locais de obras são considerados resíduos de construção e demolição. É feita também uma breve ressalva ao projeto de decreto lei Pro-Solos e as alterações que poderá introduzir no âmbito da gestão dos solos contaminados.

O quinto capítulo contém uma descrição do processo de avaliação de solos contaminados nas várias fases de avaliação de contaminação que existem para um local potencialmente contaminado (Fase Preliminar, Fase Exploratória, Fase de Avaliação Detalhada e Análise de Risco, Fase de Execução do Plano de Descontaminação, Fase de Monitorização). As várias fases de estudo encontram-se representadas num fluxograma e em cada subcapítulo é feita uma descrição dos trabalhos envolvidos e é feita uma referência a outras Leis e Normas aplicáveis nestas várias fases.

O sexto capítulo contém uma descrição do processo de amostragem, dos vários tipos de amostragem mais utilizados na análise de solos e as vantagens/desvantagens de cada método.

O sétimo capítulo contém uma descrição do funcionamento do aparelho de Fluorescência de Raios-X Portátil (XRFP) e dos várias componentes que constituem a máquina. É igualmente feita uma descrição das principais condicionantes deste método analítico e do efeito da preparação das amostras nos resultados obtidos.

O oitavo capítulo apresenta o estudo de caso efetuado no âmbito do estágio. Neste capítulo é efetuada a avaliação do desempenho do analisador portátil de XRFP quanto à reprodutibilidade e repetibilidade de resultados por análise de amostras padrão; análise da capacidade do analisador portátil em identificar amostras potencialmente perigosas, e o efeito da preparação das amostras sobre os resultados obtidos.

O capítulo nove apresenta as conclusões e recomendações futuras quanto aos resultados obtidos do estudo de caso efetuado retiradas do caso de estudo efetuado.

Por fim, são apresentadas as referências bibliográficas e anexos.

## 2. O Solo

O solo tem inúmeras funções de elevada importância socioeconômica e ambiental. O solo tem o papel de suporte para o crescimento de plantas, material de construção e ainda filtro natural para as águas subterrâneas. Por ter várias funções, este tem também diversas definições conforme for a temática em que é tratado. Em geologia o solo é definido como a camada superficial da crosta terrestre, que resulta da alteração e decomposição de rocha *in situ* ou acumulação de minerais transportados por água, vento ou gelo (Nortcliff, *et al.*, 2012), em engenharia é definido como um conjunto natural de partículas minerais que podem ser separadas por agitação em água, e em pedologia é considerado como sendo material mineral e orgânico não consolidado existente imediatamente à superfície da Terra que serve como meio natural para a fixação das raízes das plantas e o seu crescimento (Loynachan, *et al.*, 1999).

Para este trabalho considera-se a definição de solo conforme a norma ISO 11074: 2015, “a camada mais superficial da crosta da terrestre transformada por processos climáticos e físicos/químicos e biológicos, composto por partículas minerais, matéria orgânica, água, ar e organismos vivos organizada em horizontes genéricos do solo.” Desta definição resultam quatro frações que constituem o solo (fração mineral, fração orgânica, fração gasosa e fração líquida). Pretende-se neste capítulo definir os principais constituintes do solo e as suas propriedades físicas e químicas.

### Fração mineral

A fração mineral do solo é constituída por fragmentos de rocha, minerais, primários e secundários com diferentes formas, tamanhos, distribuição e composição mineralógica. A distribuição em percentagem ponderal das partículas do solo de acordo com as suas dimensões (granulometria) através de um diagrama triangular de classificação de solos como o diagrama de Feret (Figura 2.1.) permite atribuir uma classificação textural ao solo (Fernandes, 2012).

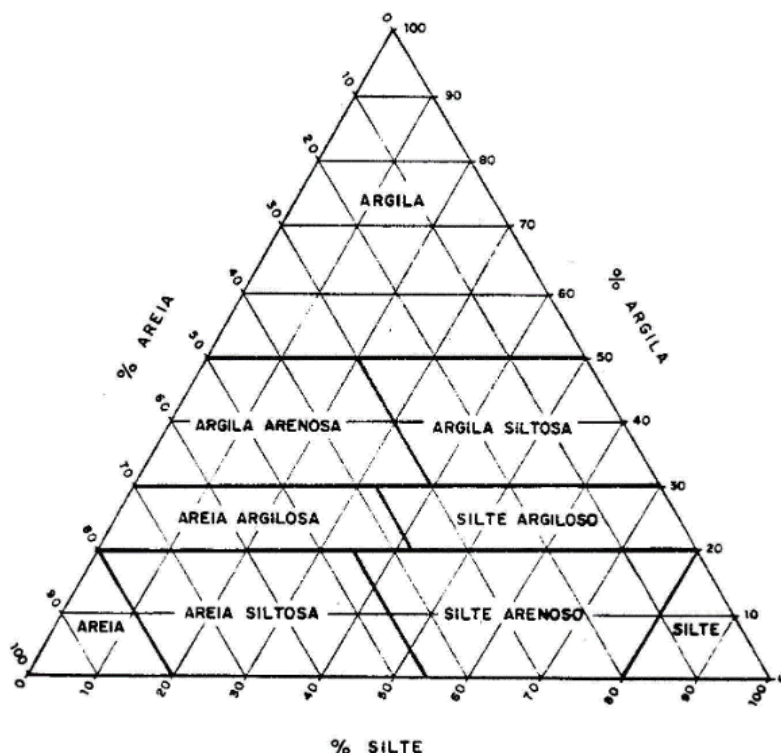


Figura 2.1. Diagrama triangular de classificação de solos (retirado de <https://docplayer.com.br/1108540-Formas-de-classificacao-dos-solos.html>)

A classificação de solos é feita com base em três classes granulométricas: areias, partículas com diâmetro entre 2mm e 0,06mm; siltes, partículas com diâmetro entre 0,06mm e 0,002mm e argilas, partículas

com diâmetro inferior a 0,002mm. As partículas com dimensões superiores às areias são constituídas exclusivamente por minerais primários e fragmentos de rocha. Sempre que existam elementos grosseiros numa percentagem superior a 5%, a fração grosseira é rejeitada para evitar erros de classificação (Jorge, 2001).

A fração de solo com dimensão de areias é a fração mais grosseira utilizada para a caracterização do solo, é constituída essencialmente por minerais primários, fragmentos de rocha com mais do que um mineral e outras partículas orgânicas e inorgânicas. Relativamente às suas propriedades físicas, a areia tem fraco poder de retenção de água e substâncias dissolvidas, é permeável, não plástica e incoerente quando seca, quimicamente é relativamente inerte (Jorge, 2001).

As partículas de dimensão dos siltes são constituídas na sua maioria por minerais primários muito reduzidos e com uma superfície de alteração, material ferruginoso e calcário, agregados de quartzo e argilas. Fisicamente o silte tem uma capacidade considerável para reter água, quimicamente, é relativamente inerte, mas a presença de minerais primários, parcialmente alterados, e/ou agregados podem influenciar essa propriedade (Jorge, 2001).

A fração argilosa é constituída maioritariamente por minerais secundários resultante da alteração de minerais primários em condições e processos específicos. Os minerais de argila são os principais minerais secundários e têm um papel fundamental nas propriedades físicas do solo devido à sua química (estrutura, superfície específica, capacidade de adsorção, trocas iónicas, etc.). As propriedades físicas mais importantes são o poder de retenção de água e a capacidade de adesividade e plasticidade que têm, por serem quimicamente muito ativas. Os minerais de argila vão assim desempenhar um papel essencial na agregação dos solos e das substâncias orgânicas (Jorge, 2001).

A distribuição granulométrica do solo para as três classes referidas (textura), juntamente com o arranjo e distribuição destas partículas na matriz solo (estrutura) são os principais parâmetros que definem propriedades físicas e químicas do solo. A textura e estrutura das partículas do solo e as propriedades químicas das partículas, em especial das argilas, influenciam propriedades físicas e químicas como por exemplo a porosidade, compactidade, permeabilidade, capacidade de trocas catiónicas, pH do solo, entre outros. As outras frações que formam o solo (fração líquida, gasosa e orgânica) estão assim dependentes das propriedades físicas e químicas da fração mineralógica (Jorge, 2001).

#### Fração Líquida

Entende-se por fração líquida do solo, a proporção líquida no solo geralmente constituída por água que se encontra retida nos poros e se infiltra neste. Também existe água associada à composição química de minerais e água sob a forma de vapor. A água pode ser classificada como água higroscópica (resulta da adsorção por partículas, especialmente de argila), água de capilaridade (resulta do fenómeno de capilaridade) e água gravítica (água que circula livremente pelo solo por ação da gravidade) (Jorge, 2001).

A capacidade da água em se mover por entre os poros do solo e interagir com as partículas que o constituem vai promover trocas catiónicas entre partículas e a água e assim promover a mobilização de iões pelo solo. A alteração das propriedades iónicas do solo por sua vez influencia outros parâmetros como por exemplo o potencial redox, acidez ativa (pH), condutividade elétrica, capacidade de trocas catiónicas, entre outros (Guarçoni & Nogueira da Costa, 2015).

#### Fração Gasosa

A fração gasosa é constituída por ar e vapor de água. A composição dos gases presentes é semelhante à composição atmosférica, mas contém mais dióxido de carbono e menos oxigénio. O oxigénio é principalmente consumido por microrganismos e pelas raízes de plantas, o dióxido de carbono é libertado pelos microrganismos. O ar existente no solo vai influenciar a concentração de matéria orgânica presente no solo, pois é indispensável para as reações químicas e biológicas que se desenvolvem neste (Jorge, 2001). O ar do

solo pode ter composições diferentes conforme a porosidade existente e a matéria orgânica do meio, que por sua vez influenciam a composição da fase líquida e orgânica presente no solo, como foi acima descrito.

### Fração Orgânica

A fração orgânica do solo é constituída por restos de plantas e organismos, em vários estados de decomposição, produtos excretados por seres vivos, microrganismos vivos que não se podem distinguir e separar do material orgânico morto. A matéria orgânica tende a acumular-se na camada mais superficial de solo e pode alterar as propriedades físicas do solo na medida em que influencia a capacidade retenção de água no solo e a proporção de água disponível para os organismos presentes neste (Jorge, 2001).

A concentração de matéria orgânica no solo é influenciada principalmente pelo clima, temperatura, topografia e grau de saturação do solo. A fração de matéria orgânica no solo também influencia a acidez do solo (pH). Por exemplo, se o pH aumentar vai promover a precipitação de “metais pesados” na forma de carbonatos, fosfatos, sulfatos e hidróxidos, produção de ácidos por ação de substâncias orgânicas com os metais, potencializar as trocas catiónicas (minerais de argila) e aumento do potencial de lixiviação de “metais pesados” (Guarçoni & Nogueira da Costa, 2015).

As propriedades físicas e químicas associadas ao solo e a respetiva influência que têm nas reações que ocorrem dentro deste, provocam alterações na adsorção, variação de pH, oxidação-redução, trocas catiónicas e solubilização entre partículas e contaminantes. Por sua vez estas mesmas reações, influenciam as próprias propriedades físicas do solo.

A introdução de poluentes e conseqüente contaminação do solo é muitas vezes inevitável, devido ao impacto do Homem no ambiente. O transporte e interação de poluentes com o solo depende de vários fatores. Este fatores incluem as propriedades do solo de acordo com as várias frações descritas (*i.e.*, mineralogia, matéria orgânica, humidade, porosidade), as propriedades químicas dos poluentes (*i.e.*, pressão de vapor, solubilidade) e fatores ambientais (*i.e.*, temperatura, precipitação). Se forem conhecidas as propriedades do solo bem como dos poluentes presentes, podem-se prever as reações que ocorrem entre o solo e o poluente e assim propor estratégias que reduzam os impactos ambientais de forma a promover uma utilização sustentável do solo consoante as atividades necessárias ao desenvolvimento humano.

### 3. Contaminação do solo

A contaminação do solo pode ser definida como a adição de substâncias/compostos químicos no solo por ação antropogénica, que modifique as suas características naturais, limitando o seu uso e degradando a qualidade das águas superficiais e subterrâneas, constituindo assim um risco para a saúde humana e ambiente (APA, 2020b; Costa, 2006). Neste contexto, um contaminante é definido como “substância presente no solo em resultado de ação antropogénica, que preencha os critérios relativos aos perigos para a saúde humana ou para o ambiente fixados no Regulamento (CE) n.º 1272/2008 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 16 de dezembro, na sua redação atual, relativo à classificação, rotulagem e embalagem de substâncias e misturas” (APA, 2019b).

Os locais contaminados apresentam assim riscos ambientais significativos para os ecossistemas terrestres e aquáticos. São fontes de poluição que podem resultar em efeitos ecotoxicológicos nos ecossistemas. Os contaminantes partilham propriedades físicas e químicas como toxicidade aguda e/ou crónica, alta persistência ambiental, em alguns casos alta mobilidade, o que leva à sua propagação como substâncias dissolvidas nas águas subterrâneas ou a lipofilicidade, levando à bioacumulação nas redes alimentares (Fent, 2004). Existe também uma implicação direta do risco dos solos contaminados na saúde humana devido à ingestão, inalação, contacto e absorção dérmica de contaminantes.

A contaminação de solos provoca um risco para a saúde humana e ambiente, devido à toxicidade dos vários contaminantes existentes no solo. Atualmente na União Europeia estima-se que existam mais de 2.5 milhões de locais potencialmente contaminados e cerca de 342 mil locais identificados como contaminados. Os resíduos municipais e industriais são os que mais contribuem para a contaminação de solos (38%), seguido pelo setor da indústria/comércio (34%). Os hidrocarbonetos de petróleo e “metais pesados” são os principais contaminantes dos solos, contribuindo cerca de 60% para a contaminação do solo (Panagos *et al.*, 2013).

Existem vários químicos que podem poluir o solo, desde simples iões inorgânicos a moléculas orgânicas complexas, e estes podem ser separados em duas classes principais: poluentes orgânicos e poluentes inorgânicos. Neste capítulo pretende-se descrever resumidamente quais os principais contaminantes existentes nas duas classes definidas, utilizando como critério desta divisão os grupos presentes em pacotes analíticos de análises laboratoriais, bibliografia sobre o tema da contaminação (Eugénio *et al.*, 2018; Duarte *et al.*, 2018; Mirsal, 2004) e segundo os grupos apresentados no Anexo 2 do Guia Técnico – Valores de Referência para o Solo (APA, 2019b). Pretende-se igualmente descrever a estrutura química dos grupos de contaminantes, as principais fontes antrópicas e utilizações, e os efeitos adversos para a saúde humana e ambiente.

#### 3.1. Contaminantes inorgânicos

Os contaminantes inorgânicos mais comuns incluem metais pesados, metaloides, radionuclídeos e nutrientes. Alguns destes elementos encontram-se naturalmente nos solos (*i.e.*, Fe, Cu, Zn) e são considerados micronutrientes em pequenas concentrações, ou podem ser considerados tóxicos se ultrapassarem certos valores de concentração; enquanto que outros são automaticamente considerados tóxicos (*i.e.*, Hg, As, Tl) por a sua presença se dever a contaminação por atividades Humanas. (Duarte *et al.*, 2018).

##### 3.1.1. Metais pesados e metaloides

Os metais são caracterizados pelo seu brilho, dureza, alta condutividade elétrica e térmica, maleabilidade, ductilidade e elevados pontos de fusão e ebulição. Dentro deste grupo de elementos existem alguns que apresentam uma densidade mais elevada que os demais e por isso são denominados por metais pesados (Ribeiro, 2013).

Os metaloides exibem propriedades intermedias entre os metais e não metais. Os metaloides são semicondutores (baixa condutividade elétrica e térmica), sólidos a temperatura ambiente, não maleáveis ou dúcteis. As propriedades físicas dos metaloides tendem a ser mais próximas dos elementos metálicos, mas as

suas propriedades químicas são mais parecidas com as dos elementos não metálicos (Blaber & Shrestha., 2020).

Atualmente consideram-se como principais metais e metaloides de preocupação para o ambiente os seguintes 16 elementos: antimônio (Sb), arsênio (As), bário (Ba), berílio (Be), cádmio (Cd), crômio (Cr), cobalto (Co), cobre (Cu), mercúrio (Hg), chumbo (Pb), molibdênio (Mo), níquel (Ni), selênio (Se), estanho (Sn), vanádio (V) e zinco (Zn). Dos elementos indicados, os mais comuns relacionados com a contaminação antropogénica são: As, Cd, Cu, Cr, Hg, Pb, Ni e Zn. As principais utilizações e fontes de contaminação destes oito elementos vêm descritos na Tabela 3.1.

Os elementos metálicos/metaloides mais comuns (As, Cd, Cu, Cr, Hg, Pb, Ni e Zn) encontram-se naturalmente no solo e alguns deles são essenciais para o próprio organismo humano, mas devido à contaminação antropogénica ocorre um aumento da concentração destes “metais” o que os torna tóxicos para a saúde humana e para o ambiente, dependendo da concentração destes no solo e do grau de exposição (Steffan *et al.*, 2018).

Tabela 3.1. Fontes de “metais pesados” no solo (adaptado de Blatt, 1997)

Elemento	Principais utilizações	Fontes de Contaminação
Arsênio (As)	Pesticidas, aditivo de rações para animais, detergentes.	Carvão, petróleo, escórias de minas, indústria metalúrgica, deposição atmosférica.
Cádmio (Cd)	Pigmentos de tinta, plásticos, baterias, galvanoplastia de ferragens.	Deposição atmosférica, indústria metalúrgica, indústria química.
Crômio (Cr)	Aço inoxidável, pigmentos de tinta, fabrico de tijolo, cromagem de metais.	Indústria metalúrgica, efluentes domésticos, lamas de efluentes.
Cobre (Cu)	Cabos elétricos, canalizações, bronze, galvanoplastia a latão.	Indústria metalúrgica, lamas de efluentes, deposição atmosférica.
Chumbo (Pb)	Pesticidas, baterias, produtos metálicos diversos, pigmentos, químicos diversos, aditivo de combustíveis derivados do petróleo, carvão.	Indústria metalúrgica, lamas de efluentes, deposição atmosférica.
Mercúrio (Hg)	Plásticos e equipamento elétrico, produção de químicos, pesticidas.	Centrais termoelétricas a carvão e deposição atmosférica.
Níquel (Ni)	Produtos químicos, baterias, combustão de petróleo, gás e carvão, ligas metálicas.	Indústria metalúrgica, lamas de efluentes, deposição atmosférica, efluentes domésticos.
Zinco (Zn)	Baterias, fabrico de borracha, revestimento de metais, diversas ligas metálicas incluindo o latão.	Indústria metalúrgica, deposição atmosférica, efluentes domésticos.

Os efeitos adversos destes contaminantes na saúde humana deve-se sobretudo à sua toxicidade em concentrações elevadas. Os efeitos mais comuns na saúde humana devido aos “metais” são:

- Problemas no sistema nervoso central;
- Problemas respiratórios, renais, gástricos e cardíacos por inalação de partículas;
- Irritação dérmica por contacto através da pele;
- Aumento da probabilidade de doenças carcinogénicas.

Os efeitos no ambiente são a poluição de águas subterrâneas, poluição de solos e a bioacumulação ao longo da cadeia alimentar devido à lipossolubilidade de certos elementos (Panagos *et al.*, 2013).

### **3.1.2. Radionuclídeos**

Os radionuclídeos são elementos químicos que são radioativos, ou seja, têm a capacidade de emitir radiação. Alguns destes elementos existem na natureza como urânio, rádio e radão, enquanto que outros são produzidos pelo ser humano como o (90) estrôncio ou (60) cobalto que resultam de sobre produtos em centrais nucleares (EPA, 2017b).

A radiação emitida pelos radionuclídeos tem efeitos adversos para a saúde humana como efeitos mutagénicos, doenças respiratórias, efeitos carcinogénicos e até morte. No ambiente os radionuclídeos estão presentes no solo, águas e ar e podem o que facilita a exposição de seres vivos quer por inalação, ingestão ou contacto dérmico com estes elementos.

### **3.1.3. Nutrientes**

Os nutrientes são compostos moleculares essencialmente constituídos por fósforo e nitrogénio que ocorrem naturalmente no meio ambiente e servem de suporte ao crescimento de plantas e animais, tanto terrestres como aquáticos. Os nutrientes são principalmente utilizados por plantas para sintetizar proteínas. Certas atividades humanas, no entanto, tendem a aumentar a concentração destes elementos no ambiente o que leva à contaminação de solos e águas por nutrientes (EPA, 2017a).

A contaminação por nutrientes está relacionada principalmente com meios aquáticos, mas as fontes destes poluentes vêm de atividades industriais e agrícolas que poluem grandes áreas de solo e conseqüentemente cursos de água e aquíferos.

O excesso de nutrientes em ambientes aquáticos leva à eutrofização de águas o que provoca um aumento da toxinas e compostos que causam um perigo para a saúde humana. No ambiente o aumento de nutrientes leva também à eutrofização da água e à criação de zonas anóxicas, uma vez que a decomposição das algas quando morrem consomem o oxigénio presente na água.

## **3.2. Contaminantes orgânicos**

O termo contaminantes orgânicos refere-se a compostos que contenham carbono na sua estrutura (com ou sem um grupo funcional) e incluem várias centenas de compostos. Os grupos mais comuns e importantes dos contaminantes inorgânicos são: hidrocarbonetos de petróleo, compostos orgânicos voláteis (halogenados e não halogenados), clorobenzenos, bifenilos policlorados, dioxinas/furanos e pesticidas (clorados, fosfatados e azotados).

Alguns destes elementos encontram-se naturalmente no ambiente resultantes da decomposição de matéria orgânica, emissões vulcânicas ou incêndios florestais. Estes compostos formados por causas naturais não tendem a encontrar-se em concentrações elevadas no ambiente.

### **3.2.1. Hidrocarbonetos de petróleo**

Os Hidrocarbonetos de Petróleo, muitas vezes referidos como Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPHs) são uma mistura de várias centenas de compostos derivados do petróleo. Devido à grande quantidade de compostos existentes neste grupo, torna-se impraticável determinar a concentração de cada composto individual. Como as propriedades das moléculas de TPHs dependem da sua composição, é frequente separar os hidrocarbonetos de petróleo em frações de acordo com o número átomos de carbono (US Department of Health and Human Services, 1999).

Como exemplo, no Anexo2 (APA, 2019b) os TPHs estão divididos nas seguintes frações: C6-C10, C10-C16, C16-C34 e C34-C50. Também se pode separar os TPHs noutras frações com diferentes números de átomos de carbono, por exemplo para separar as frações de acordo com a sua volatilidade, que regra geral diminui com o aumento do número de átomos de carbono (Robinson, 2013).

Os hidrocarbonetos de petróleo englobam outros contaminantes, como os BTEX, PAHs entre outros. A principal fonte destes contaminantes são principalmente produtos derivados de petróleo como o gás natural, gasolina, querosene, gasóleo, gasolina de avião, lubrificantes de petróleo, desengordurantes, asfalto e betuminosos. A exposição a TPHs ocorre pelo contacto com as várias fontes referidas (vapores de gasolina em postos de abastecimento, produtos de limpeza, derrames de óleos na estrada) (US Department of Health and Human Services, 1999).

### 3.2.2. Compostos Orgânicos Voláteis

Os compostos orgânicos voláteis (COVs) são definidos pela Diretiva 2004/42/CE do Parlamento Europeu e Conselho de 21 de abril de 2004 como: “um composto orgânico cujo ponto de ebulição inicial, à pressão normal de 101,3 kPa, seja inferior ou igual a 250°C.” Estes compostos podem ainda ser divididos em dois subgrupos, COVs não halogenados e COVs halogenados. As fontes de contaminação e utilização de COVs é semelhante para ambos os sub-grupos. Os compostos presentes no grupo dos COVs são produzidos por indústrias químicas e petrolíferas, processos de combustão, entre outros. Os compostos são utilizados em retardantes de chamas, solventes, desengordurantes, pesticidas, produção de borrachas, plásticos, entre outros (EPA, 2017c).

#### COVs não halogenados

Os COVs não halogenados são compostos químicos que não têm átomos do grupo dos halogéneos na sua estrutura química. Estes compostos podem ter um anel de benzeno associado (e.g. BTEX) ou não (e.g. cetonas). O benzeno tem fórmula química C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> e tem uma estrutura em anel hexagonal constituída por seis átomos de carbono com três ligações simples e três ligações duplas alternadas e cada átomo de carbono está ligado a um outro átomo de hidrogénio (Figura 3.1). Muitos contaminantes têm um anel de benzeno na sua estrutura (FRTR, 1997).

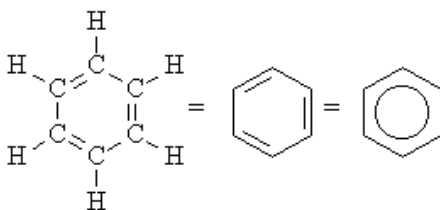


Figura 3.1. Estrutura química da molécula de benzeno (adaptado de <http://chemistry2.csudh.edu/rpendarvis/benzRep.GIF>)

A contaminação do solo por COVs não-halogenados ocorre com a adsorção de contaminantes na fase líquida em torno das partículas que constituem o solo ou nos poros que o constituem. A fração líquida pode depois evaporar e propagar-se pelo solo como vapor e/ou percolar pelo solo e interagir com aquíferos.

Os efeitos dos COVs não halogenados na saúde humana variam conforme o grau de exposição aos contaminantes. Os efeitos na saúde podem variar entre a irritação da pele, olhos, sistema respiratório e tonturas por exposição a concentrações baixas e por tempo reduzido, a efeitos carcinogénicos e mutagénicos se a exposição for prolongada e as concentrações de COVs elevadas.

#### COVs halogenados

Os COVs halogenados são compostos químicos que contêm um átomo do grupo dos halogéneos na sua estrutura química. Estes compostos podem ter um anel de benzeno associado (*i.e.*, clorobenzenos) ou não (*i.e.*, tricloroetileno, tetracloroetileno) (FRTR, 1997).

A contaminação do solo por COVs halogenados é idêntica à dos contaminantes não-halogenados, em que a fase líquida presente no solo fica adsorvida em torno das partículas de solo e pode propagar-se neste como vapor ou líquido.

Os efeitos na saúde devido à exposição de COVs halogenados é semelhante à dos COVs não halogenados.

### 3.2.3. Bifenilos policlorados

Os bifenilos policlorados (PCBs) são compostos orgânicos pertencentes à família dos hidrocarbonetos clorados. São formados por dois anéis de benzeno unidos por ligações carbono – carbono simples (Figura 3.2). O número de átomos de cloro e a sua localização numa molécula de PCB determinam as suas propriedades químicas e físicas (EPA, 2019).

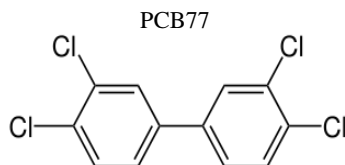


Figura 3.2. Estrutura química da molécula de PCB 77 (adaptado de [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422001000300016](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422001000300016))

As principais fontes de PCBs no meio ambiente deve-se à sua vasta produção e uso como misturas com diferentes graus de cloração entre as décadas de 1930 e 1980. Foram utilizados como fluidos dielétricos em equipamentos como os transformadores. As misturas com diferentes graus de cloração eram utilizadas como fluidos de refrigeração em sistemas transformadores e hidráulicos fechados, turbinas de gás, bombas de vácuo e retardantes de chamas no combate a incêndios (Pereira, 2004).

A contaminação do solo por PCBs ocorre com a adsorção de contaminantes na fase líquida em torno das partículas que constituem o solo ou nos poros que o constituem. A fração líquida pode depois entrar em contacto com água de aquíferos e contaminar estes ou ficar retida em torno das partículas do solo e nos poros deste.

Os bifenilos policlorados têm efeitos tóxicos, mutagénicos, teratogénicos nos seres humanos e são considerados poluentes orgânicos persistentes, ou seja, têm um tempo de permanência longo no ambiente e podem ser incorporados facilmente na gordura de animais bioacumulando-se ao longo da cadeia alimentar (EPA, 2019).

### 3.3.4. Dioxinas/Furanos

As dioxinas e furanos são o nome abreviado dado às dibenzo(p)dioxinas policloradas (PCCD) e dibenzofuranos policlorados (PCDF), respetivamente. As dioxinas e furanos são um subproduto que ocorre dos processos industriais e de combustão de matéria orgânica ou incineração de resíduos. (Pereira, 2004).

A distribuição das dioxinas e furanos no meio ambiente depende das propriedades físicas e químicas do contaminante. Estes contaminantes têm uma baixa solubilidade e são emitidos em baixas concentrações, mas devido à sua persistência tendem a acumular-se no meio ambiente e ao longo da cadeia alimentar.

As dioxinas tendem a aderir às partículas de solo e sedimentos; devido à sua baixa pressão de vapor, baixa solubilidade, e forte capacidade de adesão a partículas. Assim, as dioxinas e furanos tendem a permanecer imóveis nos solos e sedimentos.

As dioxinas e furanos têm efeitos tóxicos semelhantes aos PCBs: efeitos mutagénicos, cancerígenos e teratogénicos. O perigo das dioxinas em seres humanos está principalmente relacionado à exposição a crianças e os efeitos a curto prazo (Washington State Department of Ecology, 2010).

### 3.3.5. Pesticidas

Os pesticidas são todas as substâncias ou misturas que têm como objetivo, impedir, destruir, repelir ou mitigar qualquer praga (EPA, 2020a). Os pesticidas podem ser classificados como herbicidas, fungicidas, inseticidas e rodenticidas que estão destinados ao controlo de ervas, fungos, insetos e roedores respetivamente. Os pesticidas englobam um conjunto de moléculas orgânicas ou inorgânicas destinadas ao controlo específico

de determinada praga e são especialmente utilizados na agricultura para aumentar a quantidade e qualidade da produção de alimentos. Na Europa anualmente são utilizadas cercas de 320 mil toneladas de pesticidas (Eugénio *et al.*, 2018).

Os compostos utilizados na produção de pesticidas têm efeitos tóxicos para o ser humano e propriedades físicas distintas conforme a sua composição química. A composição química dos pesticidas por sua vez influencia a interação com o solo e a migração dentro deste. Os pesticidas podem ser divididos em 12 grupos distintos, sendo que os principais são os pesticidas organoclorados (*i.e.*, DDT, Aldrina) e organofosforados (*i.e.*, Diazinon).

Os efeitos dos pesticidas em seres humanos podem variar de efeitos carcinogénicos a afetação do sistema nervoso, irritação da pele e olhos. O grau dos efeitos adversos está relacionado com a dose e tempo de exposição ao agente (EPA, 2020a).

A sua presença no ambiente e solo deve-se à aplicação direta dos pesticidas, especialmente na produção agrícola. A aplicação dos pesticidas é depois dispersa para o solo por ação da água ou vento, derrames para o solo, limpeza de equipamentos utilizados para aplicação de pesticidas (Eugénio *et al.*, 2018).

## 4. Enquadramento Legal

O solo tem várias funções de elevada importância socioeconómica e ambiental. O facto de o solo se formar muito lentamente e por estar sujeito a uma grande pressão por ações antropogénicas, fazem com que este seja um recurso não renovável à escala humana. No âmbito do 7.º PAA (Programa de Ação em matéria de Ambiente) para 2020 da União Europeia em matéria de ambiente, “*Viver bem, dentro dos limites do nosso planeta*”, identificaram-se mais de meio milhão de locais contaminados em toda a União Europeia (PRoSolos, 2015).

Por forma a colmatar a lacuna de legislação a nível do solo na União Europeia, foi feita a “*Proposta de Diretiva do Parlamento Europeu e do Conselho que estabelece um quadro para a proteção do solo e altera a Diretiva 2004/35/CE*” – COM(2006)232 – com o objetivo de estabelecer um quadro legislativo que permitisse proteger e utilizar o solo de forma duradoura, integrar a proteção do solo nas políticas nacionais e comunitárias e reforçar a base de conhecimento e o aumento da sensibilização do público. A proposta de Diretiva prevê medidas de identificação de problemas, prevenção da degradação do solo e de reabilitação dos solos contaminados ou degradados. Infelizmente, a Diretiva foi bloqueada em 2010, na sequência do Tratado de Lisboa, por uma minoria de Estados-Membros, possuidora da sua própria legislação e retirada pela Comissão em 2014 (Commission of the European Communities, 2006).

Em Portugal, existem situações de contaminação de solos, geograficamente delimitadas, consequência de atividades industriais que entraram em declínio. Trata-se de situações em que não se pode aplicar o princípio da responsabilidade ou não é possível obrigar o responsável a suportar os custos de recuperação (APA, 2020a). As disposições respetivas a solos estão dispersas em vários regimes jurídicos, que por sua vez remetem para outros DL, o que dificulta e limita a aplicação destas leis.

Face às limitações e generalidade das leis existentes no que diz respeito à proteção dos solos, foi proposto em 2015, o projeto de lei “Prevenção da Contaminação e Remediação dos Solos” – Pro-Solos – que tem como principal objetivo a “prevenção da contaminação e remediação dos solos, com vista à salvaguarda do ambiente e da saúde humana, fixando o processo de avaliação da qualidade e de remediação do solo, bem como a responsabilização pela sua contaminação, assente nos princípios do poluidor-pagador e da responsabilidade” (PRoSolos, 2015).

Atualmente o enquadramento legal passível de ser invocado em matéria de licenciamento, acompanhamento da execução, fiscalização e inspeção de obras onde existem solos contaminados, relaciona-se essencialmente com a gestão de resíduos, responsabilidade por danos ambientais, emissões industriais e avaliação de impactes ambientais. Estes regulamentos e leis tratam os solos escavados como resíduos, o que em caso de remoção dos solos de um local não causa problemas, mas se os solos contaminados não forem removidos, estes regulamentos carecem de esclarecimento e referências quanto ao tipo de contaminantes e concentrações admissíveis para os solos que permanecem no local.

Em Portugal, na ausência de uma metodologia legislada, foram criados guias técnicos pela APA, de modo a auxiliar as entidades do ramo da contaminação de solos, na gestão dos resíduos. Existe um guia que fornece informação quanto a realização do plano de amostragem e plano de monitorização, que será falado mais à frente neste capítulo – “*Solos Contaminados – Guia Técnico – Plano de Amostragem e Plano de Monitorização do Solo*” (APA, 2019a), um guia para valores de referência aplicáveis aos principais contaminantes do solo – “*Solos Contaminados – Guia Técnico – Valores de Referência para o Solo*” (APA, 2019b) e um guia que define os elementos que devem ser considerados numa análise de risco para a saúde humana e para o ambiente, bem como os critérios de aceitabilidade do risco a utilizar para o efeito – “*Solos Contaminados – Guia Técnico – Análise de Risco e critérios de Aceitabilidade do Risco*” (APA, 2019c) e um guia técnico para a classificação de resíduos “*Guia de Classificação de Resíduos*” (APA, 2017).

Em seguida é feita uma descrição mais detalhada dos vários regimes aplicáveis à contaminação de solos e os DL para os quais cada regime remete.

#### **4.1. Regime Geral da Gestão de Resíduos**

O Regime Geral da Gestão de Resíduos (RGGR), regido pelo DL n.º 178/2006, de 5 de setembro, na sua redação atual, segundo o DL n.º 152-D/2017, de 11 de dezembro, estabelece o regime geral aplicável à prevenção, produção e gestão de resíduos, transpondo para a ordem jurídica interna a Diretiva n.º 2008/98/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 19 de novembro, na sua redação atual.

Segundo o DL 178/2006, são considerados resíduos quaisquer substâncias ou objetos de que o detentor se desfaz ou tem a intenção ou a obrigação de se desfazer. É aplicável às operações de gestão de resíduos destinadas a prevenir ou reduzir a produção de resíduos, o seu carácter nocivo e os impactes adversos decorrentes da sua produção e gestão, bem como a diminuição dos impactes associados à utilização dos recursos, de forma a melhorar a eficiência da sua utilização e a proteção do ambiente e da saúde humana.

Este DL estabelece ainda que os solos escavados no contexto de obra são considerados resíduos de construção e demolição (RCD), ou seja, resíduos provenientes de obras de construção, reconstrução, ampliação, alteração, conservação e demolição e da derrocada de edificações. São excluídos a terra *in situ*, incluindo os solos contaminados não escavados e solos não contaminados e outros materiais naturais resultantes de escavações no âmbito de atividades de construção desde que estes materiais sejam utilizados no local onde foram escavados, noutras obras licenciadas ou na recuperação paisagística de pedreiras.

O facto de os solos escavados serem considerados RCDs, faz com que estes estejam sujeitos a uma classificação de resíduos, segundo a Lista Europeia de Resíduos (LER), publicada na Decisão da Comissão 2014/955/EU e regulamento EU n.º 1357/2014, de 18 de dezembro, que publica as características de perigosidade de resíduos.

Um código LER é uma código de seis dígitos que corresponde a uma classificação de resíduos, identificando-o quanto à sua perigosidade. A APA dispõe de um Guia Técnico intitulado “Guia de Classificação de Resíduos” onde é clarificado o processo de classificação de resíduos, de acordo com a legislação aplicável.

A avaliação de perigosidade de um resíduo implica uma avaliação química-física quanto às substâncias presentes no resíduo de forma a definir se é perigoso ou não. De forma a esclarecer o processo de avaliação de perigosidade de um RCD, no capítulo 5.6.1 é detalhado o processo de classificação de perigosidade e são referidas outras normas e DL utilizados neste processo.

O RGGR define ainda conceitos importantes como a descontaminação de solos e a definição de resíduo perigoso, os princípios da responsabilidade pela gestão de resíduos (Autoridade Regionais de Resíduos -ARR), licenciamento, autoridades licenciadoras e fiscalização.

#### **4.2. Regime Jurídico da Responsabilidade por Danos Ambientais**

O Regime Jurídico da Responsabilidade por Danos Ambientais (RA), regido pelo Decreto-Lei n.º 147/2008, de 29 de julho, na sua redação atual, estabelece o regime jurídico da responsabilidade por danos ambientais e transpõe para a ordem jurídica nacional a Diretiva n.º 2004/35/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 21 de abril de 2004, que aprovou, com base no princípio do poluidor-pagador, o regime relativo à responsabilidade ambiental aplicável à prevenção e reparação dos danos ambientais, com a alteração que lhe foi introduzida pela Diretiva n.º 2006/21/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, relativa à gestão de resíduos da indústria extrativa.

O RA estabelece o regime jurídico da responsabilidade por danos ambientais com base no princípio do poluidor-pagador. É aplicável aos danos ambientais, bem como às ameaças iminentes desses danos, causados

em resultado do exercício de uma qualquer atividade desenvolvida no âmbito de uma atividade económica, independente do seu caráter público ou privado, lucrativo ou não, exceto nos casos conforme explícito no RA.

No que respeita ao solo, é definido como dano ambiental causado ao solo, qualquer contaminação do solo que crie um risco significativo para a saúde humana devido à introdução, direta ou indireta, no solo ou à superfície, de substâncias, preparações, organismos ou microrganismos. Em caso de danos causados ao solo, o RA estabelece os exercícios de atividade económicas que causem danos ambientais e estão abrangidas por este DL, as medidas a assegurar para controle do contaminante no solo e as medidas de reparação mais adequadas para a reparação dos danos ambientais causados. A forma de avaliar o risco causado por um contaminante para a saúde humana é através de uma análise de risco.

O RA define assim os pontos a conter numa análise de risco, são eles as características e funções do solo, o tipo e a concentração das substâncias, preparações organismos ou microrganismos perigosos, os seus riscos para saúde humana e a sua possibilidade de dispersão.

### **4.3. Regime das Emissões Industriais**

O Regime de Emissões Industriais (REI), regido pelo Decreto-Lei nº127/2013, de 30 de agosto, na sua redação atual, estabelece o regime de emissões industriais aplicável à prevenção e ao controlo integrados da poluição, bem como as regras destinadas a evitar e ou reduzir as emissões para o ar, a água e o solo e a produção de resíduos, a fim de alcançar um elevado nível de proteção do ambiente no seu todo, e transpõe para a ordem jurídica interna a Diretiva n.º 2010/75/UE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 24 de novembro de 2010, relativa às emissões industriais (prevenção e controlo integrados da poluição).

O REI estabelece o regime de emissões industriais aplicável à prevenção e ao controlo integrados da poluição, bem como as regras destinadas a evitar e ou reduzir as emissões para o ar, água e o solo e a produção de resíduos. É definido como emissão pelo presente DL, a libertação direta ou indireta de substâncias, vibrações, calor ou ruído para o ar, água ou solo, a partir de fontes pontuais ou difusas com origem numa instalação.

No que respeita a contaminação dos solos, o REI estabelece a obrigação do operador apresentar, com o pedido de licenciamento ou autorização, um relatório de base que inclua informações que permitam determinar o estado de contaminação do solo e das águas subterrâneas, de modo a permitir estabelecer uma comparação quantitativa com o estado do local após a cessação definitiva das atividades. São abrangidas indústrias, atividades que usem solventes orgânicos, atividades de incineração e de coincineração de resíduos.

O REI é aplicável à prevenção e ao controlo integrados da poluição, bem como à definição das regras destinadas a evitar e ou reduzir as emissões para o ar, a água e o solo e a produção de resíduos, a fim de alcançar um elevado nível de proteção do ambiente no seu todo.

### **4.4. Regime de Avaliação de Impacte Ambiental**

O Regime de Avaliação de Impacte Ambiental (AIA), regido pelo Decreto-Lei n.º 151-B/2013, de 31 de outubro, na sua redação atual, estabelece o regime jurídico da avaliação de impacte ambiental (AIA) dos projetos públicos e privados suscetíveis de produzirem efeitos significativos no ambiente, transpondo para a ordem jurídica interna a Diretiva n.º 2011/92/UE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 13 de dezembro de 2011, relativa à avaliação dos efeitos de determinados projetos públicos e privados no ambiente.

A nível da contaminação dos solos, a descrição do estado de um local e os fatores ambientais suscetíveis de serem considerados afetados pelo projeto, devem constar do conteúdo mínimo do estudo de impacte ambiental.

Entende-se com estudo de impacte ambiental, o documento elaborado pelo proponente no âmbito do procedimento AIA, que contém uma descrição sumária do projeto, a identificação e avaliação dos impactes prováveis, positivos e negativos, que a realização do projeto pode ter no ambiente, a evolução previsível da

situação de facto sem a realização do projeto, as medidas de gestão ambiental destinadas a evitar, minimizar ou compensar os impactes negativos esperados e um resumo não técnico destas informações.

#### **4.5. Outros Regimes Aplicáveis**

Como o solo é um composto trifásico, conforme foi descrito anteriormente no capítulo 2, a existência de um contaminante no solo pode passar com maior ou menor facilidade para a fase líquida e/ou gasosa do solo. A predisposição para a ocorrência destas transferências, faz com que sejam adotados nestes casos, regimes e licenciamento referentes à rejeição de águas contaminadas e qualidade do ar no ambiente.

Relativamente às águas, o enquadramento legal que protege este recurso é a Lei da Água (LA), regida pela Lei n.º 58/2005, de 29 de dezembro, na sua redação atual, que estipula como objetivos ambientais o bom estado, ou o bom potencial, das massas de água, através da aplicação dos programas de medidas especificados nos planos de gestão das regiões hidrográficas (PGRH). Por sua vez os PGRH, definidos pelas várias Administrações das Regiões Hidrográficas (ARH), estabelecem os objetivos de proteção, melhoramento, recuperação e redução de poluição de águas superficiais e subterrâneas (site APA).

Em situações em que seja necessário extrair águas contaminadas do local, estas devem ser geridas como águas residuais. Seguem-se em seguida as referências aos principais DL relativos à rejeição e controle de águas contaminadas:

- Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de agosto, na sua redação atual, que estabelece normas, critérios e objetivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos, A rejeição de águas residuais no solo ou na água encontra-se sujeita ao cumprimento dos valores limite de emissão estabelecidos neste diploma;
- Decreto-Lei n.º 226-A/2007, de 31 de maio, na sua redação atual, estabelece na sua Secção III, os requisitos e normas na rejeição de águas residuais. A secção III estabelece as normas de rejeição de águas residuais urbanas e industriais, os requisitos específicos e valores limites de emissão.
- No caso da cidade de Lisboa, é ainda aplicável o Regulamento para o Lançamento de Efluentes na Rede de Coletores de Lisboa – regido pelo Edital n.º 156/91, de 6 de junho, este estabelece regulamento a aplicar-se ao lançamento de efluentes industriais na rede de coletores do concelho de Lisboa.

Relativamente à qualidade do ar, o enquadramento legal que protege este recurso é feito pelo Decreto-Lei n.º 102/2010, de 23 de setembro; este diploma estabelece o regime de avaliação e gestão do ar ambiente, definindo, a metodologia de avaliação da qualidade do ar e, numa perspetiva de proteção da saúde humana, os valores limite de concentração de determinados contaminantes no ar ambiente.

#### **4.6. Projeto Legislativo Pro-Solos**

Através da análise do enquadramento legal feito no ponto anterior, pode-se verificar que as disposições legais respeitantes a solos, se encontram dispersas por várias leis e regulamentos o que dificulta e limita a sua aplicação. A nível dos solos que permanecem in situ, mesmo estando contaminados, as leis existentes não estabelecem valores de referência ou metodologias (ex: de Análise Quantitativa de Risco) que permitam determinar concentrações admissíveis de contaminantes nestes solos, nem os procedimentos a seguir para uma correta avaliação dos solos.

Com o objetivo de colmatar as limitações das leis existentes e unificar a regulamentação já existente a nível dos solos, foi proposto em 2015 o projeto legislativo Pro-Solos. Este projeto de lei se for promulgado irá definir os procedimentos para a avaliação e remediação do solo e a articulação com os outros regimes jurídicos afins. O projeto lei Pro-Solos prevê os seguintes objetivos (Vilão, 2017):

- Estabelecer a cadeia de responsabilidade pela avaliação da qualidade do solo e a sua eventual remediação, baseado nos princípios do poluidor pagador e da responsabilidade, e exclusões dessa responsabilidade;

- Fixar valores de referência para o solo dependendo da sua utilização;
- Definição de limiares de aceitabilidade de risco para a saúde humana e para o ambiente;
- Emissão de Certificados de Qualidade do Solo, permitindo o conhecimento do estado de um determinado solo;
- Definição das disposições, no âmbito da transmissão do direito de propriedade do solo, no sentido de acautelar o interesse das partes e o bem comum;
- Estabelecer a criação de um Atlas da Qualidade do Solo, que reúne a informação disponível, agregada e georreferenciada, relativa aos locais com risco inaceitável para a saúde humana e para o ambiente, aos locais remediados, às atividades potencialmente contaminantes do solo, aos tipos de contaminação e às técnicas de remediação adotadas.

## **5. Metodologia de avaliação de contaminação de solos**

A avaliação da qualidade dos solos, com vista à determinação da sua contaminação, remediação e proteção, deve seguir uma metodologia por etapas de modo a que a informação obtida numa fase sirva de base para a execução de etapas posteriores. A avaliação da qualidade de solos, consiste na determinação e caracterização dos riscos associados a determinados recetores, através de um conjunto de medidas que permitam conhecer a causa da potencial contaminação, das características dos locais potencialmente contaminados, bem como os impactes adversos que estes provocam nos recetores, de modo a que no final se possa tomar uma decisão adequada face ao problema (Associação Portuguesa de Empresas Petrolíferas, 2016).

Com o intuito de explicitar o procedimento para uma correta caracterização de solos potencialmente contaminados, de acordo com os regulamentos e leis aplicáveis a cada fase, foi elaborado um fluxograma que se encontra representado na Figura 5.1. Este fluxograma representa as várias fases de avaliação de qualidade do solo e/ou águas subterrâneas e a gestão que deve ser feita dos locais contaminados, bem como as leis que são aplicáveis aos processos de licenciamento nas várias fases de uma obra, desde a chegada ao local de uma futura obra até à fase de monitorização após feita a remediação do solo. Em seguida é feita uma descrição mais detalhada de cada fase, em que constam as várias tarefas que devem ser realizadas e os resultados a obter. Como a área de estudo do estágio se situa em Lisboa, são feitas referências, nas várias fases de avaliação da qualidade de solos, aos regulamentos e leis aplicados nas fases de licenciamento do Município de Lisboa.

A elaboração do fluxograma teve por base informação contida em Associação Portuguesa de Empresas Petrolíferas, 2016; APA, 2019d; PRoSolos, 2015; Costa, 2006 e conhecimentos adquiridos no decorrer do estágio.

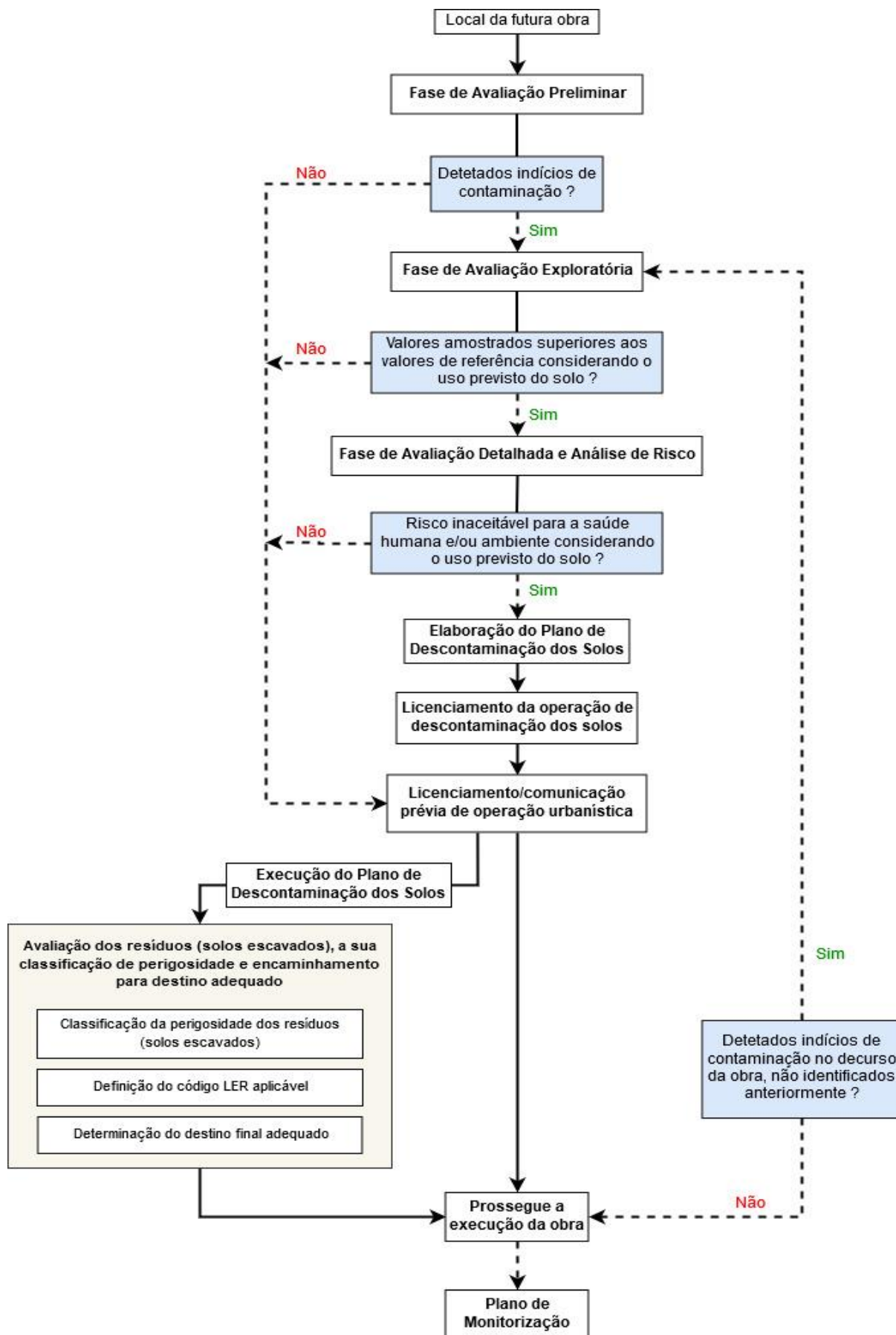


Figura 5.1. Fluxograma da metodologia utilizada para a caracterização e avaliação de solos contaminados

## 5.1. Fase de Avaliação Preliminar

A Fase de Avaliação Preliminar (FAP) é uma fase de estudo que consiste na recolha de informação do local da futura obra. Nesta fase deve ser compilada e analisada informação sobre as atividades atuais e passadas do local, o estado de estruturas existentes e envolventes (por exemplo: depósitos de combustível enterrados, locais de deposição de substâncias químicas na área de rejeitos em indústrias, entre outros), de forma a permitir que no final se possa identificar o risco de contaminação existente no local e a necessidade de avançar para a fase seguinte – Fase de Avaliação Exploratória. Em caso negativo prossegue-se para a fase de Licenciamento/comunicação prévia de operação urbanística.

As tarefas realizadas nesta fase consistem nos seguintes pontos (Costa, 2006):

- Recolha de dados existentes quanto à utilização histórica e atual do local, isto é, as atividades previamente realizadas no local até à passagem do terreno para o novo proprietário. Podem ser consultadas plantas da edificação existente, para identificar possíveis locais de contaminação;
- Recolha de informação quanto ao terreno e as suas propriedades. Informação de relatórios técnicos anteriormente feitos, mapas que caracterizem o local (mapas geológicos, geotécnicos, morfológicos, hidrogeológicos, de ocupação de solos), fotografias aéreas atuais e históricas;
- Visita ao local da futura obra para avaliação visual do terreno e entrevista a pessoas que tenham ocupado o local anteriormente ou habitem nas imediações, por forma a obter informação quanto a episódios ocorridos que possam ter provocado a contaminação do solo e obtenção de informação adicional relativa às atividades feitas e substâncias utilizadas no local.

Uma vez realizadas as tarefas acima descritas, deverão ser obtidos os resultados abaixo descritos:

- Identificação das atividades e ocorrências históricas do local, qual a utilização feita do solo, as substâncias utilizadas, localização de zonas potencialmente contaminadas, características das instalações;
- Identificação das características do terreno, informação quanto à geologia, hidrogeologia e geotecnia do local, que influencia a dispersão dos contaminantes no solo e massas de água subterrâneas, se a contaminação existir;
- Identificação visual ou por testemunho de pessoas quanto ao risco de contaminação do local (por exemplo, através da visualização de manchas de óleo no terreno, odor a combustível ou testemunho de pessoas quanto à deposição de substâncias potencialmente contaminantes em determinado local do terreno).

A FAP depois de executada, deve fornecer informação quanto ao potencial de contaminação do local da futura obra, informação quanto à localização dos locais potencialmente contaminados, fontes de mobilização dos contaminantes relacionados com a geologia e hidrogeologia do local, potenciais vias de contacto entre os seres humanos e ambiente com os potenciais contaminantes. Os resultados obtidos podem ser sumarizados num modelo conceptual e assim ser utilizados para elaborar um plano de prospeção que possa ser utilizado na fase seguinte – Fase Exploratória.

A Fase de Avaliação Preliminar e a Fase de Avaliação Exploratória, podem ser também designadas como estudo de Fase I e estudo de Fase II, respetivamente, devido à nomenclatura utilizada pelas normas ASTM (American Society for Testing and Materials) que definem estes estudos como Phase I and Phase II Environmental Site Assessments.

Os resultados obtidos na Fase I vão determinar a necessidade de se proceder a uma estudo de Fase II ou a não necessidade passando o processo de obra para a Fase de Licenciamento/Comunicação prévia de operação urbanística.

A nível nacional, não existe atualmente nenhuma lei que obrigue à realização de um estudo de Fase I, apenas está prevista a obrigação da realização deste estudo no projeto de lei Pro-Solos. Este tipo de avaliação

costuma ser realizada maioritariamente para avaliação de potenciais passivos ambientais para compra e venda de terrenos comerciais e ambientais, nomeadamente quando estas transações envolvem investidores estrangeiros, que já estão cientes dos riscos inerentes à compra de terrenos eventualmente contaminados. No município de Lisboa, no entanto, o regulamento do Plano Diretor Municipal (PDM) de Lisboa, no n.º1 do Artigo 25º, define que *“Nas áreas onde, tendo em consideração, nomeadamente, atividades poluentes pré-existent, existam indícios de que os solos se encontram contaminados com substâncias de risco para a população e para o ambiente, com possibilidade de afetação de aquíferos e aquíferos, é obrigatório proceder a uma avaliação da respetiva perigosidade.”*, ou seja, depois de realizada um estudo de Fase I, passa a ser obrigatório no município de Lisboa, a realização de um estudo de Fase II e Fase de Avaliação Detalhada.

## **5.2. Fase de Avaliação Exploratória**

A Fase de Avaliação Exploratória (FAE) é elaborada no seguimento da FAP caso tenham sido identificados possíveis fontes de contaminação. O objetivo desta fase de estudo é de confirmar a existência dos potenciais contaminantes identificados no estudo de Fase I, a sua distribuição espacial no terreno, tanto nos solos como nas águas subterrâneas e a comparação de valores de concentração amostrados com valores de referência para o uso previsto para o solo. No Final desta fase, se forem identificados contaminantes em que a sua concentração seja superior a valores de referência, deve-se passar para uma Fase de Avaliação Detalhada (FAD) e respetiva Análise de Risco. Em caso negativo procede-se para a fase de Licenciamento/comunicação prévia de operação urbanística.

As tarefas a realizar nesta fase de estudo têm por base os resultados obtidos na Fase I e acrescentam-se as seguintes tarefas (Costa, 2006):

- Elaboração de um plano de amostragem do solo e águas subterrâneas, tendo por base o modelo conceptual da Fase I e a localização das zonas potencialmente contaminadas;
- Reconhecimento do subsolo através de amostragem em profundidade com recurso a sondagens e reconhecimento de parâmetros hidrogeológicos através da instalação de piezómetros e recolhas de amostras de água;
- Realização de análises laboratoriais das amostras recolhidas.

Os resultados a obter nesta fase, são os seguintes:

- Identificação e quantificação das substâncias contaminantes presentes no solo e/ou aquíferos;
- Caracterização do meio, distribuição espacial e vias de mobilização dos contaminantes através do solo. Esta caracterização permite identificar novos locais potencialmente contaminados devido à migração de substâncias pela ação de percolação das águas tanto por precipitação como águas subterrâneas;
- Avaliação da concentração dos contaminantes identificados quanto ao potencial risco que possam causar para a saúde humana e para o ambiente.

O estudo de Fase II depois de realizado deve fornecer informação quanto à identificação e quantificação dos contaminantes presentes no solo e águas subterrâneas, conhecimento do meio geológico (perfis litológicos do terreno) e hidrogeológico (mapa piezométrico), caracterização da disposição dos contaminantes (em profundidade e área ocupada), avaliação quanto ao potencial risco para a saúde humana e ambiente por comparação com valores de referência. Os resultados da Fase II permite melhorar o modelo conceptual feito na primeira fase para uma melhor avaliação dos riscos para a saúde e ambiente na Fase de Avaliação Detalhada.

Os resultados da Fase II vão determinar a necessidade de se proceder a uma Fase de Avaliação Detalhada caso as concentrações das amostras sejam superiores aos valores de referência. Caso não hajam excedências aos valores de referência o processo de obra para a Fase de Licenciamento/Comunicação prévia de operação urbanística.

O potencial risco para a saúde humana e ambiente que o solo pode apresentar é avaliado na FAD. Para determinar a necessidade de proceder a esta fase, os resultados obtidos para as concentrações das várias substâncias identificadas nas amostras enviadas para análise laboratorial são comparados com valores de referência. Entende-se por valor de referência, a concentração de um contaminante no solo acima da qual pode haver risco inaceitável para a saúde humana e/ou para o ambiente (APA, 2019b). É feito no seguinte subcapítulo uma explicação mais detalhada dos valores de referência utilizados em Portugal.

### 5.2.1. Valores de Referência

Os valores de referência utilizados em Portugal foram adotados das Normas de Ontário, que constam no documento “*Soil, Ground Water and Sediments Standards for Use Under Part XV. 1 of the Environmental Protection Act*”, de 15 de abril de 2011 (OME, 2011b) e que foram reproduzidos no guia técnico “Valores de referência para o solo” publicado pela Agência Portuguesa do Ambiente (APA, 2019b). As Normas de Ontário têm um longo histórico de utilização em Portugal, desde a publicação da primeira versão destas normas em 1997.

Neste sentido, são definidos pelas normas três tipos de uso de solo: uso industrial/comercial, uso urbano e uso agrícola (APA, 2019b). Para além do tipo de uso do solo existe ainda outro critério para a escolha dos valores de referência, que se refere à utilização, ou não, de águas subterrâneas. Considera-se segundo o Guia Técnico – Valores de Referência para o Solo da APA que “há utilização de água subterrânea se existirem captações de água num raio de 250 m, determinado a partir do limite do local em análise ou existir um perímetro de proteção de uma captação de água subterrânea que abranja parte ou a totalidade do local em análise.” Conforme o caso em estudo seleciona-se uma das tabelas de valores de referência disponíveis. Na Tabela 5.1 encontra-se um exemplo dos valores de referência para os “metais pesados” para cada tipo de uso de solo, para solos pouco profundos.

Tabela 5.1. Valores de referência para “metais pesados” para solos pouco profundos (adaptado da tabela C “Valores de referência para solos pouco profundos”, do Guia técnico da APA (APA, 2019b))

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	Uso industrial/comercial	Uso urbano	Uso industrial/comercial
231-148-6	7440-38-2	Arsénio	11	18	18	18	18
231-152-8	7440-43-9	Cádmio	1	1,2	1,9	1,2	1,9
231-100-4	7439-92-1	Chumbo	45	20	120	120	120
231-159-6	7440-47-3	Cobre	(180) 140	(180) 140	(300) 230	(180) 140	(300) 230
231-157-5	7440-47-3	Crómio (total)	160	160	160	160	160
231-106-7	7439-97-6	Mercurio	(1,8) 0,25	(1,8) 0,27	(20) 3,9	(1,8) 0,27	(20) 3,9
231-111-4	7440-02-0	Níquel	(130) 100	(130) 100	(340) 270	(130) 100	(340) 270
231-175-3	7440-66-6	Zinco	340	340	340	340	340

() Os valores entre parêntesis referem-se a solos com textura média a fina. Os valores para solos de textura grosseira encontram-se sem parêntesis. Quando não existem valores entre parêntesis, os valores são aplicáveis aos dois tipos de textura de solos.

Os valores de referência das Normas de Ontário foram desenvolvidos com base em metodologias internacionalmente aceites de análise de avaliação de risco, e incorpora cenários com diferentes exposições, níveis de absorção de contaminantes e níveis de risco aceitáveis, tanto para seres humanos como para a fauna e flora, de modo a estabelecer valores de referência suficientemente conservadores para garantir que os solos que cumpram estas normas não apresentem riscos inaceitáveis para os recetores humanos e ecológicos. A metodologia utilizada no seu desenvolvimento encontra-se descrita de forma detalhada no documento *Rationale for the development of soil and ground water standards for use at contaminated sites in Ontario*, de abril de 2011 (OME, 2011a). A título exemplificativo, na Tabela 5.2 vêm representados para os oito “metais” que serão analisados, os recetores e respetivas concentrações admissíveis para estes, conforme apresentado no *Rationale Document*.

Tabela 5.2. Concentrações admissíveis segundo o Rationale Document para os oito elementos que serão analisados no caso de estudo (tabela adaptada do Rationale Document, “Soil Components for Table 3 – FullDepth, Non-potable water scenario (OME, 2011a)”)

Parâmetro químico	Uso residencial/urbano (mg/Kg)											
	MOE Soil RL	Mass. PQL	Ont. Soil Bkgd	Plants & Soil Org.	Mammals & Birds	Soil Contact S1 Risk	S-GW3	Indoor Air S-IA	Indoor Air Odour	Outdoor Air	Free Phase Threshold	Soil Odour S-Nose
Arsénio	1		18	20	51	0,95					12000	
Cádmio	1		1,2	12	1,9	0,69					18000	
Chumbo	10		120	250	32	200					24000	
Cobre	5		92	140	770	600						
Crómio	5		70	310	160	28000					11000	
Mercúrio	0,1		0,27	10	20	9,8	1,20E+14	0,25		36	34000	
Níquel	5		82	100	5000	330						
Zinco	30		290	400	340	5600					15000	

- MOE Soil RL - Limite reportado pelo ministério do ambiente de ontário
- Mass. PQL - Limite reportado pelo departamento de proteção ambiental de Massachussets
- Ont. Soil Bkgd - Valor de fundo de solo de Ontário
- Plants & Soil Org. - Concentração de contaminante que afeta plantas e organismos no solos
- Soil Contact S1 Risk - Exposição ao solo com grande frequência e grande intensidade por crianças e mulheres grávidas. Valor calculado utilizando valores de referência de toxicidade por ingestão de solo e contacto dérmico
- S-GW3 - Concentração de contaminante que permite a sua migração do solo para as águas subterrâneas e posteriormente para as águas superficiais
- Indoor Air S-IA - Concentração de contaminante que permite a sua migração do solo para o ar interior
- Indoor Air Odour - Concentração de contaminante que provoque odores no ar interior
- Outdoor Air - Concentração de contaminante que provoque odores no ar exterior
- Free Fase Treshold - Fração livre de contaminante
- Soil Odour S-Nose - Concentração de contaminante que provoque odores inaceitáveis

Como se pode verificar pela consulta da tabela acima (Tabela 5.2) e a Tabela 5.1 (coluna valores de referência para o solo uso urbano sem utilização de água subterrânea), os valores de referência utilizados na criação da Tabela 5.1 nem sempre representam o valor mais baixo calculado para todos os recetores. Por exemplo, o limite máximo aceitável para a concentração de arsénio no solo é de 0,95 mg/kg para crianças e mulheres grávidas, mas como a concentração de fundo para o arsénio nos solos de Ontário é de 18 mg/kg, o valor adotado como valor de referência é o valor de fundo. Para o elemento zinco, o recetor criança (S1) pode estar exposto a solos com uma concentração de 5.500 mg/kg sem riscos inaceitáveis; contudo, para certas espécies de mamíferos e aves uma concentração mais baixa, de 340 mg/kg, pode causar efeitos adversos. Por essa razão foi adotado a concentração de 340 mg/kg como valor de referência.

A determinação de concentrações máximas aceitáveis para os vários recetores (humanos, animais e plantas) faz com que os valores de referência respeitem a saúde e bem-estar de vários seres vivos bem como do ambiente.

### 5.3. Fase de Avaliação Detalhada e Análise de Risco

A Fase de Avaliação Detalhada é elaborada no seguimento da FAE caso os valores registados nos solos e/ou águas tenham concentrações superiores aos valores de referência aplicáveis. O objetivo desta fase de estudo é de quantificar os riscos para os recetores críticos (humanos e/ou ecológicos) devido às concentrações dos poluentes presentes no solo e/ou águas subterrâneas, por forma a determinar a necessidade de realizar ações de remediação. Em caso de risco inaceitável são calculados os valores objetivos de remediação, ou seja, as concentrações dos poluentes chaves nos diferentes compartimentos ambientais que devem ser garantidas por forma a que os riscos sejam reduzidos até níveis aceitáveis. Alternativamente, podem ser introduzidas medidas que garantam que os recetores não estejam expostos aos solos ou águas contaminados.

As tarefas a serem realizadas na FAD, incluem os seguintes pontos (Costa, 2006):

- Refinamento da localização dos contaminantes no solo e águas subterrâneas, para se proceder a uma correta volumetria de solo e água contaminados e que devem ser alvo de remediação, podendo ser necessárias mais amostras e análises laboratoriais, dependendo dos resultados obtidos na fase FAE;
- Elaboração de uma Análise de Risco, em função do uso previsto do solo, as vias de exposição dos potenciais recetores e toxicidade dos contaminantes presentes.

Os resultados a obter uma vez realizadas as tarefas propostas são:

- Determinação dos volumes de terrenos contaminados no local, passíveis de serem tratados na seguinte fase;
- Resultados da análise de risco efetuada;
- Determinação de valores objetivos de remediação, ou de outras medidas passíveis de reduzir os riscos até níveis aceitáveis, caso a análise de risco determine a existência de um risco inaceitável para a saúde humana e/ou ambiente.

A FAD está associada à análise de risco, as tarefas realizadas nesta fase servem quase exclusivamente para a determinação do risco associado aos contaminantes presentes no local. Torna-se assim de extrema importância definir como é feita a análise de risco de terrenos contaminados, descrita no seguinte subcapítulo.

#### 5.3.1. Análise Quantitativa de Risco

A Análise Quantitativa de Risco (AQR), é o processo de análise do potencial de um ou mais contaminantes causarem efeitos adversos na saúde humana e/ou no ambiente num dado local, com o objetivo de determinar a necessidade de remediação. A análise de risco é assim efetuada para determinar se a presença dos contaminantes que estejam acima dos valores de referência correspondem a uma situação de potencial risco inaceitável para a saúde humana e/ou ambiente, para assim definir a necessidade de elaborar um plano de remediação e estabelecer os valores objetivos de remediação do solo ou outras ações para mitigar os riscos, tais como, por exemplo a criação de barreiras físicas entre a fonte de contaminação e os recetores. , bem como os critérios de aceitabilidade do risco a utilizar para o efeito. A EPA dispõe de um guia para a realização de uma avaliação de risco denominado de *Risk Assessment Guidance for Superfund*. Este guia é utilizado principalmente como recurso para avaliações de risco nos Estados Unidos da América, mas também é utilizado a nível mundial. No *Risk Assessment Guidance for Superfund* fornece instruções, ferramentas e bases de dados para a realização de uma avaliação de risco.

O processo de análise de risco baseia-se numa análise Fonte – Via de Exposição – Recetor (análise F-V-R). Esta metodologia tem por base o conceito de que, para que exista um risco inaceitável, tem de existir primeiro uma via de exposição que permita o transporte dos poluentes entre uma fonte de contaminação e os recetores sensíveis. Sempre que todas as vias de exposição ou ligações entre um contaminante e o recetor dessa contaminação, se encontrem ausentes, assume-se que o risco é inexistente (APA, 2019c).

A fonte de contaminação é avaliada quanto à sua toxicidade, isto é, os efeitos adversos para a saúde humana e ambiente em relação à dose de exposição e os efeitos adversos que esta pode causar. Estão incluídos nesta análise os efeitos adversos que um contaminante pode causar (por exemplo aumento do risco de cancro) em relação à concentração e grau de exposição de um determinado recetor.

A análise de exposição está relacionada com as propriedades físico-químicas e toxicológicas dos contaminantes, e as concentrações a que os diversos recetores estão expostos ou podem vir a estar expostos tendo em conta o uso atual e/ou previsto para o solo. São avaliados vários cenários de exposição, em que são consideradas várias fontes de contaminação (reservatórios, condutas, solos contaminados), pontos de exposição (solo, água ou ar) e vias de exposição (inalação, ingestão, absorção pela pele).

Os recetores em análise estão relacionados com o uso previsto do local, e podem ser incluídos crianças, mulheres grávidas, trabalhadores do local de obra, animais, entre outros. Para cada um dos recetores é necessário especificar os fatores de exposição, que podem ser valores de defeito de softwares disponíveis (*i.e.*, RBCA Toolkit for Chemical Releases e o RISC5, entre outros) ou podem ser valores mais específicos para o local contaminado.

A quantificação do risco combina os resultados da análise de exposição e toxicidade para determinar a possibilidade de acontecer efeitos negativos para a saúde humana e ambiente. Nesta análise são contabilizados os resultados da análise de toxicidade e exposição por forma a calcular a probabilidade e incertezas associadas aos efeitos adversos que podem ocorrer nos recetores considerados. Os valores de incerteza incluem a incerteza associada aos efeitos dos contaminantes e a incerteza associada ao ambiente de exposição.

Com os resultados da análise de risco, são ainda definidos os valores objetivos de remediação para o local por forma a que este não apresente um risco inaceitável para a saúde humana e para o ambiente. Os valores objetivo para o plano de remediação são obtidos pelo processo inverso da análise de risco, isto é, partindo dos valores que se considerem aceitáveis para o meio em estudo, são determinadas as concentrações máximas das várias substâncias nos solos e águas.

A avaliação de risco de um local está sempre dependente da futura utilização prevista para este, por exemplo, indo aos casos extremos, se o terreno contaminado for ocupado por um infantário ou um armazém de produtos industriais.

O *Rationale Document* (OME, 2011a) contém no capítulo dois, uma explicação mais detalhada de como são obtidos os valores de exposição dos vários recetores e toxicidade dos contaminantes, bem como fórmulas que podem ser utilizadas para o cálculo dos valores objetivo a serem alcançados com a remediação.

## **5.4. Elaboração do plano de descontaminação dos solos e Licenciamento da operação de descontaminação**

O plano de descontaminação dos solos é efetuado no seguimento da FAD e Análise de Risco. No município de Lisboa, o n.º 2, do Artigo 25º do PDM de Lisboa, diz que “*Em caso de comprovada situação de risco é obrigatória a elaboração e execução de um plano de descontaminação dos solos e reposição da salubridade, o qual deverá anteceder qualquer intervenção urbanística.*”.

O plano de descontaminação ou remediação tem como objetivo principal, tornar o terreno apto para a ocupação futura conforme o uso previsto para este. Este processo consiste na redução ou eliminação dos contaminantes identificados na análise de risco para os valores que resultem num risco aceitável para a saúde humana e ambiente. Alternativamente podem ser implementadas medidas que interrompam as vias de exposição entre a fonte e recetores, tais como por exemplo barreiras de solos limpos ou sistemas de impermeabilização dos edifícios contra a intrusão de vapores.

O custo de execução de um plano de descontaminação, dependendo da dimensão e grau de contaminação do solo, pode ultrapassar vários milhões de euros. É necessário que o plano de descontaminação seja efetuado

com base numa análise de risco e definição de objetivos bem precisos e claros quanto aos objetivos a serem alcançados pela remediação.

Existem várias técnicas de remediação, agrupadas em duas abordagens principais:

- “*In situ*”, quando o solo não é removido, efetuando-se a remediação no próprio local, ou;
- “*Ex situ*”, quando o solo é removido, efetuando-se a remediação ou o seu tratamento, já enquanto resíduo, noutra local adequado (APA, 2019c).

Dentro destas opções, existem várias técnicas de remediação. Por exemplo a biorremediação, consiste na estimulação de microrganismos naturalmente presentes no solos, ou na introdução de microrganismos cultivados para o efeito, capazes de degradar o poluente presente no solo. A biorremediação pode ser realizada *in-situ* ou *ex-situ*. A lavagem de solos por exemplo, é uma das técnicas “*ex-situ*” utilizadas.

Uma vez definido o plano de remediação, este tem de ser submetido à Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional (CCDR) para pedido de licença da operação de descontaminação dos solos, ou seja, o plano de remediação tem de ser aprovado pela CCDR conforme o estabelecido no Regime Geral de Gestão de Resíduos (RGGR).

Nos termos do disposto no RGGR, são responsáveis pelo licenciamento de operações de descontaminação dos solos as Autoridades Regionais de Resíduos (ARR) e a CCDR. O pedido de licenciamento é feito através do módulo Licenciamento Único de Ambiente (LUA), através da plataforma eletrónica do Sistema Integrado de Licenciamento do Ambiente (SILiAmb).

## **5.5. Fase de Licenciamento/comunicação prévia de operação urbanística**

A fase de licenciamento/comunicação prévia de operação urbanística, é submetido à Câmara Municipal de Lisboa (CML). O RJUE, estabelece que são os municípios que aprovam regulamentos municipais de urbanização e edificação bem como os regulamentos relativos ao lançamento e liquidação das taxas que sejam devidas pela realização de operações urbanísticas e a necessidade de licenciamento prévio e/ou autorizações, bem como as exceções a estes casos.

O dono de obra depois de receber licenciamento para a operação de descontaminação dos solos, deve integrar copia do alvará de licenciamento emitido pela CCDR LVT e dos elementos entregados para o pedido dessa licença, no projeto a submeter à CML, para que esta possa emitir um alvará de licença ou título de comunicação prévia para realização urbanística (Artigo 5.º DL 55/99).

Caso nas fase de Avaliação Preliminar, fase de Avaliação Exploratória e fase de Avaliação Detalhada, não tenham sido identificados indícios de contaminação, os contaminantes e a sua concentração não se encontrem acima dos valores de referência ou os contaminantes presentes no solo não causem um risco inaceitável para a saúde humana e ambiente, conforme as respetivas fases, o processo de licenciamento não carece de licenciamento de operação de descontaminação e passa diretamente para a fase de licenciamento prévio de operação urbanística.

## **5.6. Execução do Plano de Descontaminação dos Solos**

A fase de execução do plano de descontaminação dos solos é executada de acordo com o plano de remediação entregue a CCDR e CM. O caso mais comum é proceder-se a remoção dos solos contaminados. Neste caso o solo que é escavado passa a ser considerado como um resíduo, pelo que é necessário proceder à sua classificação de perigosidade, atribuição de um código LER e determinação do local apropriado para deposição destes resíduos.

No caso dos solos escavados em obra que são considerados Resíduos de Construção e Demolição, as entradas LER para a sua classificação constituem entradas espelho, pelo que a sua classificação está

dependente de uma avaliação inicial quanto à perigosidade do resíduo. Nos seguintes subcapítulos é feita uma descrição mais detalhada do processo de avaliação de perigosidade dos resíduos.

### 5.6.1. Classificação da perigosidade dos resíduos

A avaliação da perigosidade dos resíduos (neste caso os solos escavados contaminados por “metais”) é feita com base na perigosidade individual das substâncias presentes no mesmo, e na forma como essa perigosidade se traduz no resíduo. Considerando os “metais pesados”, que são o tema principal deste trabalho, deve proceder-se às seguintes etapas:

- Etapa 1: Identificação das substâncias relevantes;
- Etapa 2: Compilação dos dados para a avaliação de perigosidade;
- Etapa 3: Avaliação dos Limites de Concentração Específica;
- Etapa 4: Avaliação das características que utilizam o método de soma (HP4, HP6, HP8 e HP14);
- Etapa 5: Avaliação das restantes características de perigosidade.

#### Etapa 1: Identificação das substâncias relevantes

Depois de determinar as concentrações dos vários “metais” no solo, deve-se determinar a espécie metálica presente como contaminante (*i.e.*, óxidos, sulfato, carbonato, etc.). Este passo torna-se de difícil realização sem se recorrer a técnicas analíticas especializadas ou sem informação específica sobre as matérias primas utilizadas e/ou processos químicos que resultaram na contaminação por metais. De forma a simplificar o processo de escolha da substância metálica presente, costuma-se assumir que os elementos metálicos se encontram na forma de óxidos por ser a substância mais provável de se encontrar elementos metálicos na natureza. Dos óxidos existentes para os “metais” considerados no Regulamento (CE) nº 1272/2008 – “*Classification, Labelling and Packaging*” – CLP selecionam-se os óxidos que levem ao pior caso possível de perigosidade, ou seja, a substância metálica mais tóxica entre as várias hipóteses possíveis.

Uma vez definidos os compostos químicos que correspondem a cada metal, é necessário converter a concentração do metal indicado no boletim analítico na concentração do composto químico através da seguinte fórmula:

$$[\text{composto químico}] = \frac{[\text{elemento químico}] \times M(\text{composto químico})}{n \times M(\text{elemento químico})} \quad [5.1]$$

Em que:  $n$  – quantidade estequiométrica do elemento químico no composto;

$M(\text{elemento químico})$  – massa molar do elemento químico;

$M(\text{composto químico})$  – massa molar do composto químico;

$[\text{elemento químico}]$  – concentração do elemento químico;

$[\text{composto químico}]$  – concentração do composto químico.

Por exemplo se foi identificado o elemento cobre (Cu) no resíduo e este tiver uma concentração de 400 ppm e se for considerado que este elemento se encontra sobre a forma de óxido de cobre (CuO), a conversão da concentração elementar para a forma de composto é dada por:

$$[\text{CuO}] = \frac{400 \times 79,55}{63,55} \approx 500 \text{ ppm}$$

Uma vez mais este processo pode ser simplificado, multiplicando cada concentração elementar por um fator de conversão correspondente à concentração da substância. Encontra-se representado no Anexo I a determinação do fator de conversão para os oito “metais” que serão analisados no estudo de caso. Por exemplo considerando a concentração de cobre 400 ppm cobre, multiplicando esta concentração pelo fator de conversão para o óxido de cobre (fator de conversão = 1,25) obtém-se igualmente a concentração de 500 ppm de CuO.

Por último, procede-se à correção das concentrações em relação ao teor de humidade uma vez que os resultados analíticos de laboratório são obtidos em relação ao teor de matéria seca. A conversão da concentração de mg/Kg em matéria seca para mg/Kg de resíduo é dada pela seguinte expressão:

$$[X]_{\text{resíduo}} = [X]_{\text{matéria seca}} \times \% \text{ de matéria seca} \quad [5.2]$$

Por exemplo, se tivermos 450 ppm de óxido de cobre (I) em relação ao teor de matéria seca e se tivermos uma percentagem de 95 % de matéria seca determinada pelo laboratório, a concentração real de óxido de cobre (I) presente no resíduo, aplicando a fórmula anterior, vai ser de 427,5 ppm.

Para o caso de estudo deste trabalho, costumam-se considerar os oito metais que serão analisados como estando na forma das seguintes substâncias:

- Arsénio – trióxido de arsénio (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>);
- Cádmio – óxido de cádmio (CdO);
- Crómio – óxido de crómio (VI) (CrO<sub>3</sub>);
- Cobre – óxido de cobre (II) (CuO);
- Chumbo – compostos de chumbo (Pb);
- Mercúrio – compostos inorgânicos de mercúrio (HgO);
- Níquel – dióxido de níquel (NiO<sub>2</sub>);
- Zinco – óxido de zinco (ZnO);

Para o elemento chumbo e mercúrio não existe uma entrada harmonizada para óxidos na lista CLP pelo que se considera a entrada generalizada compostos de chumbo e compostos inorgânicos de mercúrio respetivamente. No caso do elemento mercúrio considera-se este como estando na forma de óxido de mercúrio e para chumbo com estando na forma elementar.

#### Etapa2: Compilação dos dados para a avaliação de perigosidade

Uma vez identificadas as substâncias “metálicas”, calculadas as suas concentrações e corrigidas para o teor de matéria húmida, pode-se proceder à análise de perigosidade das substâncias presentes no resíduo. Para tal deve-se compilar os dados para a avaliação de perigosidade através da consulta do Regulamento CLP e Regulamento n.º 1357/2014, da Comissão, de 18 de dezembro onde vêm descritas as características de perigosidade e limites de concentração que podem tornar um solo/resíduo como perigoso.

Pode acontecer que as substâncias identificadas não se encontrem na lista harmonizada CLP, pelo que se pode utilizar outras fontes de informação como o *C&L Inventory* (ECHA, 2019), que é uma base de dados que contém informações sobre a classificação e rotulagem relativas às substâncias notificadas e registadas, recebidas dos fabricantes e importadores.

Para cada substância relevante, e com base na consulta da Tabela 3.1 do Anexo VI do Regulamento CLP (atualizado no site da ECHA), e do *C&L Inventory* sempre que necessário, reúne-se a seguinte informação de base necessária para a classificação de perigosidade:

- Código de classe e categoria de perigosidade;
- Códigos de advertência;
- Limites de Concentração Específica;
- Características de perigosidade;
- Valor-limite (aplicável às características de perigosidade que utilizam o método de soma: HP4, HP6, HP8 e HP14);

Na Tabela 5.3 encontra-se representados os dados a compilar nesta etapa para os oito “metais” que serão analisados no caso de estudo.

Tabela 5.3. Parâmetros Considerados na avaliação de Perigosidade dos oito "metais" considerados no caso de estudo

Parâmetros a avaliar	Substâncias consideradas /CAS	Tabela 3.1 do Anexo VI do CLP e C&L Inventory			REG 1357/2014		
		Códigos de classe e categoria de perigosidade	Códigos de advertência	Limite de Concentração Específico	Características de Perigosidade	Valor limite	Limite de concentração
Arsênio	Trióxido de arsênio (As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) CAS: 1327-53-3	Carc. 1A	H350	-	HP7	-	0,1%
		Acute Tox. 2	H300		HP6	0,1%	Σ>0,25%
		Skin Corr. 1B	H314		HP8	1%	Σ>5%
		Aquatic Acute 1	H400		HP14	0,1%	Σ>25%
		Aquatic Chronic 1	H410		HP14	0,1%	Σ>0,25%
Cádmio	Óxido de cádmio (CdO) CAS: 1306-19-0	Carc. 1B	H350	-	HP7	-	0,1%
		Muta. 2	H341		HP11	-	1%
		Repr. 2	H361fd		HP10	-	3%
		Acute Tox. 2	H330		HP6	0,1%	Σ>0,5%
		STOT RE 1	H372 **		HP5	-	1%
		Aquatic Acute 1	H400		HP14	0,1%	Σ>25%
		Aquatic Chronic 1	H410		HP14	0,1%	Σ>0,25%
Crômio	Óxido de Crômio VI (CrO <sub>3</sub> ) CAS: 1333-82-0	Ox. Sol. 1	H271	STOT SE 3; H335: C ≥ 1 %	HP2	-	-
		Carc. 1A	H350		HP7	-	0,1%
		Muta. 1B	H340		HP11	-	0,1%
		Repr. 2	H361f ***		HP10	-	3%
		Acute Tox. 2 *	H330		HP6	0,1%	Σ>0,5%
		Acute Tox. 3 *	H311		HP6	0,1%	Σ>15%
		Acute Tox. 3 *	H301		HP6	0,1%	Σ>5%
		STOT RE 1	H372 **		HP5	-	1%
		Skin Corr. 1A	H314		HP4/HP8	1%	Σ>1% / Σ>5%
		Resp. Sens. 1	H334		HP13		10%
		Skin Sens. 1	H317		HP13		10%
		Aquatic Acute 1	H400		HP14	0,1%	Σ>25%
		Aquatic Chronic 1	H410		HP14	0,1%	Σ>25%
Cobre	Óxido de cobre II (CuO) CAS: 1317-38-0	Acute Tox. 4	H332	-	HP6	1,0%	Σ>22,5%
		Eye Dam. 1	H318		HP4	1,0%	Σ>10%
		Aquatic Acute 1	H400		HP14	0,1%	Σ>25%
		Aquatic Chronic 1	H410		HP14	0,1%	Σ>0,25%

Tabela 5.3.(continuação). Parâmetros Considerados na avaliação de Perigosidade dos oito metais considerados no caso de estudo

Parâmetros a avaliar	Substâncias consideradas /CAS	Tabela 3.1 do Anexo VI do CLP e C&L Inventory			REG 1357/2014		
		Códigos de classe e categoria de perigosidade	Códigos de advertência	Limite de Concentração Específico	Características de Perigosidade	Valor limite	Limite de concentração
Chumbo	Compostos de chumbo	Repr. 1A	H360Df	Repr. 2; H361: C ≥ 2,5 %	HP10	-	0,3%
		Acute Tox. 4	H332		HP6	1%	Σ>22,5%
		Acute Tox. 4	H302	STOT RE 2; H373: C ≥ 0,5 %	HP6	1%	Σ>25%
		STOT RE 2	H373		HP5	-	10%
		Aquatic Acute 1	H400		HP14	0,1%	Σ>25%
		Aquatic Chronic 1	H410		HP14	0,1%	Σ>25%
Mercúrio	Compostos inorg.mercúrio HgO	Acute Tox. 1	H310	STOT RE 2; H373: C ≥ 0,1 %	HP6	0,1%	Σ>0,25%
		Acute Tox. 2	H330		HP6	0,1%	Σ>0,5%
		Acute Tox. 2	H300		HP6	0,1%	Σ>0,25%
		STOT RE 2	H373		HP5	-	10%
		Aquatic Acute 1	H400		HP14	0,1%	Σ>25%
		Aquatic Chronic 1	H410		HP14	0,1%	Σ>25%
Níquel	Dióxido de Níquel (NiO <sub>2</sub> ) CAS: 12035-36-8	Carc. 1A	H350	-	HP7	-	0,1%
		STOT RE 1	H372		HP5	-	1%
		Skin Sens. 1	H317		HP13	-	10%
		Aquatic Chronic 4	H413		HP14	1%	Σ>25%
Zinco	Óxido de zinco (ZnO) CAS: 1314-13-2	Aquatic Acute 1	H400	-	HP14	0,1%	Σ>25%
		Aquatic Chronic 1	H410		HP14	0,1%	Σ>25%

Na tabela acima representada, as várias entradas da tabela correspondem ao seguinte:

**Parâmetros a avaliar** – elemento químico detetado nas análises químicas efetuadas;

**Substância considerada /CAS** – nome da substância química de acordo com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) e número de identificação do *Chemical Abstracts Service*;

**Código(s) das classes e categorias de perigo** – a classificação para cada entrada baseia-se nos critérios estabelecidos no Anexo I do CLP;

**Código(s) da advertências de perigo** – códigos atribuídos às substâncias de acordo com o Anexo III do CLP; Característica de perigosidade;

**Limite de Concentração Específico** – Valores de concentração definidos para algumas classes e categorias de perigo da lista harmonizada da tabela 3.1 da parte 3 do Anexo VI do CLP;

**Característica de Perigosidade:** Código HP associados às categorias e classes de perigo da substância;

**Valor Limite** – Limiar a partir do qual a presença de uma substância deve ser tida em conta na avaliação de perigosidade, apenas aplicável aos HPs que utilizem o método da soma;

**Limite de Concentração** – limiar a partir do qual ou acima do qual a presença de uma substância resulta na classificação do resíduo como perigoso.

Uma vez compilados os dados para a avaliação de perigosidade, o seguinte passo consiste na comparação da concentração das substâncias com os respectivos limites de concentração específicos, valores-limite e limites de concentração.

### Etapa 3: Avaliação dos Limites de Concentração Específica

O primeiro nível de triagem da avaliação de perigosidade consiste na comparação das concentrações das substâncias “metálicas” com os Limites de Concentração Específica, o que é limitado aos poucos compostos para os quais existem estes limites: crómio (óxido de crómio), mercúrio (compostos inorgânicos de mercúrio), chumbo (compostos de chumbo).

O limite de concentração específico do crómio refere-se ao código de advertência H335, que não faz parte dos códigos de advertência compilados na Tabela 5.3. e, portanto, não é aplicável este critério.

Para as substâncias de chumbo os limites de concentração específica referem-se aos códigos de advertência H361 e H373. Neste caso, apenas o código de advertência H373 é aplicável, estando associado à categoria de perigosidade STOT RE 2 – *Specific Target Organ Toxicity for Repeat Exposure 2*, característica de perigosidade HP5 (Tóxico para órgãos-alvo específicos) com a concentração de 0,5% (5.000 mg/kg).

Para os compostos de mercúrio, também se aplica o código de advertência H373, associado à categoria de perigosidade STOT RE 2, e com concentração de 0,1 % (1.000 mg/kg).

Se uma das substâncias tiver uma concentração igual ou superior ao limite de concentração específico a amostra em questão é automaticamente classificada como perigosa para essa característica de perigosidade. Caso nenhuma das substâncias consideradas exceda o respetivo limite de concentração específico passa-se para o seguinte passo.

### Etapa 4: Avaliação das características que utilizam o método de soma (HP4, HP6, HP8 e HP14)

Para as substâncias relevantes com códigos de advertência associados às características de perigosidade HP4, HP6, HP8 e HP14 (aplicável a todas as substâncias “metálicas” consideradas para o caso de estudo exceto Ni), comparam-se as concentrações das substâncias com os respetivos valores-limite. Apenas substâncias com concentrações acima do respetivo valor-limite são tidas em conta na avaliação da perigosidade de um resíduo. Por análise da Tabela 5.3, verifica-se que o valor-limite mais baixo para todos os códigos de advertências associados a estas quatro características é de 0,1%, ou seja, 1.000 mg/kg associado aos código de advertência H410. Portanto, para a análise destas quatro características de perigosidade em cada amostra, podem ser excluídas todas as substâncias com concentrações inferiores a 1.000 mg/kg.

Se uma das substâncias com código de advertência H410 tiver uma concentração superior a 1.000 mg/kg, essa substância terá de ser tida em conta para a realização do método da soma para característica de perigosidade HP14 (Ecotóxico). Para avaliar a perigosidade para HP 14 aplica-se a seguinte fórmula estabelecida no Regulamento CE n° 2017/997:

$$[100 \times \Sigma c (H410) + 10 \times \Sigma c (H411) + \Sigma c (H412) \geq 25 \%] \quad [5.3]$$

Por análise da Tabela 5.3, pode-se verificar que não há códigos de advertência H411 ou H412 associados às substâncias em análise, podendo-se assim simplificar a aplicação da fórmula referida apenas para o código de advertência H410. Considerando apenas o código H410, solos em que a concentração de uma das substâncias metálicas de cobre, chumbo ou zinco ultrapasse 2.500 mg/kg individualmente são classificados como resíduos perigosos. De igual modo os solos em que a concentração de duas ou mais substâncias metálicas ultrapasse o valor limite de 1.000 mg/kg e a soma das concentrações destas substâncias ultrapasse 2.500 mg/kg, são classificados como resíduos perigosos.

Para as restantes substâncias que não têm um limite de concentração específico nem utilizam o método da soma, o passo final para avaliação da perigosidade consiste na comparação das concentrações das substâncias metálicas com os respetivos limites de concentração.

#### Etapa 5: Avaliação das restantes características de perigosidade

A avaliação de perigosidade termina com a comparação da concentração das substâncias com os respetivos limites de concentração. Analisando a Tabela 5.3 verifica-se que para as substâncias “metálicas” de arsénio, cádmio, crómio e níquel existem limites de concentração de 0,1%, ou seja, 1.000 mg/kg associados à característica de perigosidade HP7 (Carcinogénico) com código de advertência H350. A concentração limite associada ao código HP7 faz com que solos com concentrações de substâncias de arsénio, cádmio, crómio ou níquel maiores ou iguais a 1.000 mg/kg sejam automaticamente classificadas como perigosas.

Para as substâncias de cobre, chumbo e zinco, o cálculo pelo método da soma para HP14 tem concentração inferior a qualquer um dos limites de concentração, pelo que se uma destas substâncias tiver uma concentração maior ou igual a 2.500 mg/kg já é considerada perigosa.

Da análise das várias etapas acima referidas para avaliação da perigosidade dos oito “metais” considerados para o caso de estudo, torna-se possível definir concentrações críticas a partir das quais uma determinada substância metálica pode tornar uma amostra perigosa. Isto é, com base nas características de perigosidade de cada substância considerada existe uma concentração mínima de substância metálica que torna a amostra perigosa. Em seguida estão compiladas as concentrações mínimas que tornam uma amostra perigosa para os oito “metais” que serão analisados no caso de estudo (Tabela 5.4).

*Tabela 5.4. Concentrações mínimas que tornam uma amostra automaticamente perigosa para os oito elementos considerados para o caso de estudo*

Substância considerada /CAS	Códigos de classe e categoria de perigosidade	Códigos de advertência	Características de Perigosidade	Concentração crítica
Trióxido de arsénio	Carc. 1A	H350	HP7	1.000 mg/kg
Óxido de cádmio	Carc. 1B	H350	HP7	1.000 mg/kg
Óxido de crómio VI	Carc. 1A	H350	HP7	1.000 mg/kg
Óxido de cobre II	Aquatic Chronic 1	H410	HP14	2.500 mg/kg
Compostos de chumbo	Aquatic Chronic 1	H410	HP14	2.500 mg/kg
Compostos inorgânicos de mercúrio	STOT RE 2	H373	HP5	1.000 mg/kg
Dióxido de níquel	Carc. 1A	H350	HP7	1.000 mg/kg
Óxido de zinco	Aquatic Chronic 1	H410	HP14	2.500 mg/kg

Como se pode ver na Tabela 5.4. as características de perigosidade chave bem como as concentrações mínimas individuais que tornam uma amostra perigosa são:

- HP5, para as substâncias de mercúrio, com uma concentração mínima de 1.000 mg/kg;

- HP7, para as substâncias de arsénio, cádmio, crómio e níquel, com uma concentração mínima de 1.000 mg/kg;
- HP14, para as substâncias de cobre, chumbo e zinco, com uma concentração mínima igual ou superior a 2.500 mg/kg pelo método da soma HP14 ou pela concentração individual de uma das substância com característica de perigosidade HP14 igual ou superior aos 2.500 mg/kg.

Para que uma amostra de solo possa ser classificada como resíduo perigoso devido à característica de perigosidade HP14, a concentração de pelo menos uma das substâncias “metálicas” com código de advertência H410 deverá ser superior a 1.000 mg/kg por forma a ser “tida em conta” no método de soma utilizado para a determinação da característica HP14. De igual modo se uma das substâncias “metálicas” com código de advertência H410 ultrapasse a concentração de 2.500 mg/kg individualmente, a amostra será classificada como perigosa.

A título de demonstração da classificação de perigosidade de um resíduo de construção e demolição, segue-se em seguida um exemplo de classificação para um RCD que tenha uma concentração de arsénio de 500 mg/kg e teor de matéria seca de 95%. Neste caso foi assumido que o arsénio estava na forma de trióxido de arsénio. Numa situação real seria necessário avaliar as concentrações de todas as substâncias “metálicas” analisadas e respetiva perigosidade.

Após ter sido classificada a perigosidade de uma amostra, o passo seguinte consiste na atribuição do respetivo código LER para classificar os resíduos gerados se ocorrer a remoção destes solos perigos.

### 5.6.2. Atribuição do código LER

Uma vez determinado se uma amostra de solo é perigosa ou não, pode ser atribuído o respetivo código LER segundo a Decisão 2014/955/UE, da Comissão, de 18 de dezembro. A classificação dos resíduos, consiste na identificação de um código de seis dígitos. Este código serve para enquadrar os resíduos na entrada que melhor os caracterizam: uma entrada absoluta (código de seis dígitos que diz respeito a resíduos que são automaticamente considerados resíduos não perigosos ou perigosos, não sendo necessário qualquer avaliação) ou uma entrada espelho (que corresponde a um grupo de pelo menos duas entradas LER alternativas, que atribui ao resíduo a necessidade de proceder a uma avaliação da presença de características de perigosidade). Os RCDs estão abrangidos no capítulo 17 dos códigos LER

A classificação de resíduos como entrada absoluta pode ser de resíduo perigoso ou resíduo não perigoso. As entradas absolutas de resíduos perigosos são códigos LER que tenham um asterisco, «\*», no final do código, como por exemplo:

- 17 03 03\*: Alcatrão e produtos de alcatrão

Estes códigos dizem respeito a resíduos que são classificados automaticamente como perigosos, não sendo necessária qualquer tipo de avaliação.

As entradas absolutas de resíduos não perigosos são códigos LER que não tenham asterisco, «\*», no final do código, como por exemplo:

- 16 01 03: Pneus usados

Estes códigos dizem respeito a resíduos que são classificados automaticamente como não perigosos, não sendo necessária qualquer tipo de avaliação.

As entradas espelho são pares de entradas relacionadas entre si, onde uma diz respeito a um resíduo perigoso e a outra a um resíduo não perigoso, como por exemplo:

- 17 05 03\*: solos e rochas, contendo substâncias perigosas (entrada espelho de resíduo perigoso)
- 17 05 04: solos e rochas não abrangidos em 17 05 03 (entrada espelho de resíduo não perigoso)

Por forma a determinar se um solo ou rocha “contém substâncias perigosas” é preciso efetuar o exercício descrito anteriormente para o trióxido de arsénio.

Uma vez classificado um resíduo quanto à sua perigosidade e atribuído o código LER correto, o resíduo pode então ser avaliado quanto à sua admissibilidade em aterro.

### 5.6.3. Avaliação da admissibilidade em aterros

A admissão de um resíduo em aterro é feita com base no Decreto-Lei 183/2009 de 10 de agosto. Este DL estabelece o regime jurídico de deposição de resíduos em aterro e os requisitos gerais a observar em cada classe de aterro (Artigo 1º do DL 183/2009).

Os aterros são classificados de acordo com o artigo 10º do DL 183/2009, em três classes:

- Aterros para resíduos inertes;
- Aterros para resíduos não-perigosos;
- Aterros para resíduos perigosos.

Um aterro é definido como a instalação de eliminação de resíduos através da sua deposição acima ou abaixo da superfície natural. Os resíduos de cada classe de aterro estão definidos no artigo 4º do DL n.º 183/2009, do seguinte modo:

- Resíduo inerte: o resíduo que não sofre transformações físicas, químicas ou biológicas importantes e, em consequência, não pode ser solúvel nem inflamável, nem ter qualquer tipo de reação física ou química, e não pode ser biodegradável, nem afetar negativamente outras substâncias com as quais entre em contacto de forma suscetível de aumentar a poluição do ambiente ou prejudicar a saúde humana, e cujos lixiviabilidade total, conteúdo poluente e ecotoxicidade do lixiviado são insignificantes e, em especial, não põem em perigo a qualidade das águas superficiais e ou subterrâneas;
- Resíduo não-perigoso: o resíduo que não apresente nenhuma característica de perigosidade para a saúde ou para o ambiente, nomeadamente os identificados como tal na LER;
- Resíduo perigoso: o resíduo que apresente, pelo menos, uma característica de perigosidade para a saúde ou para o ambiente, nomeadamente os identificados como tal na LER.

Os critérios de admissibilidade de resíduos por classes de aterros têm por base os resultados de lixiviação (eluato) e parâmetros no resíduo (aplicado apenas a aterros de inertes e aterros de resíduos perigosos) feitos em laboratório. Os valores limites de lixiviação estão definidos nas tabelas n.º 2, 4, e 7 e os parâmetros no resíduo nas tabelas 3 e 8 do anexo IV do DL n.º 183/2009. Encontra-se representada na Tabela 5.5 os valores limites de lixiviação e os outros parâmetros considerados para a avaliação da admissibilidade de resíduos nas várias categorias de aterro.

Outro destino possível para os solos e rochas (e eventualmente outros RCDs) é para o enchimento dos vazios de uma pedreiras. De acordo com o Decreto-Lei n.º 544/99, de 13 de dezembro, os RCD podem ser depositados em pedreiras como material de enchimento para recuperação paisagística. Segundo este DL são admitidos resíduos inertes, que são definidos como “*resíduos não suscetíveis de sofrerem transformações físicas, químicas ou biológicas importantes e que não constituem risco para a qualidade das águas de superfície ou subterrâneas*”.

Tabela 5.5. Valores limites para admissibilidade de resíduos nas várias categorias de aterro (adaptado das tabelas 2, 3, 4, 7 e 8 do Anexo IV do DL 183/2009)

Componentes	aterros de resíduos inertes	aterros de resíduos não perigosos	aterros de resíduos perigosos - resíduos granulares
	mg/kg de matéria seca	mg/kg de matéria seca	mg/kg de matéria seca
	- L/S(*) = 10 l/kg	- L/S(*) = 10 l/kg	- L/S(*) = 10 l/kg
As	0,5	5	25
Ba	20	100	300
Cd	0,04	2	5
Cr total	0,5	20	70
Cu	2	50	100
Hg	0,01	0,5	2
Mo	0,5	10	30
Ni	0,4	10	40
Pb	0,5	10	50
Sb	0,06	0,7	5
Se	0,1	0,5	7
Zn	4	50	200
Cloreto	800	50 000	25 000
Fluoreto	10	250	500
Sulfato	1 000	20 000	50 000
Índice de fenol	1	-	-
COD	500	1 000	1 000
SDT	4 000	60 000	100 000
<b>Outros parâmetros</b>			
COT (Carbono Orgânico Total)	30 000	-	60 000
BTEX	6	-	-
PCB (7 congêneres)	1	-	-
Óleo mineral (C10 a C40)	500	-	-
PAHs	100	-	-
PI (perda por ignição)	-	-	100 000
CNA (capacidade de neutralização de ácidos)	-	-	sem valor definido

A concentração do eluato de um resíduo não pode ultrapassar os valores-limite estabelecidos para cada categoria de aterro, sendo que se um componente ultrapassar a concentração da categoria em análise, o resíduo terá de ser eliminado na categoria de aterro seguinte. No que respeita os parâmetros no resíduo para a classe de aterros de resíduos perigosos pode-se optar por calcular o parâmetro do carbono orgânico total ou perda por ignição.

## 6. Plano de amostragem

O plano de amostragem do solo visa identificar e quantificar, através de métodos analíticos e estatísticos, os contaminantes presentes no solo e na água, se aplicável, bem como definir uma primeira distribuição espacial destes, em extensão e profundidade. O Plano de Amostragem do Solo pode, ainda, ser desenvolvido numa fase de avaliação detalhada da qualidade do solo, com o objetivo de otimizar a malha de amostragem, visando uma delimitação espacial mais rigorosa da zona contaminada, em extensão e profundidade (APA, 2019a).

A APA elaborou um guia onde inclui os elementos mínimos que um plano de amostragem deve conter. O plano de amostragem deverá conter os seguintes elementos:

- Meios a amostrar;
- Programa analítico, com indicação dos contaminantes a analisar;
- 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, com a 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 de amostras em cada ponto;
- 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 de amostras;
- Sistema de controlo de qualidade;
- Indicação de eventuais ensaios realizados *in situ* e métodos e equipamento utilizado;
- Entidade selecionada para recolha das amostras;
- Laboratório selecionado para realizar programa analítico.

As principais dificuldades na elaboração deste plano, relacionam-se com a definição das amostras a recolher (número de amostras, locais, profundidade, colheita, manuseamento, etc...), com a escolha do método de análise (efeitos de erros nas medições e qualidade das análises) e a representatividade dos dados em relação ao objetivo de estudo (o grau de confiança com o qual se pode tomar uma determinada decisão). Neste capítulo vão ser definidas estas três etapas no que respeita a análise de solos contaminados.

### Amostragem

A amostragem é o processo de selecionar uma porção de material suficientemente pequena em volume para ser transportada e manuseada convenientemente em laboratório, mas de modo a que seja representativa de todo o ambiente amostrado (Carvalho, 2014), a principal dificuldade que advém deste processo, é o de obter tal amostra. Uma amostra representativa é uma amostra que responde a uma questão sobre uma determinada população com um certo grau de confiança (Ramsey & Hewitt, 2005). Em análise de contaminação de solos, devido à variação das características da população (solo dentro de uma determinada área e profundidade), quanto à variabilidade composicional do solo, distribuição dos contaminantes no local e dimensão da zona em estudo (heterogeneidade dos locais em estudo, quanto à dispersão dos contaminantes no solo, bem como à variação da própria litologia do terreno), utilizam-se principalmente métodos de amostragem semi-probabilística. Os métodos de amostragem semi-probabilística são métodos de amostragem que não permitem garantir a representatividade da população, pelo que se divide a população em subpopulações de forma a poder garantir uma representatividade nessas.

Assim, para definir uma amostragem representativa para o estudo de um local, é necessário reduzir o tamanho do local (população) em secções denominadas por unidades de decisão, que são áreas ou volumes de solo sobre o qual se pode tomar uma decisão. A escolha da unidade de decisão depende da população e do grau de detalhe que se pretende alcançar com o estudo em causa. A separação de um local de estudo em unidades de decisão menores facilita o cumprimento do objetivo de investigação de um local, pois permite uma melhor gestão do número de amostras a recolher e análises a efetuar, e ao mesmo tempo aumenta a representatividade dos resultados obtidos para cada unidade de decisão.

Em cada unidade de decisão vai-se definir o suporte de amostragem, que é o tamanho, forma e orientação da amostra física que se vai recolher por forma a representar a população de interesse nessa unidade. O suporte de amostragem está diretamente relacionado com a questão que se pretende responder, por exemplo, se a amostragem estiver a ser realizada para se fazer uma análise de risco para a saúde humana, as partículas da fração mais fina de um solo têm maior impacto na perigosidade pois são mais facilmente mobilizadas e inaladas por seres vivos.

Para cada suporte de amostragem tem de ser definido o suporte de medição, que é a escolha da preparação analítica da amostra recolhida que determina quanto do conteúdo da amostra original é medido por um instrumento de laboratório. O suporte de medição vai definir os volumes/massa de solos que são necessárias recolher. Cabe ao técnico responsável pela recolha das amostras garantir que utiliza material apropriado, embalagem, rotulagem e transporte de modo a não contaminar a amostra (CLU-IN, 2018).

Na caracterização de solos contaminados, os métodos de amostragem mais utilizados são o método de amostragem multi-incremental e o método de amostragem compósita. Numa amostragem compósita são combinados vários incrementos de várias unidades de decisão para formar uma amostra que é analisada e utilizada para a tomada de decisões do conjunto de unidades de decisão. Numa amostragem multi-incremental, são retirados vários incrementos (um incremento é uma quantidade modular de material retirada do conjunto que se deseja amostrar, para composição de uma amostra) em cada unidade de decisão e homogeneizados entre si para formar uma amostra de cada unidade de decisão. Esta amostra é analisada e os resultados obtidos serviram para tomar decisões em cada unidade de decisão (CLU-IN, 2018). Encontra-se representado um esquema na Figura 6.1 para ilustrar os dois métodos de amostragem mais comuns.

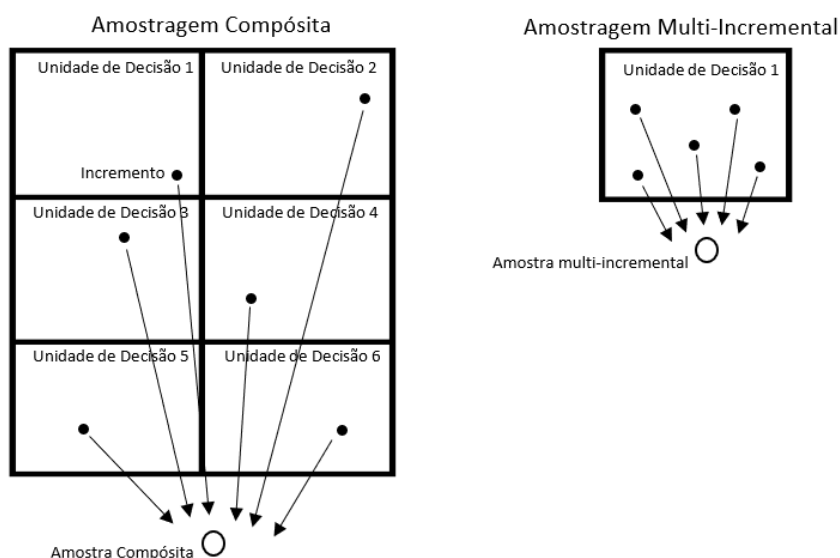


Figura 6.1. Ilustração dos métodos de amostragem compósita (esquerda) e amostragem multi-incremental (direita) (adaptado de (CLU-IN, 2008))

Os métodos de amostragem compósita e multi-incremental podem ser aplicados sobre a superfície do solo e ou depósitos de solo (realiza-se a recolha de incrementos em torno do depósito) o que permite, no último caso, caracterizar solos já escavados. A escolha entre cada um destes métodos de amostragem é condicionada

pelo orçamento disponível para análises, das características do solo no local e do detalhe pretendido com a análise efetuada. O método de amostragem compósita permite reduzir o número de ensaios a realizar e consequentemente o custo das análises, e podem ser feitas várias amostras compósitas por forma a balizar os resultados obtidos. O método de amostragem multi-incremental permite controlar a heterogeneidade dos solos num local, pela recolha de vários replicados dentro de uma mesma unidade de decisão. Ao recolher vários replicados dentro de uma mesma unidade de decisão estão-se a analisar várias amostras do mesmo local o que permite obter resultados mais precisos quanto à contaminação presente em cada unidade de decisão.

### Métodos de análise

A escolha do método analítico está relacionada com o grau de precisão desejado na identificação e quantificação dos contaminantes, dos contaminantes que se pretendem detetar, do tempo disponível para obter os resultados e do orçamento disponível para realizar as análises. Um aparelho de bancada utilizado em laboratório terá mais precisão e detalhe do que um aparelho utilizado para a realização de ensaios expeditos em campo como o XRFP. Um aparelho mais preciso terá limites de deteção menores o que permite identificar elementos presentes numa amostra em menor concentração (CLU-IN, 2018).

A identificação dos contaminantes pretendidos também influencia a escolha do método a utilizar, por exemplo para a deteção e quantificação de “metais pesados” pode-se utilizar um aparelho de XRF, mas para analisar PAH já se utiliza uma técnica diferente como a cromatografia em fase gasosa com deteção por espectrometria de massa.

A escolha do método de análise influencia os resultados obtidos devido à precisão do próprio aparelho utilizado, à influência da preparação da amostra na análise bem como a quantidade de amostra que o aparelho pode analisar.

Considerando o tempo e custo das análises a efetuar, a utilização de um aparelho de XRFP permite a obtenção de um elevado número de resultados em tempo real no campo, bastando uma simples preparação de amostra, enquanto uma análise laboratorial já implica a mobilização da amostra do campo para laboratório e uma preparação mais minuciosa da amostra antes de esta poder ser analisada. O custo associado a cada técnica também varia devido à complexidade do método e tempo exigido.

A escolha do aparelho está assim dependente da questão à qual se pretende responder e o grau de precisão que se pretende obter.

### Representatividade dos dados e incertezas associadas

A representatividade dos dados está relacionada com o grau de confiança com que se pode aceitar que os valores obtidos são representativos do local em estudo. São estes valores que definem se uma amostra é representativa ou não, e consequentemente se o plano de amostragem foi bem efetuado. Se os resultados não forem representativos de um local, é necessário proceder a um ajuste do plano de amostragem através da recolha de mais amostras, melhor preparação das amostras a analisar ou efetuando um maior número de análises (CLU-IN, 2018).

O intervalo de confiança é utilizado para indicar a margem de incerteza em relação a uma medição. Este cálculo utiliza as amostras de estudo para estimar o valor real de uma determinada população de origem permitindo assim “afirmar” se um determinado parâmetro está presente num local ou não, e a concentração em que se estima estar presente (CLU-IN, 2018).

Para determinar o intervalo de confiança podem-se utilizar softwares como o ProUCL que é um software que efetua testes de hipóteses para um conjunto de dados fornecidos e devolve o tipo de distribuição e o limite de confiança superior de 95% se os dados introduzidos tiverem uma distribuição estatística definida.

A elaboração do plano de amostragem é um processo metódico em que deve ser tomado em conta a amostragem realizada, a escolha do método analítico e a incerteza associada aos dados. A incorreta definição

de um destes parâmetros inviabiliza a tomada de decisões associada a questão colocada e obriga a alteração do plano de descontaminação o que obriga à recolha de novas ou mais amostras, tempo gasto e consequente custo associado. Os erros passíveis de serem cometidos em cada parâmetro podem ser prevenidos através da definição correta das unidades de decisão e características físicas/químicas a elas associadas, correta manipulação das amostras recolhidas, definição do método analítico apropriado e estabelecimento dos erros associados às medições efetuadas.

Para o caso da utilização de um analisador portátil de fluorescência de Raios-X (XRFP), será sempre necessário recorrer a uma percentagem de análises por laboratório para aferir a representatividade dos resultados obtidos pelo método expedito. A análise de dados em laboratório vai permitir avaliar a repetibilidade e reprodutibilidade dos resultados do método expedito e criar uma calibração para o aparelho de XRFP para a matriz de solo analisada por forma a melhorar os resultados obtidos.

## 7. Fluorescência de Raios-X Portátil

O sistema de análise por Fluorescência de Raios-X (XRF), é uma técnica analítica de identificação e quantificação da composição elementar de uma dada amostra ou material. É uma técnica rápida, precisa e não destrutiva, que requer apenas uma pequena preparação prévia da amostra que se vai analisar para se obterem melhores resultados (Brouwer, 2010).

### 7.1. Modo de Operação

O conceito básico por detrás de todos os espectrómetros de raios-X é o mesmo, uma fonte de raios-X, uma amostra e um sistema de deteção. A fonte de raios-X incide sobre uma amostra e o detetor vai medir a radiação proveniente dessa amostra (Brouwer, 2010). Existem dois sistemas principais de espectrometria: os sistemas de Energia Dispersiva (EDXRF) e os sistemas de Dispersão de Comprimento de Onda (WDXRF) (Malvern PANanalytical, 2019). A principal diferença nos dois sistemas está no sistema de deteção.

Na EDXRF tem um detetor que é capaz de medir as diferentes energias da radiação característica que provem da amostra, separa a radiação da amostra e a radiação característica dos elementos da amostra. Esta separação chama-se dispersão.

A WDXRF, a radiação que provém da amostra passa por um cristal analisador que vai difratar os raios-X com comprimentos de onda diferentes (diferentes energias) em várias direções. A análise dos elementos presentes é feita medindo a intensidade dos diferentes comprimentos de onda sequencialmente.

A grande parte dos equipamentos de Fluorescência de Raios-X Portáteis (XRFP) utilizam o sistema de EDXRF (ThermoFisher, 2019; CLU-IN, 2018). É a técnica mais conveniente pois tem uma boa precisão e sensibilidade para “metais pesados”, tem menor custo, tem menos componentes o que permite compactar os elementos para formar um equipamento portátil, permite uma análise mais rápida e não necessita de preparação prévia da amostra (ThermoFisher, 2019).

O aparelho utilizado neste trabalho para realizar as medições é o aparelho XRFP da marca *Sci-Aps*, modelo *X-200*.

#### Componentes do Sistema

Os equipamentos de análise por XRFP são constituídos essencialmente por três componentes principais: uma fonte de raios-X primários (tubo de raios-X ou radioisótopos), um detetor de raios-X (deteta os fótons de raios-X secundários emitidos pela amostra), um processador e analisador de sinais (processa os fótons de raios-X característicos separando-os por intensidade de energia emitida) e a unidade central de processamento (converte a energia dos sinais detetados num elemento, concentração elementar e erro associado à concentração). A disposição dos elementos no interior da máquina é semelhante ao ilustrado na Figura 7.1.

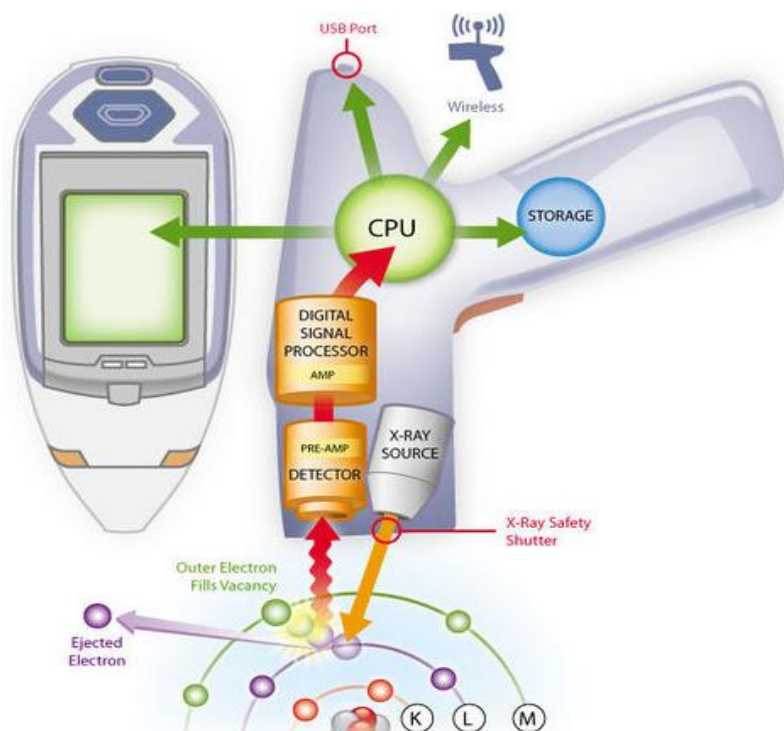


Figura 7.1. Disposição da instrumentação interna de um aparelho de FRXP (imagem retirada de [https://openei.org/wiki/Hand-held\\_X-Ray\\_Fluorescence\\_\(XRF\)](https://openei.org/wiki/Hand-held_X-Ray_Fluorescence_(XRF)))

## 7.2. Fonte de raios-X primários

Os raios-X, são radiação eletromagnética de comprimento de onda muito curto,  $10^{-8}$  a  $10^{-12}$  metros e frequências correspondentes de cerca de  $10^{16}$  a  $10^{20}$  Hertz. A sua produção no caso dos aparelhos de XRFP é feita através de um tubo de raios-X. Este tubo contém um filamento (cátodo) e um ânodo colocados num involucro a vácuo. A este conjunto vai ser aplicada uma determinada voltagem que vai excitar os elétrons no cátodo e obrigá-los a sair e interagir com o ânodo. Ao interagir com o ânodo os elétrons que estavam excitados vão desacelerar e assim libertar o seu excesso de energia sobre forma de calor e de raios-X, que vão sair e interagir com a amostra, *Figura 7.2*. Neste processo apenas 1% da energia dos elétrons é convertida em fótons de raio-X (Brouwer, 2010). O analisador portátil X-200, produz três fontes de energia de raios-X primários com diferentes intensidades denominados de “Beams”. O *Beam 1* tem uma energia de 40 kV, o *Beam 2* tem uma energia de 10 kV e o *Beam 3* tem uma energia de 50 kV. Cada gama de energias vai excitar átomos diferentes conforme a distribuição eletrónica destes e energia de ionização. Os raios-X produzidos pelo analisador X-200 são gerados num tubo de raios-X de 50 kV com ânodo em ouro.

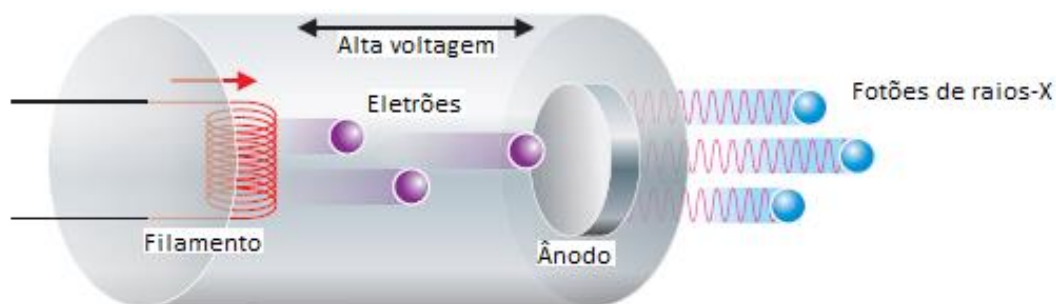


Figura 7.2. Ilustração dos componentes de um tubo de Raios-X (adaptado de Brouwer, 2010)

## 7.3. Interação dos raios-X com amostra

Os raios-X primários produzidos vão interagir com a amostra a um nível atômico. Ocorrem três tipos de interações quando os raios-X primários incidem sobre a amostra: Fluorescência, Dispersão de Compton e

Dispersão de Rayleigh. Quando o fóton de raios-X é disparado contra a amostra, uma fração destes é transmitida através da amostra, outra fração é absorvida produzindo radiação fluorescente e outra fração é dispersa (Figura 7.3). A fração de raios-X que é absorvida é a responsável pela determinação dos elementos presentes numa amostra. A fluorescência e a dispersão dependem da espessura da amostra ( $d$ ), da densidade ( $\rho$ ), composição do material e energia dos raios-X primários (Brouwer, 2010).

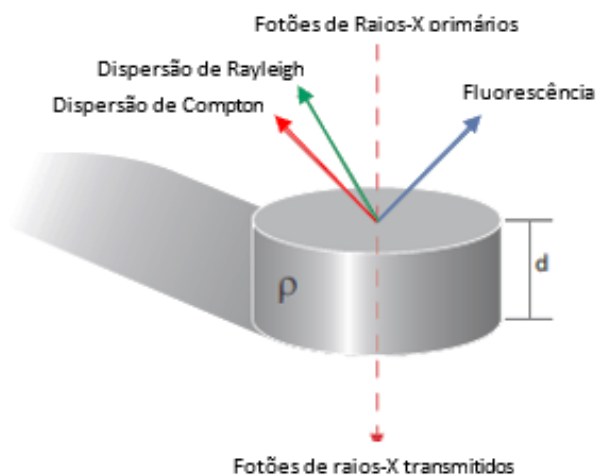


Figura 7.3. Ilustração dos três principais tipos de interação de Raios-X com uma amostra (adaptado de Brouwer, 2010)

#### Produção de raios-X característicos de cada elemento

O processo no qual um fóton de raios-X é absorvido por um átomo por transferência da sua energia para um elétron na camada mais interna é chamado efeito foto elétrico. Durante este processo, se o raio-X primário tem energia suficiente, vai ejetar um elétron dessa orbital mais interna, criando uma vaga. Este espaço vazio provoca uma situação de instabilidade para o átomo, pelo que um elétron das orbitais mais exteriores vai ser transferido para esse lugar vago. O elétron das orbitais exteriores tem mais energia, conforme é descrito pelo modelo de Rutherford-Bohr, pelo que para ocupar um lugar numa orbital mais baixa (menor energia) tem de perder o excesso de energia, que é igual à diferença de energia entre as duas orbitais. A emissão de energia raio-X produzida neste processo de transferência do elétron é chamada “Fluorescência de raios-X” ou XRF. O processo de deteção e análise dos raios-X emitidos é chamada de “Análise de Fluorescência por raios-X” (Amptek, 2019).

Os raios-X característicos são identificados por uma letra maiúscula (K ou L) que indica a orbital de onde foram originados e por uma letra grega, alfa ( $\alpha$ ), beta ( $\beta$ ) ou gama ( $\gamma$ ) para indicar a orbital de onde veio o elétron que preencheu o espaço vago. Um raio-X com a designação  $L_{\alpha}$  identifica um raio-X produzido de uma transição da orbital M para a orbital L e outro com identificação  $K_{\beta}$  identifica um raio-X produzido de uma transição de uma orbital M para a orbital K. Como ainda existem suborbitais, com maior e menores energias eletrónicas, é acrescentado ainda um número à letra grega para identificar a transição dos elétrons dessas orbitais para as orbitais inferiores (Figura 7.4).

O detetor do aparelho de FRXP vai detetar as energias dos vários fótons emitidos e em seguida o processador do aparelho vai ordenar as várias intensidades por intensidade de emissões e número de deteções efetuadas formando assim um espectro de emissão de fluorescência de raios-X.

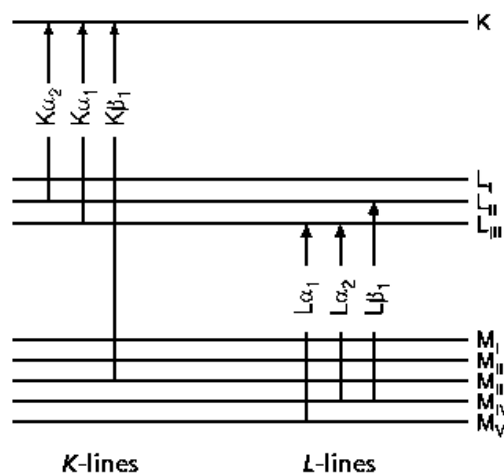


Figura 7.4. Principais transições de elétrons nas orbitais mais internas de um átomo (retirado de (Brouwer, 2010))

## 7.4. Detecção e processamento dos raios-X característicos

As orbitais onde ocorre este processo são as orbitais mais internas do átomo, a orbital K, L e M. O detector do aparelho, constituído por material não condutor entre dois elétrodos, vai ser ionizado pelos fótons de raio-X provenientes da amostra, que perdem a sua energia ao intercetar este material e convertem essa energia num impulso elétrico proporcional à energia dissipada. Depois de convertidos num impulso elétrico o processador do aparelho aplica filtros e correções ao sinal elétrico e procede à contagem de sinais que tenham a mesma intensidade para assim produzir um espectro de fluorescência de raios-X com a todos os elementos que consegue detetar numa amostra (Brouwer, 2010) (Figura 7.5).

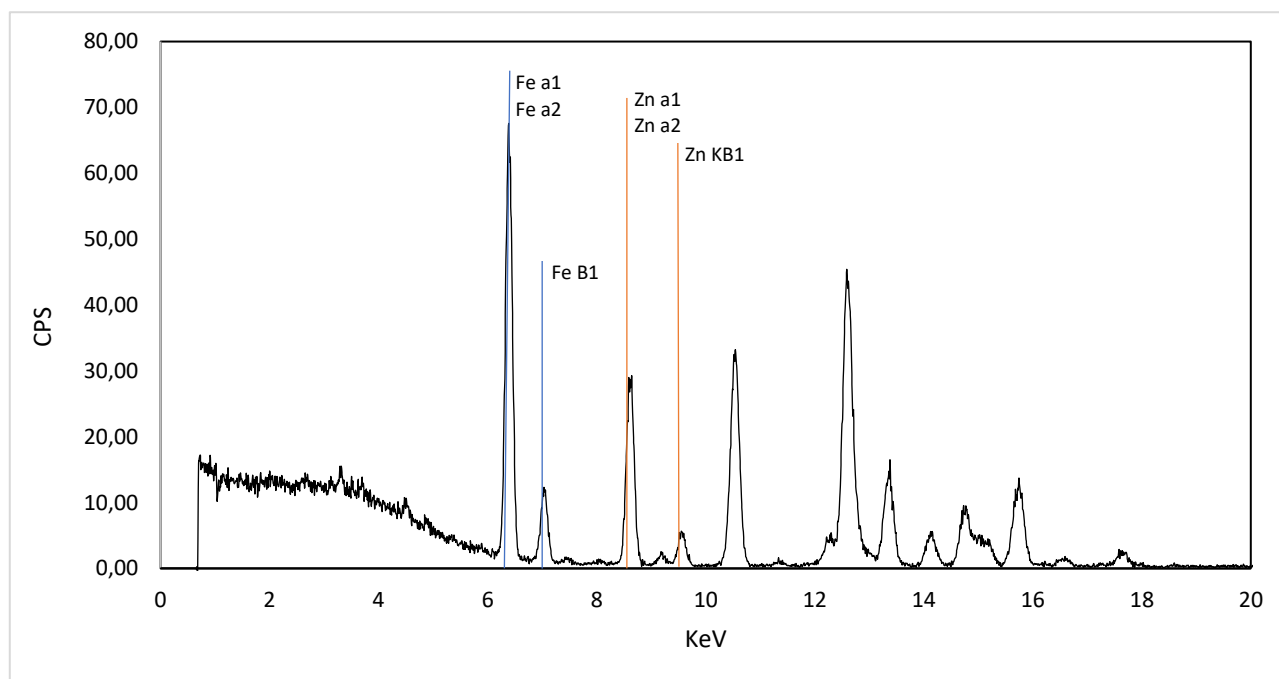


Figura 7.5. Espectro de emissão de Raios-X obtido através de análise de dados do aparelho de FRXP X-200

Como se pode verificar na Figura 7.5 o espectro representa as CPS (Contagens Por Segundo) em função da energia dos fótons em eletrão-volt, ou seja, o número de deteções feitas por segundo para cada intensidade de energia detetada. Também se pode verificar através da figura a existência de várias intensidades para um mesmo elemento (linhas azuis para o elemento ferro e as linhas laranjas para o elemento zinco) conforme foi descrito anteriormente.

O analisador X-200 utilizado tem uma capacidade para fazer 125.000 detecções por segundo numa área de 20 mm<sup>2</sup>. A forma como o aparelho converte os sinais elétricos em concentrações e elementos está relacionada com o software de cada produtor, que tem o seu algoritmo baseado em calibrações de fábrica, espessura da amostra analisada estimada a partir dos valores detetados e outros parâmetros (SciAps, 2018).

O software interno do aparelho vai analisar o número de contagens feitas por segundo para as várias energias características de um elemento durante o tempo de análise definido pelo utilizador e em seguida através do algoritmo específico vai converter esse número de contagens numa concentração do elemento. O aparelho através das contagens feitas consegue também calcular o desvio padrão em relação aos valores medidos, o que corresponde a um valor da incerteza da medição.

### **Desempenho do aparelho**

O desempenho do aparelho de XRFP está associada às próprias limitações do aparelho (limites de detecção, calibração, controlo de qualidade, precisão e acurácia) mas também a fontes externas (interferência química e física da matriz da amostra e humidade do solo).

Existem vários fatores que podem afetar a detecção e quantificação dos elementos presentes numa amostra. Alguns destes podem ser evitados ou minimizados através da preparação da amostra de solo que se vai analisar e método de amostragem, outros são efeitos naturais que têm de ser tomados em consideração (CLU-IN, 2018).

- Interferência química da matriz do solo: A presença de vários elementos e a sua concentração podem levar à absorção preferencial de certos elementos e assim levar a erros de concentração final. Por exemplo níveis altos de chumbo vão interferir com a quantificação de arsénio se este estiver em baixa concentração devido à proximidade entre os valores de energia de  $K\alpha$  - 10,54 keV (As) e  $L\alpha$  - 10,55 keV (Pb). Este efeito pode ser corrigido matematicamente através do software do aparelho.
- Interferência física da matriz do solo: Como a técnica de XRF penetra apenas um a dois milímetros da superfície da amostra, a matriz física do solo interfere na determinação das concentrações. Variações grandes ao nível do tamanho de partículas e heterogeneidade da amostra, vão causar uma maior variabilidade nos valores obtidos. No caso em que o objetivo principal é fornecer uma quantificação elementar o mais próximo possível da realidade, deve-se ter o cuidado de preparar bem a amostra (moagem crivagem antes de se proceder as medições).
- Humidade da amostra: Se a concentração de água na amostra for superior a 20%, podem ocorrer erros de análise porque o aparelho não está calibrado para a presença de água acima desta concentração e a presença de água causa uma redução da energia que é emitida para o detetor o que provoca uma redução das concentrações detetadas em relação ao valor real.
- Resolução do detetor: O processador do aparelho identifica os elementos através da energia em eletrão-volt fornecida pelo detetor, se este tiver uma resolução suficiente para separar energias que estejam muito próximas, não será possível separar elementos que tenham uma energia próxima. Por exemplo se dois picos no espetro estiverem distanciados de 240 eV e a resolução do detetor for de 210 eV, o detetor vai ter dificuldades em separar estes dois elementos. Como é o caso do pico  $K\alpha$  (10,54 keV) do arsénio e o pico  $L\alpha$  (10,55 keV) do chumbo. Pode-se proceder a uma correção matemática na determinação destes elementos para reduzir o erro.
- Limites de Detecção: Existem dois tipos principais de limites de detecção, o limite de detecção do aparelho e o limite de detecção do método utilizado. O limite de detecção é definido como a menor concentração de um elemento que pode ser detetada de forma confiável e distinta de zero, mas não necessariamente quantificada se o valor medido foi maior que a incerteza associada à concentração. O limite de detecção do método está associado à preparação prévia da amostra e tempo de análise que são definidos pelo utilizador (Portal Action, 2018).

- Limite de Quantificação: O limite de quantificação é definido como a menor quantidade de um elemento numa amostra que pode ser determinado com precisão e exatidão aceitáveis nas condições experimentais estabelecidas (Portal Action, 2018).

Para avaliar o desempenho dos dados obtidos com analisadores portáteis podem seguir-se os procedimentos sugeridos no guia da USEPA, “*Method 6200 - Field Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment*” – Método 6200. O Método 6200 é um guia para a análise química expedita de solos e sedimentos através de equipamentos de XRFP. No Método 6200 vêm descritos procedimentos para a avaliação da qualidade analítica de dados produzidos com analisadores de XRFP, os parâmetros estatísticos a realizar sobre um conjunto de dados para avaliar a reprodutibilidade e repetibilidade de um analisador de XRFP e métodos para calibração de equipamento.

No Método 6200 vêm igualmente referidas formas de melhorar resultados com equipamentos portáteis por preparação de amostras ou por calibração de aparelhos. A nível da amostra para melhorar os resultados obtidos pode-se secar a amostra, reduzir a dimensão das partículas, homogeneizar a amostra e efetuar as medições numa superfície lisa que permita apoiar a superfície de medição corretamente. Em termos de ajustes na máquina podem ser efetuados ajustes na curva de calibração através da análise de amostras padrão, efetuando um certo número de medições pode-se projetar os dados num gráfico de modo a verificar se as medições estão a ser feitas corretamente (Figura 7.6); ajustar o tempo de análise por amostra, permite reduzir o erro associado e fornece valores mais precisos; dependendo da precisão necessária utilizar um aparelho mais preciso em termos dos limites de deteção e quantificação, quanto melhor o analisador e detetor do aparelho, mais precisos serão os resultados.

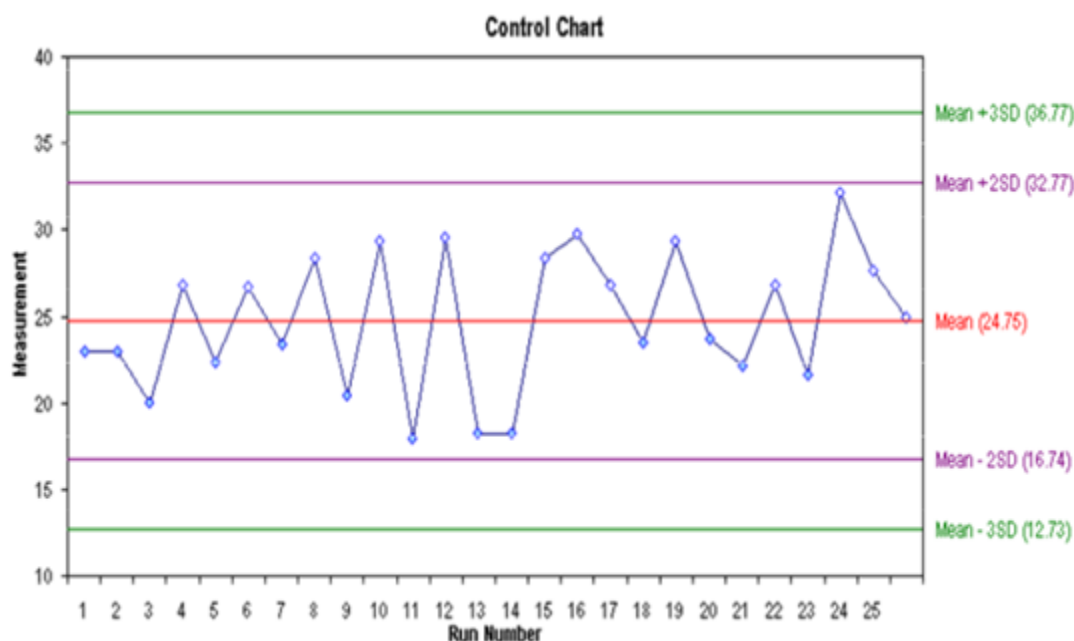


Figura 7.6. Verificação da precisão das medições obtidas em ensaios de XRF portátil através da análise de amostras padronizadas (imagem retirada de CLU-IN, 2008)

## 8. Caso de estudo

### 8.1. Introdução

Neste capítulo é analisado um caso de estudo relativo à caracterização expedita de solos contaminados com um analisador de XRFP para a identificação em tempo real de resíduos perigosos bem como a identificação de solos com concentrações de “metais” superiores aos valores de referência recomendados pela APA. O local escolhido para o caso de estudo (adiante referido como Obra A) já tinha sido identificado em estudos anteriores como local contaminado por “metais” em concentrações elevadas, ou seja, concentrações não apenas acima dos valores de referência da APA, mas também acima dos valores-limite necessários para serem “tidas em conta” na classificação de perigosidade.

Antes de se proceder à análise de solos em campo foram realizadas medições *off site* a três amostras certificadas por forma a avaliar o desempenho do analisador de XRFP utilizado e estabelecer as definições do aparelho a utilizar depois em campo (fontes de energia de raios-X primários a utilizar - *Beams*). O presente caso de estudo está assim dividido nos seguintes subcapítulos:

- Avaliação inicial do desempenho do analisador portátil X-200 através da análise de três amostras certificadas;
- Análise de amostras de solo no campo com XRFP, comparação com os resultados obtidos em laboratório acreditado e subsequente avaliação de perigosidade por “metais pesados” com base nos resultados obtidos pelos dois métodos;
- Avaliação do efeito da preparação das amostras, nomeadamente a prévia secagem e crivagem com peneiro de 250  $\mu\text{m}$ , efetuado sobre um conjunto de amostras da Obra A e comparação dos resultados obtidos com XRFP e laboratório pelos dois métodos.

### 8.2. Análise com XRFP de amostras certificadas

Antes de se proceder à análise de solos em obra, avaliou-se o desempenho do analisador X-200 através da análise de três amostras de solo certificadas (BAM), por forma a estabelecer as definições de análise do aparelho a utilizar *in situ*.

As amostras BAM são certificadas pelo *Bundesanstalt für Materialforschung und-prüfung (BAM) - Federal Institute for Materials Research and Testing*. Cada amostra de solo é seca e peneirada por um crivo de 2 mm e o material que atravessar a malha é moído com moinho de bolas em ágata ou zircão até se obterem partículas com dimensões inferiores a 125  $\mu\text{m}$ . O material é em seguida homogeneizado num tambor rotativo e colocado em frascos que são enviados para análise em 49 laboratórios.

Os certificados de cada amostra BAM estão disponíveis em:

- BAM-U110: [https://www.webshop.bam.de/show\\_blob\\_data.php?filename=pdf%2Fcertificates%2Fu110\\_en.pdf](https://www.webshop.bam.de/show_blob_data.php?filename=pdf%2Fcertificates%2Fu110_en.pdf)
- BAM-U112a: [https://www.webshop.bam.de/show\\_blob\\_data.php?filename=pdf%2Fcertificates%2Fbam\\_u112a\\_e.pdf](https://www.webshop.bam.de/show_blob_data.php?filename=pdf%2Fcertificates%2Fbam_u112a_e.pdf)
- BAM-U115: [https://www.webshop.bam.de/show\\_blob\\_data.php?filename=pdf%2Fcertificates%2Fbam-u115\\_certificate.pdf](https://www.webshop.bam.de/show_blob_data.php?filename=pdf%2Fcertificates%2Fbam-u115_certificate.pdf)

As amostras BAM já se encontravam preparadas para a realização de ensaios, estando condicionadas em cápsulas próprias para análises com aparelhos de XRFP (Figura 8.1).



Figura 8.1. Cápsulas com as amostras BAM

### 8.2.1. Metodologia aplicada

Para avaliar o desempenho do analisador X-200 seguiram-se os procedimentos sugeridos no guia da USEPA, “*Method 6200 - Field Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment*” – e o documento “*Avaliação da qualidade dos dados obtidos por FRX em áreas mineiras degradadas*” de Roque & Jorge, 2008.

A avaliação da reprodutibilidade e repetibilidade do analisador X-200 consistiu assim na análise das três amostras de solo certificadas: BAM-U110, BAM-112a e BAM-U115. Sobre cada cápsula foram realizadas 20 medições com o equipamento X-200 com recurso às três gamas de energia de raios-X primários (*Beam1*, *Beam2* e *Beam3*) e com períodos de rotação entre si de 40 segundos por *beam*, o que equivale a um tempo de 120 segundos por análise. A utilização dos três *beams* permite analisar os oito elementos de interesse para o presente caso de estudo que se encontram separados nos vários *beams* (*Beam 1*: Cd; *Beam 2*: As, Cu, Hg, Pb, Ni, Zn; *Beam 3*: Cr).

As medições efetuadas para uma mesma amostra foram realizadas no mesmo dia e ininterruptamente, de modo a manter as condições laboratoriais semelhantes durante os vários ensaios (Figura 8.2).



Figura 8.2. Medição sobre uma amostra BAM com analisador X-200

### 8.2.2. Resultados

Os resultados analíticos relativos a cada amostra BAM encontram-se representados no Anexo II, onde são apresentados os resultados (em mg/kg) obtidos para os 20 ensaios realizados para cada amostra BAM, bem como os valores de referência de cada amostra. Nos casos em que não foi possível quantificar o elemento em

questão o resultado é representado pelo símbolo “<LOD”, ou seja, “inferior ao limite de detecção”. Para cada ensaio é apresentada a respetiva incerteza (“+/-”) que corresponde a três vezes o desvio-padrão calculado para cada ensaio pelo próprio analisador de XRFP.

Os resultados obtidos para os 20 ensaios realizados sobre cada amostra BAM foram sujeitos ao tratamento estatístico conforme sugerido pelo *Method 6200*. O *Method 6200* recomenda a determinação do coeficiente de variação (Cv) para cada elemento, por forma a avaliar a repetibilidade entre o conjunto de medições de cada amostra. De modo a avaliar a reprodutibilidade dos resultados o *Method 6200* recomenda a determinação da diferença percentual (Dif.Per.) entre os valores obtidos com o analisador e valores das amostras BAM.

O *Method 6200* define como limites aceitáveis de reprodutibilidade e repetibilidade um intervalo de  $\pm 20\%$  quer para o Cv quer para a Dif.Perc.

O tratamento de dados realizado encontra-se resumido na Tabela 8.1, onde vem representado:

- O número de medições em que a concentração de cada elemento foi superior ( $n^\circ > \text{LOD}$ ) ou inferior ( $n^\circ < \text{LOD}$ ) ao limite de detecção para cada conjunto de 20 ensaios detetados (det.) e não detetados (n.det.) em cada ensaio;
- A concentração mínima e máxima determinada para cada conjunto de 20 ensaios;
- O desvio-padrão, calculado para cada conjunto de 20 ensaios realizados;
- O coeficiente de variação, calculado para cada conjunto de 20 ensaios realizados por forma a avaliar a repetibilidade dos dados;
- A média das concentrações de cada elemento para cada conjunto de 20 ensaios, sendo que a média foi calculada apenas nos casos em que 10 resultados estivessem acima do limite de detecção, ou seja, para cada conjunto de 20 ensaios realizados existissem pelo menos 10 concentrações acima do limite de detecção. Nos casos onde não houve 10 concentrações acima do limite de detecção não se calculou a média;
- O valor do certificado, que corresponde à concentração “real” dos elementos numa amostra;
- A diferença percentual (Dif.Perc.) entre a média das concentrações o valor certificado, para verificar o desvio na quantificação elementar pelo aparelho de XRFP em relação ao valor real.

Tabela 8.1. Concentrações elementares médias e principais parâmetros estatísticos para as 20 medições realizadas sobre cada amostra BAM

AMOSTRAS	PARÂMETROS	ELEMENTOS (ppm)							
		As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
BAM-U110	$n^\circ > \text{LOD}$	14	16	20	20	20	20	20	20
	$n^\circ < \text{LOD}$	6	4	0	0	0	0	0	0
	mínimo	9,6	3,4	230,7	200,6	98,4	58,6	173,0	813,1
	máximo	17,3	6,9	251,6	260,6	116,3	96,6	190,9	901,9
	desv.pad	2,3	1,0	5,0	21,0	4,0	8,4	5,2	22,7
	Cv(%)	18%	21%	2%	9%	4%	11%	3%	3%
	média	12,6	4,7	239,4	232,0	108,0	77,2	182,7	857,9
	Val. Certif.	15,8	7,3	230	263	51,5	101	197	1000
	Dif. Perc. (%)	-20%	-36%	4%	-12%	110%	-24%	-7%	-14%

Tabela 8.1.(continuação). Concentrações elementares médias e principais parâmetros estatísticos para as 20 medições realizadas sobre cada amostra BAM

AMOSTRAS	PARÂMETROS	ELEMENTOS (ppm)							
		As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
BAM-U112a	n <sup>o</sup> > LOD	0	1	20	20	20	0	20	20
	n <sup>o</sup> < LOD	20	19	0	0	0	20	0	0
	mínimo	n.d.	n.d.	88,9	62,1	31,0	n.d.	185,5	158,6
	máximo	n.d.	n.d.	99,4	77,0	38,1	n.d.	197,8	174,0
	dsv.pad.	n.d.	n.d.	2,6	3,9	1,7	n.d.	3,8	3,8
	Cv (%)	n.d.	n.d.	3%	6%	5%	n.d.	2%	2%
	média	n.d.	n.d.	92,1	67,9	34,7	n.d.	192,2	167,0
	Val. Certf.	10,3	4,12	80,1	75,5	16,3	10,1	198	198
	Dif. Perc. (%)	n.d.	n.d.	15%	-10%	113%	n.d.	-3%	-16%
BAM-U115	n <sup>o</sup> > LOD	20	1	20	20	20	0	20	20
	n <sup>o</sup> < LOD	0	19	0	0	0	20	0	0
	mínimo	13,3	n.d.	119,1	134,9	14,7	n.d.	159,8	284,9
	máximo	25,5	n.d.	139,5	148,0	25,9	n.d.	177,6	303,7
	dsv.pad.	3,1	n.d.	5,7	3,2	2,9	n.d.	3,8	4,9
	Cv (%)	15%	n.d.	4%	2%	14%	n.d.	2%	2%
	média	20,3	n.d.	128,9	141,4	20,7	n.d.	169,4	293,4
	Val. Certf.	27,7	4,52	96,9	167	4	29,3	164	342
	Dif. Perc. (%)	-27%	n.d.	33%	-15%	417%	n.d.	3%	-14%

Legenda:

n.d.	- não determinado(a)
	- Cv > (+/-) 20 % ou não determinado
	-média
Val. Certf.	- Valor do certificado
	- Dif. Perc. > (+/-) 20% ou não determinada

Da observação da Tabela 8.1 é possível verificar que alguns elementos não foram detetados nem quantificados nalgumas das amostras (*i.e.*, As na amostra BAM-U112a, Ni na amostra BAM-U115). Isto provavelmente deve-se à capacidade de deteção do analisador bem como à baixa concentração dos elementos nas amostras.

Considerando os elementos detetados, verifica-se que o critério de repetibilidade proposto no *Method 6200* é respeitado para quase todos os resultados. Isto é, para cada elemento em cada amostra o coeficiente de variação está dentro do intervalo  $\pm 20\%$ . Existe apenas uma excedência a este critério para o elemento Cd na amostra BAM-U110 que tem um Cv de 21%. Apesar desta exceção registada, os dados podem ser considerados aceitáveis segundo o critério adotado, uma vez que os resultados foram produzidos por um método analítico expedito, que tem uma incerteza associada a cada medição (três vezes o desvio padrão em cada medição).

Relativamente à reprodutibilidade, ou seja, a capacidade do analisador em quantificar a concentração de cada elemento por amostra o mais próximo possível do valor certificado, é possível verificar que o critério de diferença percentual ( $\pm 20\%$ ) é respeitado para os elementos Cu, Pb e Zn nas três amostras.

Para o elemento Cr e As na amostra BAM-U115, o critério de reprodutibilidade adotado foi excedido por 13% e 7%, respetivamente. Avaliando os outros resultados para estes elementos verifica-se que para o As as concentrações tendem a ser subestimadas em relação ao valor “real”. Quanto ao elemento Cr as concentrações tendem a respeitar o critério de reprodutibilidade nas outras duas amostras, o que leva a crer que poderá estar a ocorrer uma interferência da matriz do solo na quantificação deste elemento.

As concentrações de Cd e Ni foram superiores aos respectivos LODs em mais de 10 medições apenas na amostra BM-U110. Nesta amostra o critério de repetibilidade é respeitado, mas o critério de reprodutibilidade não. No entanto, tendo em conta que a cada medição está associada uma medida de incerteza, as concentrações podem ser consideradas aceitáveis. Através da observação da Tabela 8.1 pode-se constatar que as concentrações de referência das amostras BAM em que os elementos Ni e Cd foram detetados e quantificados, correspondem às amostras com maior concentração destes elementos, o que permite constatar que a não deteção destes elementos nas restantes amostras se deve à baixa resolução do detetor do aparelho X-200.

Relativamente ao elemento Hg os resultados mostram uma boa repetibilidade nas três amostras, mas em relação à reprodutibilidade o critério de aceitação é excedido em todas as amostras. A razão pela qual o aparelho XRF tende a sobrestimar as concentrações de mercúrio é desconhecida. A realização deste exercício permitiu assim verificar que:

- O analisador X-200 tem uma boa capacidade de quantificação para os elementos Pb, Zn e Cu;
- Para o elemento As e Cr o analisador tende a subestimar as concentrações de As e sobrestimar as concentrações de Cr, no entanto o erro na quantificação de As poderá estar também associado à interferência de elementos como o Pb;
- Para o elemento Cd o analisador tem baixa resolução do detetor para poder quantificar este elemento;
- Para o elemento Ni o aparelho tem dificuldades em quantificar concentrações abaixo de cerca de 30ppm;
- Para o elemento Hg o aparelho não consegue quantificar a concentração real deste elemento.

## 8.3. Análise de solos Obra A

### 8.3.1. Descrição da Área de Estudo

O terreno analisado para o caso de estudo (Obra A) é essencialmente constituído por um maciço calcário sobre o qual foram depositadas várias camadas de aterro constituídos por diferentes materiais. Os materiais de aterro são constituídos por:

- Aterros arenosos com resíduos de construção e demolição (RCDs) (entulho, mosaicos, metal, tijolos, argamassas, restos de betão, fragmentos de calcário...);
- Aterros arenosos com lixo (tecido, plásticos, pneus, vidro, placas de betuminoso, PVCs, material elétrico,...);
- Aterro areno-argiloso com fragmentos de calcário e/ou RCDs;
- Aterro com solos argilosos e fragmentos de calcário.

Estudos anteriores realizados sobre o terreno identificaram contaminantes nos solos que resultaram na classificação de algumas amostras como resíduos perigosos. em concentrações que tornam alguns dos solos perigosos ou muito contaminados.

Na sequência dos estudos iniciais, foi realizada uma investigação adicional para melhor definir os volumes de solos contaminados e solos classificados como resíduos perigosos. Nesta campanha de investigação foi igualmente implementada a análise com XRF por forma a avaliar a capacidade do aparelho em determinar em tempo real a perigosidade dos solos no que diz respeito a “metais pesados”, nomeadamente os elementos arsénio, cádmio, cromo, chumbo, cobre, mercúrio, níquel e zinco.

Em relação aos *beams* a utilizar nos ensaios no campo, decidiu-se excluir o *Beam1* das gamas de energia a utilizar visto que dos “metais” de interesse para o presente caso de estudo apenas o elemento Cd é detetado com este *beam*, e conforme se verificou no capítulo anterior (capítulo 8.2) o analisador portátil não tem resolução suficiente para quantificar este elemento. A remoção do *beam1* também permite acelerar o processo de análise no campo.

### 8.3.2. Metodologia aplicada

A metodologia de amostragem e análise com o aparelho de XRF foi adaptada ao plano de amostragem já definido, por forma a poder acompanhar e auxiliar a equipa técnica na recolha e análise em tempo real das concentrações de “metais” nas amostras. Segue-se de seguida a descrição do processo de amostragem utilizado, procesamento de amostras para análise em laboratório e XRF, e os parâmetros que foram analisados.

#### Amostragem

Os pontos de amostragem foram escolhidos com base nos resultados obtidos nos estudos iniciais de contaminação. Selecionaram-se locais onde existiam dúvidas quanto à extensão da contaminação ou onde ainda não havia informação. Foram assim criados 47 novos pontos de amostragem conforme indicado na Figura 8.3, sendo que os contornos do local de estudo foram alterados por razões de confidencialidade.

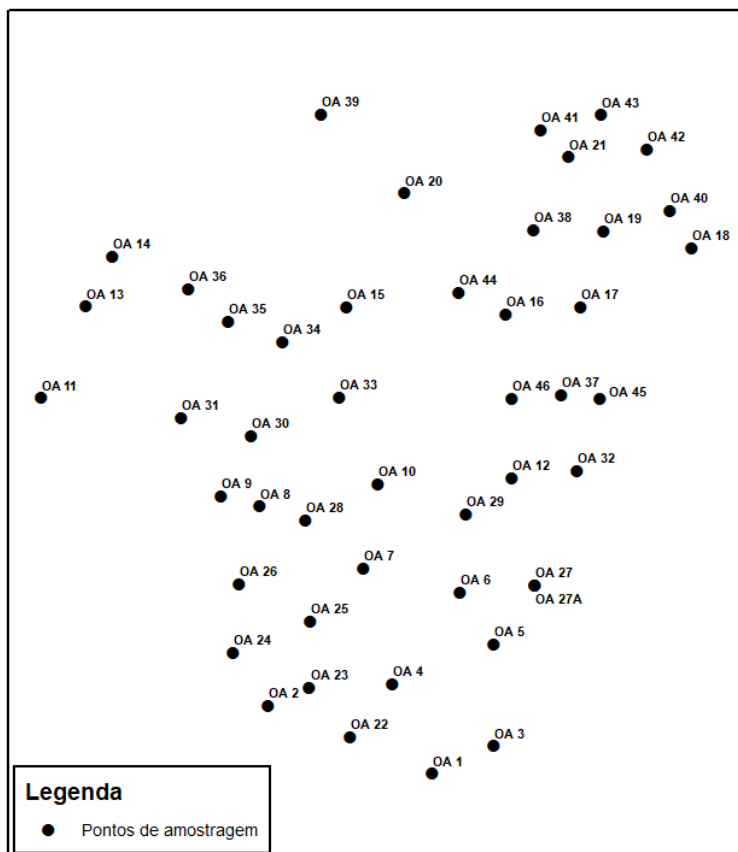


Figura 8.3. Esquema da disposição dos pontos de amostragem no local de estudo

Em cada ponto de amostragem foram abertos poços com recurso a uma máquina giratória até uma profundidade máxima de 5 m. Durante a escavação dos poços separaram-se os solos escavados em depósitos temporários por intervalo de profundidade de metro em metro ou sempre que fosse identificada uma alteração na litologia (Figura 8.4).



*Figura 8.4. Exemplo da escavação de um poço e divisão em depósitos temporários*

### Processamento de amostras

Em cada depósito foram recolhidos vários incrementos com recurso a um amostrador de meia cana e cada incremento passou por um peneiro de 10 mm. O material que atravessou o peneiro foi colocado dentro de um saco por forma a criar uma amostra composta representativa de cada profundidade de solo escavado. Os incrementos foram recolhidos até perfazer uma amostra com cerca de 10 kg. Cada amostra foi identificada com o número do poço e profundidade de solo amostrada (Figura 8.5). A fração com dimensões superiores a 10 mm foi separada e fotografada, e foi feita uma estimativa da percentagem desta fração em relação à amostra total.



*Figura 8.5. Exemplo das frações de solo separadas e identificação de uma amostra*

As amostras para análise com XRF (da fração inferior a 10 mm) foram novamente crivadas através de um crivo de 4 mm. O material que passou pelo crivo de 4mm foi colocado num saco de plástico transparente e sobre este foram realizadas as medições com analisador XRF no local. No total foram analisadas 146 amostras com XRF nos 47 poços realizados.

A seleção de amostras para análise laboratorial efetuou-se após a conclusão da amostragem do poço. No final de recolhidas as amostras num poço, sempre que se verificou a continuidade do material em profundidade (mesmo tipo de material, cor e textura), optou-se por juntar as várias amostras “idênticas” numa amostra composta de modo a reduzir o número de análises a realizar em laboratório. No total foram recolhidas 127 amostras para análise em laboratório. As amostras enviadas para laboratório correspondiam à fração <10 mm;

portanto houve uma diferença na granulometria entre as amostras analisadas no campo com XRFP (<4 mm) e as amostras analisadas em laboratório. Esta diferença tem influência na comparabilidade dos resultados obtidos em laboratório e com XRFP.

### Análises Realizadas

As amostras de solo depois de recolhidas em frascos foram enviadas para um laboratório (LAB) certificado de acordo com a norma ISO 17025 para os métodos utilizados para a análise dos “metais” avaliados no âmbito do presente caso de estudo. O procedimento utilizado pelo laboratório para a análise de “metais” seguia norma holandesa AS300. São retiradas 150 g de amostra dos frascos e são moídas com CO<sub>2</sub> sólido e homogeneizadas. Após o processo de moagem é garantido que 95% das partículas têm menos de 500µm. Do material moído é retirada uma sub-amostra de cerca de 2,5 g que é analisada através da técnica de ICP-AES (*Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy*). Esta preparação da amostra no laboratório é outro fator responsável pelas diferenças registadas entre os resultados do laboratório e do XRFP no campo.

Nas amostras de solo analisadas com XRFP foram efetuadas três medições com o analisador X-200 no campo com utilização do *Beam 2* (As, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn) e *Beam 3* (Cr), durante 25 segundos para cada *Beam*, o que perfaz um total de 50 segundos por medição (Figura 8.6). A utilização destes tempos foi definida com base no tempo mínimo necessário pelo analisador para poder quantificar os elementos presentes. A cada 25 medições aproximadamente efetuou-se uma medição de um “branco” (uma cápsula com óxido de silício) para despistar a contaminação da janela de medição do analisador e película protetora. Caso se verifica-se a contaminação da janela esta era limpa e a película protetora substituída por uma nova.



*Figura 8.6. Exemplo de como foram realizadas as medições com XRFP in loco*

### **8.3.3. Resultados**

Os resultados obtidos pelo laboratório (LAB) e pelo analisador de fluorescência de raios-X portátil (XRFP) encontram-se nos seguintes anexos:

- Anexo III – resultados analíticos laboratoriais, estão representadas as concentrações elementares em mg/kg e a percentagem de matéria seca de cada amostra conforme apresentado nos boletins analíticos enviados pelo laboratório.
- Anexo IV – resultados analíticos obtidos com o equipamento de XRFP, estão representadas as concentrações elementares de cada ensaio realizado em mg/kg. Caso a concentração esteja abaixo do limite de deteção encontra-se representada pelo seguinte símbolo: “<LOD”. Em casos onde não tenha

sido realizada a medição, o ensaio em questão encontra-se representado por: “-” (aplicável apenas ao cromo nas medições iniciais). Para cada ensaio é apresentada a incerteza da medição (+/-), que corresponde a três vezes o desvio padrão da concentração calculada pelo aparelho.

Em campo foram analisadas 146 amostras com o XRFP e no laboratório foram analisadas 127 amostras. Nem todas as amostras analisadas em laboratório tiveram uma amostra analisada com o XRFP correspondente ao mesmo intervalo de profundidade. Para efeitos de comparação dos resultados obtidos em laboratório e com analisador portátil a base de dados utilizada para o presente caso de estudo consiste em 108 amostras do intervalo de profundidade para as quais foram realizadas medições no laboratório e com XRFP.

Os elementos analisados em laboratório e com XRFP foram As, Cr, Cu, Hg, Pb, Ni e Zn. O elemento Cd não foi analisado devido à baixa resolução do detetor do equipamento XRFP, e tendo em conta as baixas concentrações de cádmio registadas nos estudos anteriores e resultados de laboratório no decurso do presente caso de estudo. O elemento Hg apesar de ter sido analisado não foi considerado para efeitos de comparação entre o laboratório e XRFP devido à sobrestimação verificada na fase prévia das análises das amostras BAM para este elemento. À semelhança do cádmio, as concentrações de mercúrio registadas nos estudos anteriores e no decurso do presente estudo foram também muito baixas, e, portanto, este elemento (tal como cádmio) não tinha relevância na classificação da perigosidade das amostras. Para o elemento Cr houve problemas técnicos na aquisição de dados nas amostras iniciais pelo que foram consideradas 96 amostras para efeitos de comparação entre os resultados em LAB e XRFP.

Em relação aos resultados do analisador de XRFP foi feita a média dos três ensaios realizados sobre cada amostra para cada elemento.

### **Comparação com valores de referência**

Por forma a comparar as concentrações dos vários “metais” pelos dois métodos analíticos, compararam-se as concentrações de XRFP e obtidas por laboratório com os valores de referência da Tabela C – Uso urbano sem utilização de água subterrânea do *Guia técnico valores de referência para o solo* da APA. Pretendeu-se com esta análise avaliar o número amostras quantificadas por cada método, isto é, qual o número de amostras acima e abaixo do limite de deteção de ambos os métodos, e qual o número de amostras que excedem os valores de referência para efeitos de avaliação do potencial de contaminação dos solos analisados.

As concentrações “metálicas” obtidas por análise em laboratório e por análise com o equipamento de XRFP para as 108 amostras consideradas para o caso de estudo encontram-se representadas na Tabela 8.2. A comparação de concentrações com valores de referência deve ser feita para resultados obtidos por análise sobre amostras secas. As medições com o equipamento de XRFP foram efetuados em campo sobre as amostras húmidas pelo que os resultados obtidos por este método podem estar subestimados.

As concentrações elementares obtidas pelos dois métodos para as 108 amostras consideradas para análise neste caso de estudo encontram-se representadas na seguinte tabela (Tabela 8.2). Encontram-se representados os seguintes parâmetros:

- As concentrações de laboratório conforme registado no boletim analítico (Anexo III);
- A média dos três ensaios de XRFP realizados para cada amostra (Anexo IV);
- O número de amostras abaixo do limite de deteção para cada elemento (<LOD);
- O número de amostras acima do valor de referência (Tabela C – Uso Urbano sem utilização de águas subterrâneas);
- Concentração máxima obtida para cada elemento em cada método.

Tabela 8.2. Resultados analíticos 108 amostras em análise para o caso de estudo (resultados em mg/kg)

Parâmetros	arsênio		crômio		cobre		chumbo		níquel		zinco	
	LAB	XRFP	LAB	XRFP	LAB	XRFP	LAB	XRFP	LAB	XRFP	LAB	XRFP
Valor Referência	18		160		180		120		130		340	
NºAmostras <LOD	2	50	0	10	0	0	9	1	0	10	1	0
NºAmostras > Val.Ref.	26	40	7	11	45	53	70	74	18	29	56	61
NºAmostras > 1000 mg/kg	0	0	0	0	10	16	22	23	1	2	28	39
Concentração Máxima	95	244	270	456	6900	7023	52000	24861	1100	1365	19000	23061
OA1_0_100	3,8	9	79	-	23	36	19	25	68	99	83	124
OA1_300_350	4,7	8	110	-	24	24	12	12	78	84	61	68
OA2_0_70	31	40	66	-	210	232	660	480	58	57	2200	1372
OA2_70_200	95	244	270	-	950	1766	9300	5846	410	643	5100	5647
OA2_200_380	51	115	210	-	1500	6934	4500	2384	240	372	2300	3311
OA3_0_100	7,8	23	32	-	94	224	130	245	32	40	280	672
OA3_100_150	3,8	11	71	-	24	53	19	30	61	72	62	103
OA4_200_350	3,2	10	150	-	34	39	15	17	120	151	70	90
OA5_0_100	6,7	11	24	-	9,6	20	36	38	16	<LOD	53	69
OA5_300_350	7,1	<LOD	37	-	55	54	140	151	31	24	140	90
OA6_0_150	6,8	<LOD	26	-	210	131	2200	686	23	31	380	416
OA6_150_350	2,2	<LOD	40	-	17	36	59	95	30	32	61	86
OA7_100_400	2,4	<LOD	49	76	16	38	42	50	39	78	43	81
OA8_0_100	21	68	170	190	510	908	1400	1271	210	145	1100	1839
OA8_300_400	2,7	10	31	68	11	32	23	28	13	39	37	72
OA9_0_50	14	39	78	134	660	686	570	747	55	86	1100	1664
OA9_50_300	1,6	11	14	27	8,8	50	16	37	11	43	26	89
OA10_0_100	11	82	55	22	180	252	560	857	40	46	520	810
OA10_100_400	3	15	49	59	24	52	70	77	37	59	93	179
OA11_0_100	24	90	58	123	180	355	570	975	91	205	570	949
OA11_100_180	13	61	34	14	8,6	276	15	400	18	63	37	522
OA11_180_400	5,3	17	17	23	25	57	31	60	27	36	54	122
OA12_0_100	2,8	10	43	54	27	56	32	33	41	74	45	63
OA13_250_350	6,9	<LOD	17	124	4,3	49	<10	28	11	72	25	95
OA14_0_100	8,5	<LOD	28	47	350	378	910	1238	53	63	260	336
OA14_100_200	14	55	120	87	140	414	140	298	110	123	440	928
OA15_100_200	9,4	<LOD	18	<LOD	55	77	2500	2180	19	<LOD	650	945

Tabela 8.2.(continuação). Resultados analíticos 108 amostras em análise para o caso de estudo (resultados em mg/kg)

Parâmetros	arsênio		crômio		cobre		chumbo		níquel		zinco	
	LAB	XRFP	LAB	XRFP	LAB	XRFP	LAB	XRFP	LAB	XRFP	LAB	XRFP
Valor Referência	18		160		180		120		130		340	
OA15_200_350	4,9	33	25	22	36	81	160	198	20	42	170	437
OA16_0_150	4,7	<LOD	150	51	65	83	220	205	87	92	230	294
OA16_150_200	2,2	<LOD	23	20	23	58	220	127	22	39	84	174
OA18_0_100	24	64	45	154	490	928	930	632	90	191	780	1021
OA18_100_200	3,5	<LOD	16	13	75	301	140	150	16	44	200	237
OA18_200_400	<1	<LOD	4,3	<LOD	19	18	18	8	5,8	<LOD	17	13
OA19_200_300	7,3	<LOD	23	42	39	74	280	644	17	<LOD	98	155
OA19_300_500	8,5	<LOD	25	42	44	88	230	179	20	31	120	181
OA20_0_100	2,2	<LOD	15	10	8,4	24	93	142	12	<LOD	37	94
OA20_100_200	2,2	<LOD	9,9	<LOD	6,8	20	21	36	8,8	31	31	39
OA21_0_100	11	63	81	84	200	304	440	823	69	92	1000	1672
OA21_100_200	15	62	62	155	340	621	610	485	270	447	880	1215
OA21_200_350	2,3	<LOD	20	14	12	41	<10	24	18	38	25	59
OA22_0_80	57	93	110	93	640	693	2300	938	120	93	1600	2113
OA22_80_120	1,5	<LOD	5,7	<LOD	22	20	<10	8	6,6	<LOD	14	15
OA22_120_260	3,2	11	70	75	25	47	18	42	69	83	53	99
OA23_0_60	20	<LOD	58	38	530	324	2600	4688	55	51	1000	1672
OA23_60_150	7	<LOD	19	11	35	45	1000	1131	15	<LOD	260	329
OA23_150_220	21	26	80	112	100	111	350	321	59	49	420	693
OA23_220_340	12	<LOD	24	59	39	106	270	508	19	41	160	378
OA25_0_100	26	87	83	128	1300	1348	710	769	110	240	2300	5061
OA25_100_250	12	40	84	122	5300	596	700	344	96	156	600	1028
OA25_250_320	6,3	<LOD	100	123	130	111	340	420	65	69	280	325
OA25_320_420	18	47	45	88	97	115	280	452	20	41	160	292
OA26_0_100	24	75	48	81	420	657	2000	1685	51	57	3500	3386
OA26_100_200	15	<LOD	80	395	2300	2934	6900	3402	46	82	2900	9543
OA27A_0_180	6,6	<LOD	20	28	150	273	450	430	17	26	350	575
OA27_0_100	8,7	21	41	40	150	3476	220	190	36	48	190	309
OA27_100_350	8,7	10	29	28	15	25	35	31	27	31	81	67
OA27_350_430	24	70	31	<LOD	350	685	1700	1621	36	44	1900	3999
OA27_430_480	2,5	<LOD	35	<LOD	27	85	77	180	29	46	110	352
OA28_0_200	9,9	<LOD	32	27	680	865	830	678	35	54	1300	1493
OA28_200_400	9,5	34	31	26	260	447	730	619	28	41	750	1488
OA29_0_40	52	86	160	162	5800	7023	1000	1028	240	174	4400	5629
OA29_40_200	2,1	9	48	66	35	93	14	22	36	65	54	109

Tabela 8.2.(continuação). Resultados analíticos 108 amostras em análise para o caso de estudo (resultados em mg/kg)

Parâmetros	arsênio		crômio		cobre		chumbo		níquel		zinco	
	LAB	XRFP	LAB	XRFP	LAB	XRFP	LAB	XRFP	LAB	XRFP	LAB	XRFP
Valor Referência	18		160		180		120		130		340	
OA29_200_420	1	<LOD	19	18	6,7	19	<10	5	15	42	14	28
OA30_0_100	28	<LOD	140	310	760	1116	600	739	180	290	990	1349
OA31_0_80	3,4	<LOD	14	10	110	136	96	178	12	30	130	223
OA31_80_190	8,5	22	28	39	17	35	45	83	21	31	86	116
OA31_190_250	6,9	<LOD	31	34	46	43	120	145	22	<LOD	230	141
OA31_250_320	1,4	9	5	<LOD	3	24	<10	14	3,9	26	<10	40
OA33_0_50	3,4	11	99	85	34	59	42	50	67	43	170	264
OA35_0_200	8,1	<LOD	24	32	62	145	130	262	18	29	660	1018
OA35_200_400	4,4	<LOD	21	23	80	72	76	114	13	<LOD	400	660
OA35_400_450	2,3	<LOD	18	20	6,2	22	<10	14	14	43	14	42
OA36_0_100	11	<LOD	68	82	130	292	540	784	43	43	610	992
OA36_100_250	4,4	<LOD	99	104	22	34	28	39	58	59	69	105
OA36_250_370	3,7	<LOD	84	95	22	38	<10	9	76	84	45	48
OA37_10_100	11	<LOD	58	46	230	292	2800	2109	50	49	670	930
OA37_100_200	20	112	190	400	1400	4835	2400	2638	130	604	3300	4410
OA37_200_300	6,8	<LOD	140	144	240	765	340	400	110	125	680	721
OA37_300_490	11	46	50	55	520	616	520	454	51	43	460	576
OA38_10_100	10	40	40	59	830	1246	740	863	38	99	19000	23061
OA38_100_210	7	23	33	29	68	135	130	137	20	85	490	917
OA38_210_300	2,4	<LOD	34	25	14	30	25	14	17	41	71	94
OA39_180_250	1,9	<LOD	29	<LOD	4,5	16	<10	<LOD	23	<LOD	14	17
OA40_0_100	21	<LOD	150	85	510	742	1500	1509	160	202	1500	2224
OA40_100_200	9,1	27	66	153	690	407	230	709	120	154	660	717
OA40_200_300	24	<LOD	68	45	370	604	9100	1231	1100	1365	5600	6962
OA40_300_500	16	53	91	33	400	906	950	883	250	482	2500	3719
OA41_0_100	7,3	66	140	196	500	718	480	569	160	284	540	1007
OA41_100_200	29	<LOD	120	175	3500	3835	52000	24861	360	1028	2500	7312
OA41_200_300	31	162	190	456	1000	1130	2900	2420	190	339	3600	3357
OA41_300_400	16	65	110	146	910	842	1300	1254	140	200	1700	2169
OA41_400_500	5,2	14	28	<LOD	54	70	77	97	27	35	110	120
OA42_0_100	86	143	59	64	330	588	370	414	110	197	660	1166
OA42_100_200	34	44	150	204	860	832	480	442	600	733	1400	1312
OA42_200_300	14	<LOD	46	63	480	727	550	885	82	182	1800	2235
OA42_300_500	6,4	<LOD	33	22	100	231	270	317	130	163	360	657
OA43_0_100	17	<LOD	67	41	360	459	520	525	67	62	690	796

Tabela 8.2.(continuação). Resultados analíticos 108 amostras em análise para o caso de estudo (resultados em mg/kg)

Parâmetros	arsênio		crômio		cobre		chumbo		níquel		zinco	
	LAB	XRFP	LAB	XRFP	LAB	XRFP	LAB	XRFP	LAB	XRFP	LAB	XRFP
Valor Referência	18		160		180		120		130		340	
OA43_100_200	33	189	150	138	850	1369	4000	2007	160	205	1700	2427
OA43_200_300	16	<LOD	110	220	450	3394	9300	1027	72	77	1400	3683
OA43_300_410	53	76	250	377	1200	2322	1700	1652	150	200	2600	4123
OA44_50_150	4,5	12	20	15	11	33	12	27	19	35	21	42
OA44_150_300	4,6	9	27	24	29	25	290	17	29	40	51	41
OA45_400_500	43	146	200	150	1600	2518	2200	1911	210	315	3000	3990
OA46_0_100	29	<LOD	100	129	6900	1456	940	1339	290	557	2900	2585
OA46_100_200	8,3	<LOD	86	52	340	723	310	657	100	141	830	1561
OA46_200_300	10	<LOD	36	32	150	121	300	320	35	44	470	483
OA46_300_500	19	31	71	58	310	160	1100	592	66	55	1700	1132
OA46_500_530	<1	<LOD	8,3	<LOD	52	20	<10	8	28	35	31	25

Legenda:

	- Valor abaixo do Limite de Detecção (LOD)
	- Valor acima do LOD e abaixo do valor de referência (GTVRQS - Tab C - Uso urbano)
	- Valor acima do valor de referência (GTVRS - Tab C - Uso urbano)
	- Análise não efetuada

Foram igualmente criadas as Figuras 8.7 a 8.12 onde se apresentam graficamente as amostras que excederam os respectivos valores de referência de cada elemento, quer pelos resultados obtidos em laboratório, quer pelos resultados obtidos com XRFP. Para alguns elementos não foram representadas as amostras com maiores concentrações por questões de visualização dos dados.

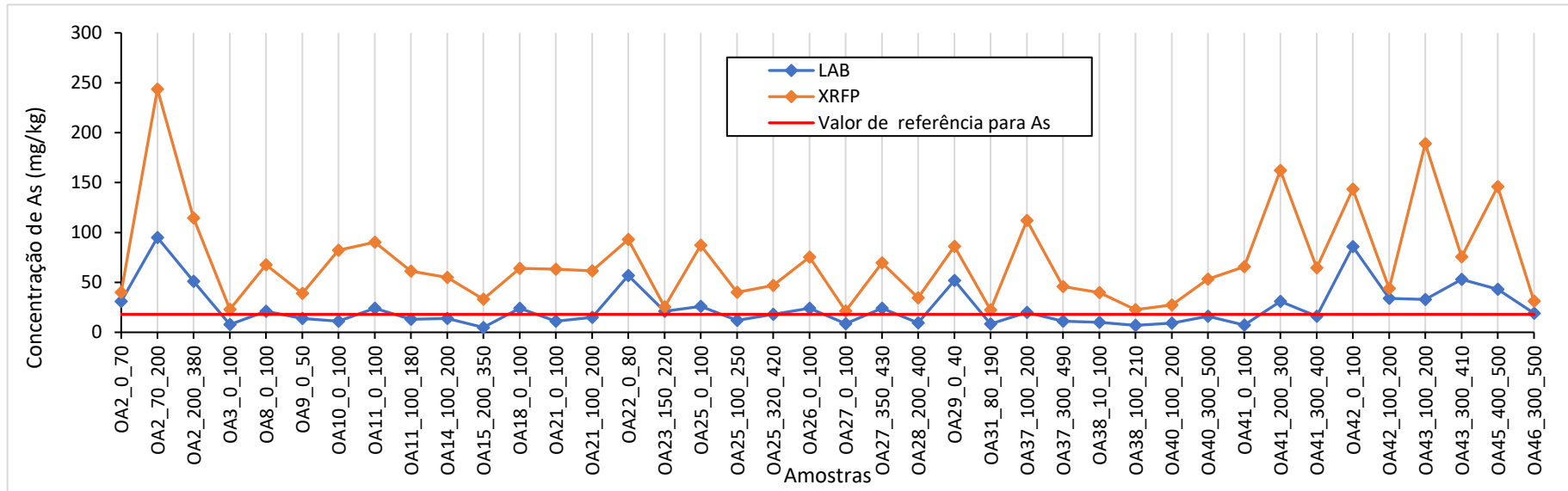


Figura 8.7. Amostras acima do valor de referência para o elemento arsênio (18 mg/kg)

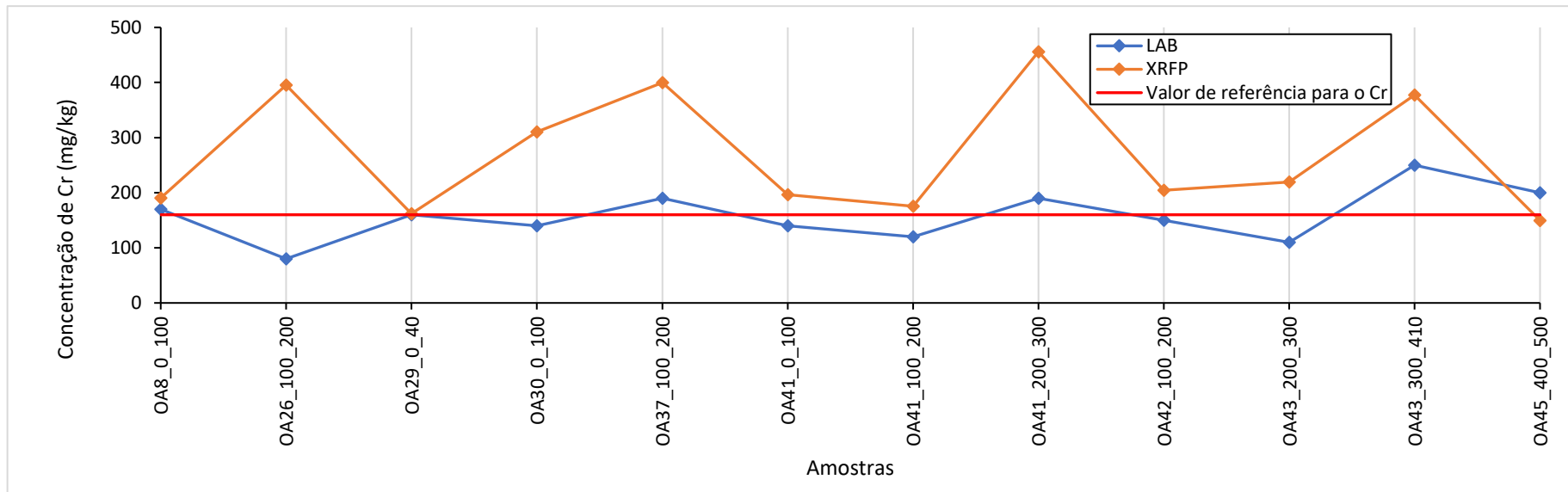


Figura 8.8. Amostras acima do valor de referência para o elemento crômio (160 mg/kg)

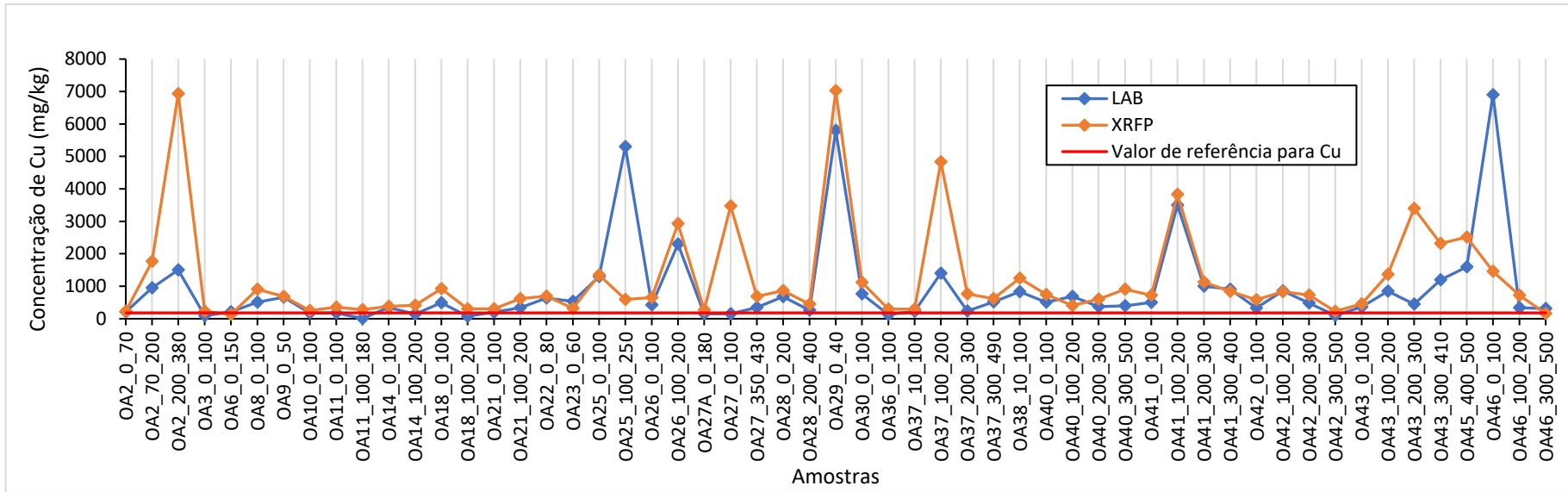


Figura 8.9. Amostras acima do valor de referência para o elemento cobre (180 mg/kg)

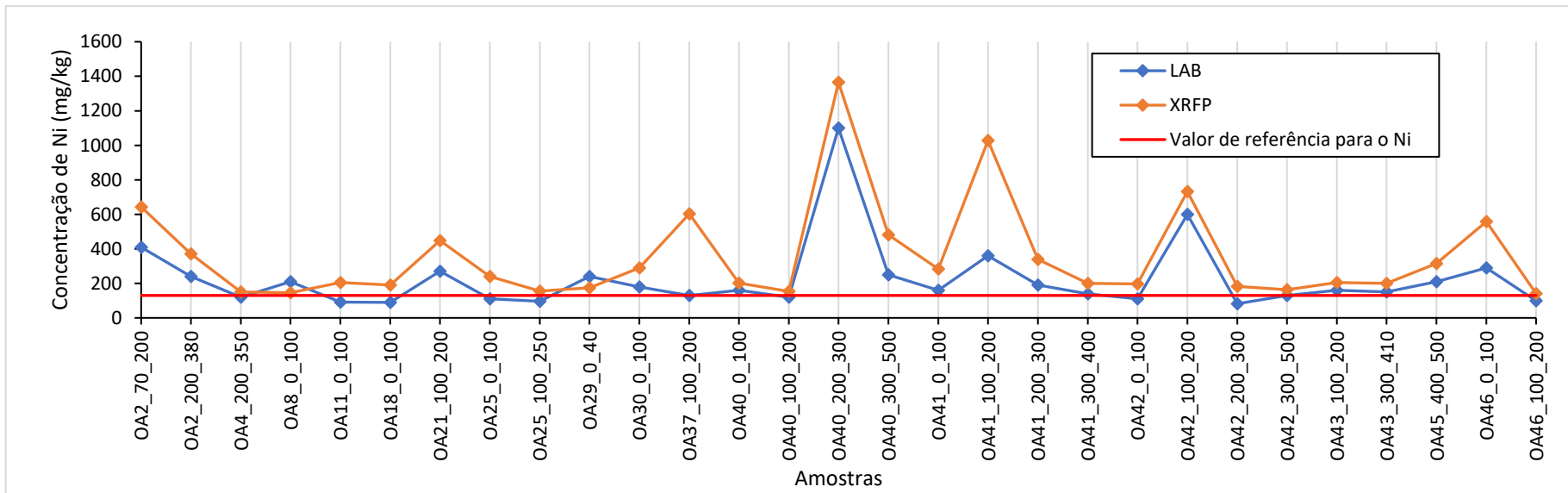


Figura 8.10. Amostras acima do valor de referência para o elemento níquel (130 mg/kg)

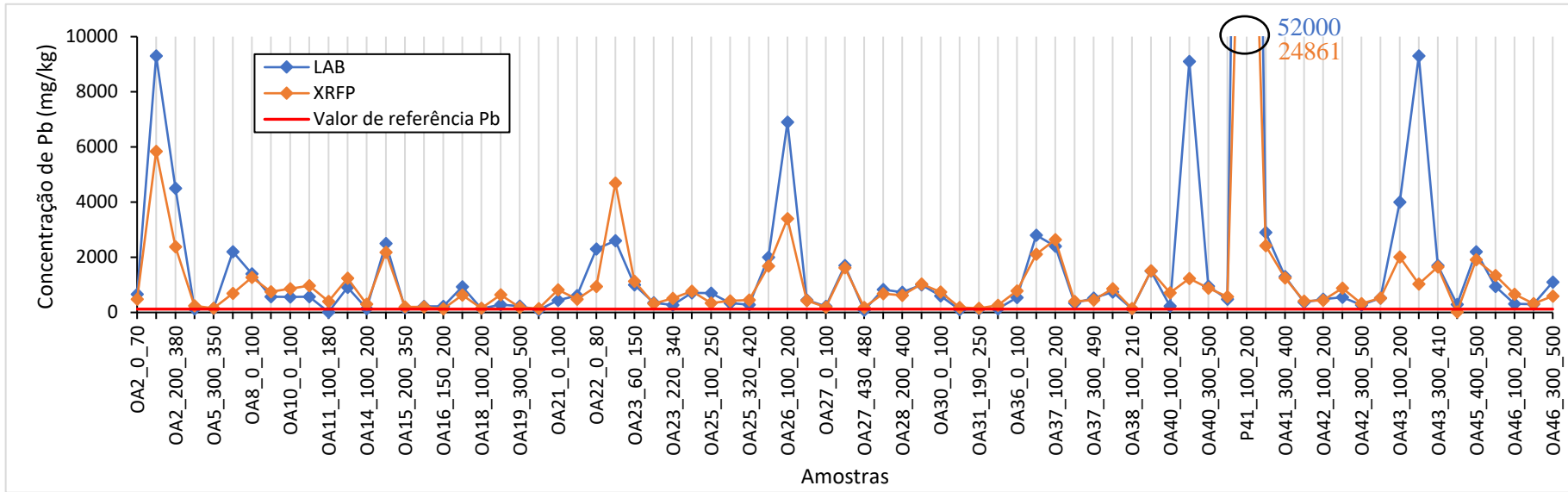


Figura 8.11. Amostras acima do valor de referência para o elemento chumbo (120 mg/kg)

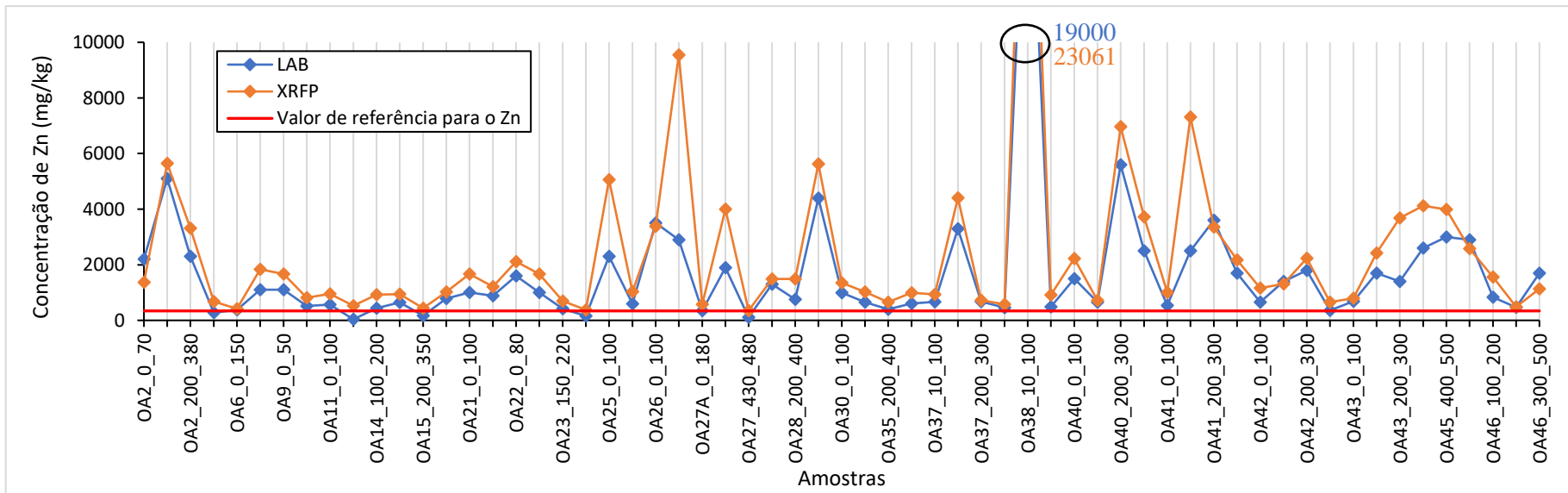


Figura 8.12. Amostras acima do valor de referência para o elemento zinco (340 mg/kg)

## Arsénio

Por análise da Tabela 8.2 verifica-se que das 108 amostras em análise, o laboratório obteve apenas duas amostras abaixo do limite de quantificação, das 106 amostras quantificadas 26 encontravam-se acima do valor de referência (18mg/kg). A concentração máxima de arsénio detetada foi de 95 mg/kg e pertence à amostra “OA2\_70\_200” (Figura 8.7).

Para o analisador de XRFP, das 108 amostras em análise obtiveram-se 50 amostras abaixo do limite de deteção, das 58 amostras quantificadas 40 estão acima do valor de referência para o arsénio. A concentração máxima detetada para o arsénio, foi de 244 mg/kg e pertence à amostra “OA2\_70\_200” (Figura 8.7).

O analisador de XRFP não conseguiu quantificar o arsénio presente em quase metade das amostras em análise, e em alguns casos não quantificou amostras que o LAB identificou como estando acima do valor de referência (“OA41\_100\_200; “OA46\_0\_100”). Este problema deve-se à forte interferência produzida pelo elemento chumbo na quantificação do arsénio e à capacidade do detetor do analisador. As camadas eletrónicas principais para a quantificação de arsénio e chumbo são respetivamente a  $K\alpha$  (10,54 keV) e  $L\alpha$  (10,55 keV), devido à baixa resolução do detetor de XRFP em separar estas energias este tende a aumentar o limite de deteção para o As pelo o aparelho não consegue quantificar corretamente este elemento e apresenta o resultado como estando abaixo do limite de deteção (SciAps, 2018).

Em relação às amostras acima do valor de referência, o analisador portátil sobrestimou as concentrações de arsénio em todas as amostras (Figura 8.7). Esta sobrestimação poderá estar relacionada com a influência do chumbo na quantificação do arsénio e devido à heterogeneidade dos solos analisados.

A quantificação do arsénio nas amostras da Obra A tende a ser sobrestimada o que contraria o que foi demonstrado anteriormente no capítulo 8.2, tal fato poderá estar relacionado com preparação das amostras. As amostras da Obra A por terem uma maior variedade granulométrica, heterogeneidade, humidade e dispersão de partículas na amostra podem influenciar os resultados obtidos.

## Crómio

Para o elemento crómio não foram realizadas medições nos primeiros dias por questões técnicas, pelo que na comparação de valores entre laboratório e XRFP apenas são consideradas as amostras a partir da amostra “OA7\_100\_400” (Tabela 8.2).

Por análise da Tabela 8.2, das 96 amostras em análise, todas foram quantificadas e apenas 5 amostras encontram-se acima do valor de referência para o crómio (Figura 8.8). A concentração máxima detetada para o crómio foi de 250 mg/kg e pertence à amostra “OA43\_300\_410”.

Para o XRFP, das 96 amostras consideradas apenas 10 estão abaixo do limite de deteção e das 86 amostras quantificadas 11 estão acima do valor de referência (Figura 8.8). A concentração máxima detetada para o crómio foi de 456 mg/kg e pertence à amostra “OA41\_200\_300”.

Por análise dos resultados de laboratório na Tabela 8.2 verifica-se que as 10 amostras abaixo do limite de deteção identificadas através do analisador de XRFP não foram quantificadas devido à baixa concentração em que este elemento se encontrava nas amostras em questão. O detetor do analisador X-200 não tem resolução suficiente para detetar e quantificar crómio nas concentrações verificadas.

Em relação às amostras acima do valor de referência para o elemento crómio, por análise dos resultados no Anexo IV referentes aos três ensaios realizados sobre cada amostra, verifica-se que alguns dos valores influenciam o resultado médio final. Por exemplo, na amostra “OA26\_100\_200” obtiveram-se os seguintes resultados para o crómio nos três ensaios realizados: 144,77; 121,39; 919,14. O resultado médio destas três concentrações é assim influenciado pela medição final obtida na amostra “OA26\_100\_200”, obtendo-se uma concentração acima do valor de referência para o elemento crómio. Estas variações nos ensaios realizados

também se observam para as amostras “OA30\_0\_100”; “OA37\_100\_200”, “OA41\_200\_300” e “OA43\_200\_300”.

Para as restantes amostras, os valores obtidos em LAB e por análise com XRFP encontram-se ambos próximos do valor de referência pelo que se podem considerar os resultados próximos tendo em conta o erro associado às medições com XRFP (Figura 8.8).

A quantificação do crómio nas amostras da Obra A tende a ser sobrestimada o que está de acordo com o que foi demonstrado anteriormente no capítulo 8.2.

### Cobre

Por análise da Tabela 8.2 verifica-se que das 108 amostras em análise, não houve amostras abaixo do limite de quantificação nas análises laboratoriais; das 108 amostras quantificadas 45 estão acima do valor de referência (180 mg/kg). A concentração máxima quantificada pelo laboratório é de 6.900 mg/kg pertence à amostra “OA46\_0\_100” (Figura 8.9).

Para o analisador de XRFP, também não houve amostras abaixo do limite de deteção do aparelho; das 108 amostras quantificadas 53 estão acima do valor de referência. A concentração máxima quantificada pelo analisador de XRFP é de 7.023 mg/kg e pertence à amostra “OA29\_0\_40” (Figura 8.9).

Existem amostras para o qual a concentração determinada em laboratório e através do aparelho de XRFP variam significativamente, como por exemplo a amostra “OA11\_100\_180”, em que o LAB determinou uma concentração de 8 mg/kg de cobre e o analisador de XRFP 276 mg/kg. A desproporção entre valores poderá estar relacionada com um erro laboratorial na quantificação dos elementos ou uma grande diferença composicional entre a amostra enviada para laboratório e a amostra analisada com o analisador portátil. Por análise do Anexo IV para a amostra “OA11\_100\_180” verifica-se que os valores das três medições efetuadas sobre esta amostra são próximos, pelo que a concentração determinada sobre a amostra recolhida para XRFP é considerada representativa.

Para as amostras “OA25\_0\_100” e “OA46\_0\_100” ocorre o inverso, as concentrações de LAB são superiores à do XRFP (Tabela 8.2.). A diferença de valores poderá dever-se à heterogeneidade das amostras analisadas.

Em relação às amostras acima do valor de referência para o elemento cobre, por análise dos resultados no Anexo IV referentes aos três ensaios realizados sobre uma mesma amostra, verifica-se que alguns dos valores influenciam o resultado médio final, tal como acontecia para o elemento crómio. Por exemplo, as concentrações de cobre na amostra “OA2\_200\_380” foram de: 4.149,82; 2.393,43; 14.259,56. O resultado final obtido na amostra “OA2\_200\_300” influencia bastante o resultado médio final. Observa-se este fenómeno em várias amostras tendo umas amostras variações mais acentuadas entre resultados que outras (Figura 8.9).

A quantificação de cobre nas amostras da Obra A apresenta uma grande variação entre amostras. A diferença de resultados deverá estar relacionada com a heterogeneidade das amostras e interferência de outros elementos em concentrações elevadas na quantificação através do analisador portátil.

### Níquel

Por análise da Tabela 8.2 verifica-se que das 108 amostras em análise nenhuma ficou abaixo do limite de quantificação e que 18 amostras têm concentrações acima do valor de referência (130 mg/kg) para o níquel. A concentração máxima quantificada pelo laboratório foi de 1100 mg/kg e pertence à amostra “OA40\_200\_300” (Figura 8.10).

Para o analisador de XRFP verifica-se que 10 das 108 amostras em análise estão abaixo do limite de deteção; das 97 amostras quantificadas 29 estão acima do valor de referência para o níquel (Figura 8.10). A

concentração máxima quantificada pelo analisador de XRFP é de 1.365 mg/kg e pertence à amostra “OA40\_200\_300” (Figura 8.10).

As concentrações abaixo do limite de detecção para o analisador XRFP ocorreram apenas nas amostras em que o laboratório identificou concentrações abaixo dos 20 mg/kg para níquel, o que vai de acordo com o demonstrado no capítulo 8.2 referente ao limite de detecção do analisador portátil para este elemento. No entanto, em algumas das amostras o laboratório quantificou níquel em concentrações abaixo dos 20 mg/kg e o analisador portátil também conseguiu quantificar o níquel nesses casos, como por exemplo na amostra “OA20\_100\_200”. Por análise do Anexo IV, verifica-se que para a amostra “OA20\_100\_200” apenas foi obtida uma leitura acima do limite de detecção nos três ensaios realizados para esta amostra, pelo que a concentração de níquel está a ser sobrestimada nesta amostra.

Em relação aos resultados acima do valor de referência, verifica-se que existe uma sobrestimação dos valores de XRFP em relação aos valores de laboratório (Figura 8.10), que está relacionada com a heterogeneidade da amostra de XRFP, conforme aconteceu para o cobre e crómio. No geral a os resultados entre concentrações de laboratório e de XRFP estão próximas pelo que se podem considerar os resultados do analisador como sendo uma boa aproximação das concentrações de níquel.

### Chumbo

Por análise da Tabela 8.2 verifica-se que das 108 amostras em análise, 9 amostras encontram-se abaixo do limite de quantificação do laboratório; das 99 amostra quantificadas 70 estão acima do valor de referência para o chumbo (120 mg/kg). A concentração máxima quantificada pelo laboratório é de 52.000 mg/kg e pertence à amostra “OA41\_100\_200” (Figura 8.11).

Para o analisador de XRFP, apenas uma amostra encontra-se abaixo do limite de detecção; das 107 amostras quantificadas 74 estão acima do valor de referência para o chumbo (Figura 8.11). A concentração máxima quantificada pelo analisador de XRFP é de 24.861 mg/kg e pertence à amostra “OA41\_100\_200”.

Existem amostras para o qual a concentração determinada em laboratório e por XRFP variam significativamente (por exemplo a amostra “OA11\_100\_180”). A desproporção entre valores poderá estar relacionada com a diferença composicional entre a amostra enviada para laboratório e a amostra analisada com o analisador portátil, tal com sucedeu para o elemento crómio na mesma amostra. Por análise do Anexo IV para a amostra “OA11\_100\_180” verifica-se que os valores das três medições efetuadas sobre esta amostra para o chumbo são próximos, pelo que a concentração determinada sobre a amostra recolhida para XRFP é considerada representativa.

Em relação às amostras acima do valor de referência para o elemento chumbo, por análise da Figura 8.11, verifica-se que os resultados entre concentrações de laboratório e de XRFP estão próximas (excluindo alguns casos) pelo que se podem considerar os resultados do analisador como sendo uma boa aproximação tendo em conta o erro associado às medições.

### Zinco

Por análise da Tabela 8.2 para o elemento zinco verifica-se que das 108 amostras em análise, apenas uma se encontra abaixo do limite de quantificação do laboratório; das 108 amostras quantificadas 56 acima do valor de referência (340 mg/kg). A concentração máxima detetada para o zinco foi de 19.000 mg/kg e pertence à amostra “OA38\_10\_100” (Figura 8.12).

Para o XRFP, todas as amostras em análise foram quantificadas; 61 estão acima do valor de referência. A concentração máxima detetada para o zinco foi de 23.061 mg/kg e pertence à amostra “OA38\_10\_100” (Figura 8.12).

Através da Figura 8.12, verifica-se que os resultados de laboratório e XRFP estão bastante próximos tendo em consideração o erro associado às medições com XRFP.

As concentrações das amostras da Obra A para o zinco tendem a ser sobrestimadas comparativamente às concentrações de laboratório, o que contraria o demonstrado no capítulo 8.2, em que as concentrações de zinco nas três amostras certificadas eram subestimadas em relação ao valor certificado. A variação de resultados deve-se sobretudo à concentração mais elevada dos vários elementos nas amostras de solo em obra que influenciam a quantificação dos vários elementos pelo analisador.

Para o elemento zinco, as concentrações poderão ser corrigidas através de um *offset* no analisador, fornecendo resultados mais próximos entre laboratório e XRFP.

Os resultados obtidos da comparação das concentrações de laboratório e XRFP em relação aos valores de referência permitiu verificar que existe uma sobrestimação das concentrações de XRFP para a maioria dos elementos considerados. Os elementos que forneceram resultados mais próximos para os resultados de laboratório e XRFP foram o cromo, cobre, níquel chumbo e zinco. Para o arsénio o analisador tem dificuldades em quantificar este elemento devido à interferência do chumbo e devido ao limite de deteção do analisador.

### **Análise de perigosidade**

Conforme explicado no Capítulo 5.6.1, as características de perigosidade críticas são HP5 (para o metal Hg), HP7 (para os “metais” As, Cd, Cr e Ni) e HP14 (para os metais Cu, Pb e Zn). Para que uma amostra possa ser classificada como resíduo perigoso devido à característica de perigosidade HP5 ou HP7, basta que a concentração de apenas uma das substâncias “metálicas” com código de advertência H373 ou H350 seja superior a 1.000 mg/kg. No presente caso de estudo as substâncias “metálicas” são:

- Arsénio – trióxido de arsénio ( $\text{As}_2\text{O}_3$ );
- Cádmio – óxido de cádmio ( $\text{CdO}$ );
- Crómio – óxido de crómio (VI) ( $\text{CrO}_3$ );
- Mercúrio – compostos inorgânicos de mercúrio ( $\text{HgO}$ );
- Níquel – dióxido de níquel ( $\text{NiO}_2$ ).

Para que uma amostra de solo possa ser classificada como resíduo perigoso devido à característica de perigosidade HP14, a concentração de pelo menos uma das substâncias “metálicas” com código de advertência H410 deverá ser superior a 1.000 mg/kg por forma a ser “tida em conta” no método da soma utilizado para a determinação da característica HP14. Caso a soma das concentrações de todas as substâncias “metálicas” “tidas em conta” numa dada amostra seja superior a 2.500 mg/kg, esta amostra será classificada como perigosas com a característica HP14. No presente caso de estudo as substâncias metálicas são:

- Cobre – óxido de cobre (II) ( $\text{CuO}$ );
- Chumbo – compostos de chumbo ( $\text{Pb}$ );
- Zinco – óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ).

Os resultados de laboratório foram assim corrigidos em relação ao teor de matéria seca e convertidas nas respetivas substâncias “metálicas” assumidas para o efeito desta avaliação conforme explicado no capítulo 5.6.1. Em relação ao analisador de XRFP foi utilizada a média dos três ensaios e converteu-se a concentração de cada metal na substância considerada. As concentrações das substâncias das 108 amostras consideradas no caso de estudo (Tabela 8.2) encontram-se representadas no Anexo V.

Da análise do Anexo V selecionaram-se as amostras que tinham pelo menos uma concentração de substância metálica maior ou igual a 1.000 mg/kg (por este ser o valor crítico mínimo para avaliação de perigosidade das substâncias “metálicas” consideradas). As 49 amostras selecionadas encontram-se representadas na Tabela 8.3. Encontram-se expressas:

- As substâncias em análise;
- Fatores de conversão utilizados;
- Concentrações acima de 1.000 mg/kg (a laranja);

- Concentrações acima do valor crítico (2.500 mg/kg) que tornam automaticamente as amostras perigosas se excederem esse valor e coluna para o método da soma para HP14 (a amarelo);
- Concentração máxima para cada substância obtido pelos dois métodos analíticos.

Tabela 8.3. Concentrações das substâncias das 49 amostras consideradas para avaliação de perigosidade

Substâncias metálicas consideradas	trióxido de arsénio		óxido de crómio		óxido de cobre (II)		compostos de chumbo		dióxido de níquel		óxido de zinco		método da soma para HP14	
	1,32		1,92		1,25		1,00		1,55		1,24		LAB	XRFP
Fatores de conversão	1,32		1,92		1,25		1,00		1,55		1,24		LAB	XRFP
Método Analítico	LAB	XRFP	LAB	XRFP	LAB	XRFP	LAB	XRFP	LAB	XRFP	LAB	XRFP	LAB	XRFP
Concentração Crítica	[As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] ≥ 1000		[CrO <sub>3</sub> ] ≥ 1000		[CuO] ≥ 2500		[Pb] ≥ 2500		[NiO <sub>2</sub> ] ≥ 1000		[ZnO] ≥ 2500		Σ [CuO]+[Pb]+[ZnO] ≥ 2500	
Concentração Máxima	116	322	427	875	7832	8779	47944	24861	1427	2116	20992	28596	54836	38723
OA2_0_70	37	53	-	-	240	290	604	480	82	88	2496	1701	2496	1701
OA2_70_200	116	322	-	-	1095	2208	8575	5846	586	997	5831	7002	15500	15056
OA2_200_380	57	151	-	-	1579	8668	3789	2384	313	576	2401	4106	7769	15158
OA6_0_150	8	< LOD	-	-	247	163	2068	686	34	48	443	516	2068	-
OA8_0_100	26	89	303	366	591	1135	1298	1271	302	225	1264	2280	2562	4687
OA9_0_50	17	51	139	257	766	857	530	747	79	134	1267	2063	1267	2063
OA10_0_100	13	109	96	42	205	316	511	857	57	72	589	1005	-	1005
OA11_0_100	29	119	102	235	207	444	524	975	130	318	650	1177	-	1177
OA14_0_100	11	< LOD	51	91	412	473	857	1238	77	98	304	416	-	1238
OA14_100_200	17	72	214	167	162	518	130	298	158	190	506	1150	-	1150
OA15_100_200	10	< LOD	28	< LOD	56	96	2030	2180	24	< LOD	654	1172	2030	3351
OA18_0_100	29	85	79	296	557	1160	846	632	127	296	880	1266	-	2426
OA21_0_100	13	84	142	162	229	381	402	823	98	142	1133	2073	1133	2073
OA21_100_200	18	81	108	297	384	776	551	485	378	693	986	1507	-	1507
OA22_0_80	65	123	181	178	687	866	1976	938	160	143	1704	2620	3680	2620
OA23_0_60	24	< LOD	102	73	606	405	2379	4688	78	79	1135	2073	3514	6762
OA23_60_150	9	< LOD	34	20	41	57	939	1131	22	< LOD	303	408	-	1131
OA25_0_100	31	115	143	245	1459	1686	638	769	153	371	2561	6276	4020	7962
OA25_100_250	14	53	139	234	5698	745	602	344	128	241	640	1275	5698	1275
OA26_0_100	29	100	84	155	481	821	1832	1685	72	89	3975	4199	5807	5884
OA26_100_200	18	< LOD	139	759	2608	3667	6258	3402	65	127	3262	11833	12127	18902
OA27_0_100	10	28	70	77	166	4345	195	190	49	75	209	384	-	4345
OA27_350_430	28	92	53	< LOD	387	856	1503	1621	49	69	2083	4958	3586	6580
OA28_0_200	12	< LOD	58	52	799	1081	780	678	51	83	1515	1851	1515	2932
OA28_200_400	12	45	55	50	298	558	670	619	40	64	854	1845	-	1845
OA29_0_40	61	114	272	311	6416	8779	885	1028	329	269	4829	6980	11245	16787
OA30_0_100	35	< LOD	253	595	896	1395	566	739	263	449	1158	1672	1158	3068
OA35_0_200	10	< LOD	42	61	71	182	119	262	26	44	748	1263	-	1263
OA37_10_100	13	< LOD	97	88	251	365	2447	2109	68	76	726	1153	2447	3262
OA37_100_200	22	148	304	767	1460	6044	2002	2638	168	935	3413	5469	6874	14150
OA38_10_100	12	53	68	113	924	1558	659	863	52	153	20992	28596	20992	30154
OA38_100_210	8	30	56	56	75	169	114	137	27	132	535	1137	-	1137
OA40_0_100	25	< LOD	259	163	573	928	1349	1509	223	313	1672	2758	3021	4267

Tabela 8.3.(continuação). Concentrações das substâncias das 49 amostras consideradas para avaliação de perigosidade

Substâncias metálicas consideradas	trióxido de arsénio		óxido de crómio		óxido de cobre (II)		compostos de chumbo		dióxido de níquel		óxido de zinco		método da soma para HP14	
	1,32		1,92		1,25		1,00		1,55		1,24			
Fatores de conversão	1,32		1,92		1,25		1,00		1,55		1,24			
Método Analítico	LAB	XRFP	LAB	XRFP	LAB	XRFP	LAB	XRFP	LAB	XRFP	LAB	XRFP	LAB	XRFP
Concentração Crítica	[As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] ≥ 1000		[CrO <sub>3</sub> ] ≥ 1000		[CuO] ≥ 2500		[Pb] ≥ 2500		[NiO <sub>2</sub> ] ≥ 1000		[ZnO] ≥ 2500		Σ [CuO]+[Pb]+[ZnO] ≥ 2500	
Concentração Máxima	116	322	427	875	7832	8779	47944	24861	1427	2116	20992	28596	54836	38723
OA40_200_300	27	< LOD	109	86	387	754	7617	1231	1427	2116	5812	8633	13429	9864
OA40_300_500	17	70	139	63	399	1133	758	883	309	747	2474	4612	2474	5745
OA41_0_100	9	87	245	377	570	898	438	569	226	439	611	1249	-	1249
OA41_100_200	35	< LOD	212	337	4034	4794	47944	24861	514	1593	2858	9067	54836	38723
OA41_200_300	37	214	329	875	1128	1413	2616	2420	266	526	4027	4163	7770	7995
OA41_300_400	19	85	189	281	1020	1052	1166	1254	195	309	1891	2690	4077	4996
OA42_0_100	103	189	103	124	375	735	336	414	155	305	743	1446	-	1446
OA42_100_200	40	58	257	393	959	1040	428	442	830	1135	1549	1627	1549	2667
OA42_200_300	17	< LOD	82	120	554	909	508	885	117	282	2060	2771	2060	2771
OA43_100_200	39	249	256	265	944	1712	3552	2007	220	317	1872	3009	5424	6727
OA43_200_300	19	< LOD	188	421	500	4242	8258	1027	99	119	1542	4567	9800	9836
OA43_300_410	62	100	427	725	1335	2903	1513	1652	207	310	2869	5112	5717	9667
OA45_400_500	47	193	319	287	1664	3147	1830	1911	271	488	3095	4948	6589	10007
OA46_0_100	35	< LOD	174	249	7832	1820	854	1339	408	864	3265	3206	11097	6365
OA46_100_200	10	< LOD	148	100	380	904	277	657	139	219	921	1936	-	1936
OA46_300_500	20	41	109	111	308	200	876	592	81	86	1678	1403	1678	1403

Legenda:

- Análise não realizada/soma não efetuada
- < LOD - Valor abaixo do limite de deteção
- Concentração acima dos 1000mg/kg
- Concentração de substâncias acima da concentração crítica (1000 ou 2500 mg/kg) e automaticamente classificadas como perigosas.

De modo a verificar o potencial de perigosidade dos solos pelos elementos cádmio e mercúrio, efetuou-se a avaliação de perigosidade para as respectivas substâncias “metálicas” utilizando as concentrações máximas obtidas através das análises laboratoriais (Anexo III). A concentração máxima de cádmio e mercúrio para o conjunto de amostras analisadas foi de: 13 mg/kg para cádmio na amostra “OA2\_70\_200” que tem um teor de matéria seca 92,2%; e 3,5 mg/kg de mercúrio na amostra “OA28\_200\_400” que tem um teor de matéria seca de 91,8%.

Executando as operações descritas no capítulo 5.6.1 obtém-se uma concentração de 13,6 mg/kg de óxido de cádmio e 3,21 mg/kg para os compostos inorgânicos de mercúrio. Como ambas as substâncias não excedem o valor crítico de 1.000 mg/kg, estas substâncias não contribuem para a perigosidade das amostras analisadas.

Por análise da Tabela 8.3 verifica-se que as concentrações máximas das substâncias de arsénio e crómio (considerando os dois métodos analíticos) são respetivamente de 322 mg/kg para trióxido de arsénio e de 875 mg/kg para óxido de crómio, não ultrapassando o valor crítico (1.000 mg/kg) que tornem as amostras de solo perigosas para estas substâncias, tal como aconteceu para o cádmio e mercúrio. As substâncias que contribuem para a caracterização dos solos como perigosos são o dióxido de níquel, óxido de cobre, compostos inorgânicos de chumbo e óxido de zinco.

Foram assim identificadas 31 amostras como perigosas devido às substâncias de Ni, Cu, Pb e Zn. A fim de poder comparar os parâmetros de classificação de perigosidade atribuídos pelas concentrações das substâncias “metálicas” obtidas em laboratório e por análise expedita com XRF compilaram-se as amostras classificadas como perigosas na Tabela 8.4. Nesta tabela vêm representadas as características e categorias de perigosidade atribuídas, bem como os respetivos códigos de advertência e a justificação pela qual foi atribuída determinada característica. Apesar do critério da soma para a característica de perigosidade HP14 ser suficiente para a classificação das amostras como perigosas, compilaram-se todos os parâmetros que classifiquem as amostras como perigosas de acordo com a Tabela 5.3 do capítulo 5.6.1.

Tabela 8.4. Amostras que foram classificadas como perigosas pelos dois métodos analíticos utilizados e respectivos critérios de classificação

Amostras	LAB				XRFP			
	Características de perigosidade	Categorias de perigosidade	Códigos de advertência	Justificação	Características de perigosidade	Categorias de perigosidade	Códigos de advertência	Justificação
OA2_70_200	HP5	STOT RE2	H373	C. compostos de Pb	HP5	STOT RE2	H373	C. compostos de Pb
	HP14	Aquatic Cronic. 1	H410	método soma (Pb, Cu e Zn)	HP14	Aquatic Cronic. 1	H410	método soma (Pb, Cu e Zn)
	HP10	Repr. 1A	H360Df	C. compostos de Pb	HP10	Repr. 1A	H360Df	C. compostos de Pb
OA2_200_380	HP14	Aquatic Cronic 1	H410	método soma (Pb, Cu e Zn)	HP14	Aquatic Cronic 1	H410	método soma (Pb, Cu e Zn)
	HP10	Repr. 1A	H360Df	C. compostos de Pb				
OA8_0_100	HP14	Aquatic Cronic 1	H410	método soma (Pb e Zn)	HP14	Aquatic Cronic 1	H410	método soma (Pb, Cu e Zn)
OA15_100_200	Não Perigoso				HP14	Aquatic Cronic 1	H410	método soma (Pb e Zn)
OA22_0_80	HP14	Aquatic Cronic 1	H410	método soma (Pb e Zn)	HP14	Aquatic Cronic 1	H410	método soma (Zn)
OA23_0_60	HP14	Aquatic Cronic 1	H410	método soma (Pb e Zn)	HP14	Aquatic Cronic 1	H410	método soma (Pb e Zn)
					HP10	Repr. 1A	H360Df	C. compostos de Pb
OA25_0_100	HP14	Aquatic Cronic 1	H410	método soma (Cu e Zn)	HP14	Aquatic Cronic 1	H410	método soma (Cu e Zn)
OA25_100_250	HP14	Aquatic Cronic 1	H410	método soma (Cu)	Não Perigoso			
OA26_0_100	HP14	Aquatic Cronic 1	H410	método soma (Pb e Zn)	HP14	Aquatic Cronic 1	H410	método soma (Pb e Zn)
OA26_100_200	HP5	STOT RE2	H373	C. compostos de Pb	HP14	Aquatic Cronic. 1	H410	método soma (Pb, Cu e Zn)
	HP14	Aquatic Cronic. 1	H410	método soma (Pb, Cu e Zn)	HP10	Repr. 1A	H360Df	C. compostos de Pb
	HP10	Repr. 1A	H360Df	C. compostos de Pb				
OA27_0_100	Não Perigoso				HP14	Aquatic Cronic 1	H410	método soma (Cu)
OA27_350_430	HP14	Aquatic Cronic 1	H410	método soma (Pb e Zn)	HP14	Aquatic Cronic 1	H410	método soma (Pb e Zn)
OA28_0_200	Não Perigoso				HP14	Aquatic Cronic 1	H410	método soma (Cu e Zn)
OA29_0_40	HP14	Aquatic Cronic 1	H410	método soma (Cu e Zn)	HP14	Aquatic Cronic 1	H410	método soma (Pb, Cu e Zn)
OA30_0_100	Não Perigoso				HP14	Aquatic Cronic 1	H410	método soma (Cu e Zn)
OA37_10_100	Não Perigoso				HP14	Aquatic Cronic 1	H410	método soma (Pb e Zn)
OA37_100_200	HP14	Aquatic Cronic 1	H410	método soma (Pb,Cu e Zn)	HP14	Aquatic Cronic 1	H410	método soma (Pb,Cu e Zn)
OA38_10_100	HP14	Aquatic Cronic 1	H410	método soma (Zn)	HP14	Aquatic Cronic 1	H410	método soma (Cu e Zn)
OA40_0_100	HP14	Aquatic Cronic 1	H410	método soma (Pb e Zn)	HP14	Aquatic Cronic 1	H410	método soma (Pb e Zn)
OA40_200_300	HP7	Carc.1A	H350	C. dióxido de Ni	HP7	Carc.1A	H350	C. dióxido de Ni
	HP5	STOT RE2	H373	C. compostos de Pb	HP14	Aquatic Cronic. 1	H410	método soma (Pb e Zn)
	HP14	Aquatic Cronic. 1	H410	método soma (Pb, Cu e Zn)				
	HP10	Repr. 1A	H360Df	C. compostos de Pb				
OA40_300_500	Não Perigoso				HP14	Aquatic Cronic 1	H410	método soma (Pb e Zn)
OA41_100_200	HP5	STOT RE2	H373	C. compostos de Pb	HP7	Carc.1A	H350	C. dióxido de Ni
	HP14	Aquatic Cronic. 1	H410	método soma (Pb, Cu e Zn)	HP5	STOT RE2	H373	C. compostos de Pb
	HP10	Repr. 1A	H360Df	C. compostos de Pb	HP14	Aquatic Cronic. 1	H410	método soma (Pb, Cu e Zn)
					HP10	Repr. 1A	H360Df	C. compostos de Pb
OA41_200_300	HP14	Aquatic Cronic 1	H410	método soma (Pb,Cu e Zn)	HP14	Aquatic Cronic 1	H410	método soma (Pb,Cu e Zn)
OA41_300_400	HP14	Aquatic Cronic 1	H410	método soma (Pb,Cu e Zn)	HP14	Aquatic Cronic 1	H410	método soma (Pb,Cu e Zn)
OA42_100_200	Não Perigoso				HP7	Carc.1A	H350	C. dióxido de Ni
OA42_200_300	Não Perigoso				HP14	Aquatic Cronic. 1	H410	método soma (Pb, Cu e Zn)
					HP14	Aquatic Cronic 1	H410	método soma (Zn)
OA43_100_200	HP14	Aquatic Cronic. 1	H410	método soma (Pb e Zn)	HP14	Aquatic Cronic 1	H410	método soma (Pb,Cu e Zn)
	HP10	Repr. 1A	H360Df	C. compostos de Pb				
OA43_200_300	HP5	STOT RE2	H373	C. compostos de Pb	HP14	Aquatic Cronic 1	H410	método soma (Pb,Cu e Zn)
	HP14	Aquatic Cronic. 1	H410	método soma (Pb e Zn)				
	HP10	Repr. 1A	H360Df	C. compostos de Pb				
OA43_300_410	HP14	Aquatic Cronic 1	H410	método soma (Pb,Cu e Zn)	HP14	Aquatic Cronic 1	H410	método soma (Pb,Cu e Zn)
OA45_400_500	HP14	Aquatic Cronic 1	H410	método soma (Pb,Cu e Zn)	HP14	Aquatic Cronic 1	H410	método soma (Pb,Cu e Zn)
OA46_0_100	HP14	Aquatic Cronic 1	H410	método soma (Cu e Zn)	HP14	Aquatic Cronic 1	H410	método soma (Pb,Cu e Zn)

### 8.3.4. Discussão de resultados

Relativamente à comparação das concentrações dos “metais” em análise pelos métodos analíticos de laboratório e XRFP, verifica-se que o analisador portátil utilizado tem uma boa capacidade de deteção e quantificação das concentrações dos elementos cobre, chumbo, zinco, níquel e crómio (considerando que se trata de um método expedito). Para o elemento mercúrio o analisador XRFP não tem capacidade para quantificar este elemento e para o elemento arsénio existem fortes interferências de outros elementos, como o chumbo, que reduzem o limite de deteção para o arsénio.

Tendo em conta que a análise com XRFP foi efetuada em amostras com granulometria, textura, composição e teor de humidades diferentes comparativamente às amostras enviadas para laboratório podem-se considerar os dados obtidos com XRFP como sendo uma boa aproximação para avaliação do potencial de contaminação de solos.

Em relação à determinação da perigosidade dos solos, verifica-se que das 108 amostras consideradas para o caso de estudo existem 31 amostras classificadas como perigosas para as oito substâncias “metálicas” analisadas, sendo que pelas concentrações de laboratório obtiveram-se 23 amostras classificadas como perigosas e pelo método expedito de XRFP obtiveram-se 30 amostras. Quase todas as amostras classificadas como perigosas através dos resultados de laboratório foram igualmente identificadas pelos resultados de XRFP com a exceção da amostra “OA25\_100\_250”. Verifica-se também que houve mais amostras classificadas como perigosas pelos resultados analíticos com XRFP do que pelos resultados de laboratório.

A causa desta variação poderá estar relacionada uma vez mais com a diferença granulométrica (para laboratório analisou-se a fração inferior a 10mm, com XRFP fração inferior a 4 mm), diferença textural (forma das partículas nas várias granulometrias), diferença composicional (podem haver partículas superiores a 4mm que contribuem para a contaminação e que foram excluídas da amostra de XRFP) e teor de humidade das amostras analisadas pelos dois métodos. Por exemplo no caso da amostra “OA25\_100\_200”, esta foi classificada pelo laboratório como perigosa devido à concentração de óxido de cobre de 5.698 mg/kg, enquanto que para os resultados de XRFP a concentração de óxido de cobre foi de apenas 745 mg/kg (Tabela 8.3).

Apesar das diferenças entre as concentrações elementares obtidas pelos dois métodos e critérios de perigosidade “tidos em conta” para a classificação de perigosidade pode-se considerar a técnica de XRFP como sendo uma ferramenta útil para realizar uma avaliação preliminar de perigosidade dos solos contaminados por “metais pesados”. Uma vez que foram obtidas mais amostras consideradas como perigosas para os resultados de XRFP do que com os resultados de LAB (tirando a amostra “OA25\_100\_250”) não se corre o risco de excluir amostras potencialmente perigosas da análise.

A implementação de uma metodologia de análise com XRFP, juntamente com o cálculo de valores críticos para seleção de amostras potencialmente perigosas através dos resultados de XRFP e análises laboratoriais para verificação de valores, permite a utilização desta tecnologia em fases de avaliação exploratória ou de avaliação detalhada determinar a perigosidade dos resíduos que venham a ser gerados, ou ainda numa fase de execução do plano de descontaminação para estimar com maior detalhe as áreas e volumes de resíduos perigosos.

## 8.4. Análise de amostras da fração fina Obra A

Após a receção dos boletins analíticos das amostras da Obra A enviadas para laboratório e confirmada a contaminação e perigosidade por “metais pesados”, foi necessário proceder a uma análise adicional de algumas das amostras mais contaminadas para verificar a distribuição granulométrica dos contaminantes identificados. Deste modo foram selecionadas 10 amostras de solo da Obra A que foram secas e crivadas por vários crivos e enviadas para laboratório as várias frações para avaliar a contaminação por “metais pesados”. Antes das amostras terem sido enviadas foi possível analisar a fração mais fina das amostras (<0,250 mm) com

o analisador portátil de XRFP, o que permitiu obter concentrações elementares das amostras que foram enviadas para laboratório, secas e devidamente homogêneas.

Deste modo foi possível avaliar o desempenho do analisador de XRFP relativamente aos resultados obtidos em medições efetuadas em amostras recolhidas em campo e devidamente preparadas para se poder realizar análise com analisador portátil.

Uma vez recebidos os resultados de laboratório foi assim possível realizar uma análise comparativa entre os dados de LAB e de XRFP conforme foi realizada no capítulo 8.1.1 (análise de reprodutibilidade e repetibilidade) e uma comparação adicional por regressão linear e determinação do coeficiente de correlação conforme definido no método EPA 6200.

#### 8.4.1. Metodologia adotada

De modo a avaliar a contaminação por “metais pesados” nas várias granulometrias dos solos da Obra A foram selecionadas 10 amostras identificadas como mais contaminadas. Estas amostras foram secas em estufa a 100°C e depois de secas foram passadas por vários peneiros, sendo eles de 50,00mm; 9,50 mm; 2,00 mm; 0,850 mm; 0,250 mm e fundo. Uma vez separadas as várias frações, estas foram colocadas em sacos finos antes de serem colocadas em frascos para envio para o laboratório.

Sobre os sacos da fração inferior a 0,250 mm (fundo) foram realizadas cinco medições com o analisador portátil X-250 (o analisador X-200 da empresa encontrava-se em manutenção) com recurso aos três Beams com uma rotatividade entre *beams* de 25 segundos, o que equivale a um tempo de 75 segundos por ensaio. O analisador XRFP modelo X-250 da *SciAps* é um analisador com um tubo de raios-X em ródio e tem um detetor de raios-X secundários com maior resolução (contagem de cerca de 250.000 fótons de raios-X por segundo ao invés dos 125.000 do modelo X-200) Os elementos analisados foram arsénio, cádmio, crómio, chumbo, cobre, mercúrio, níquel e zinco, os resultados obtidos para cada ensaio encontram-se representados no Anexo V – Resultados de XRFP para fração inferior a 0,250 mm.

Uma vez obtidos os resultados de XRFP foi calculada a média de cada elemento para os quais existiam pelo menos três concentrações quantificadas nos cinco ensaios realizados em cada amostra.

#### 8.4.2. Resultados

As concentrações da fração inferior a 0,250 mm obtidas por análise de LAB e XRFP, foram compiladas na Tabela 8.5. Na Tabela 8.5 vêm representados os valores médios de XRFP (quando foi possível quantificar estes) e os valores determinados em LAB.

Tabela 8.5. Resultados de LAB e XRFP para as amostras da fração fina (<0,250 mm) da Obra A

	arsénio		cádmio		crómio		cobre		mercúrio		chumbo		níquel		zinco	
	LAB	XRFP	LAB	XRFP	LAB	XRFP	LAB	XRFP	LAB	XRFP	LAB	XRFP	LAB	XRFP	LAB	XRFP
OA2_70_380	92	<LOD	22,0	<LOD	280	<LOD	2000	1689	2,5	42	9400	6740	540	631	5100	4362
OA8_100_300	44	36	17,0	<LOD	250	<LOD	1800	1823	2,0	22	2400	2236	150	140	3900	3747
OA14_0_100	19	-	1,2	<LOD	60	<LOD	710	680	6,9	26	690	770	120	121	600	576
OA25_0_250	36	<LOD	6,1	<LOD	120	<LOD	1500	1304	1,3	32	1400	1255	200	220	4000	3901
OA34_0_200	110	<LOD	10,0	<LOD	100	<LOD	3600	4171	4,8	56	9300	8123	620	764	10000	11373
OA38_0_100	17	<LOD	4,6	<LOD	67	<LOD	1900	1553	1,5	<LOD	1800	1552	70	75	33000	31073
OA40_0_100	20	<LOD	2,3	<LOD	170	<LOD	940	1034	1,5	31	2200	2060	220	247	1900	1868
OA40_100_300	37	<LOD	5,1	<LOD	90	<LOD	810	817	1,9	21	2100	1779	1200	1324	7000	6356
OA45_0_200	71	64	4,5	<LOD	150	<LOD	2000	1957	2,8	31	3400	2908	240	246	4300	3685
OA46_0_100	30	<LOD	3,6	<LOD	150	<LOD	1800	1667	1,7	32	1900	1743	670	630	3500	3054

<LOD	- Concentração abaixo do limite de deteção
-	- Valor não determinado
	- Concentração elemental determinada

Verifica-se que não foram obtidos resultados com XRFP para os elementos cádmio e crómio; para o elemento arsénio apenas se obtiveram duas concentrações e para o elemento mercúrio os resultados estimados

por XRFP continuam a ser sobrestimados conforme aconteceu com o equipamento X-200. Devido aos problemas na obtenção de resultados, é feita a análise de repetibilidade, reprodutibilidade e regressão linear apenas para os elementos, cobre, chumbo, níquel e zinco.

Para os dados de XRFP de chumbo, cobre, níquel e zinco foram calculados os parâmetros definidos pelo *Method 6200*, que também foram calculados para no capítulo 8.1 análise de amostras certificadas.

O tratamento de dados realizados encontra-se representado na Tabela 8.6, onde vem representado:

- A concentração mínima e máxima determinada em cada ensaio;
- O desvio-padrão para cada elemento no conjunto dos 5 ensaios realizados;
- O coeficiente de variação de cada elemento em cada ensaio por forma a verificar a repetibilidade dos dados;
- A média de cada elemento em cada amostra, sendo que a média foi realizada apenas nos casos em que foram quantificados pelo menos três vezes os elementos numa mesma amostra.
- O valor de laboratório, considerada como sendo a concentração “real” dos elementos numa amostra;
- A diferença percentual (Dif.Perc.) entre a média dos valores e o valor certificado, para verificar o desvio na quantificação elementar pelo aparelho de XRFP em relação ao valor real.

A análise regressiva efetuada de acordo com o *Method 6200*, foi realizada uma regressão linear pelo método dos mínimos quadrados, com determinação dos respetivos Coeficientes de Correlação ( $R^2$ ). As figuras realizadas para os quatro elementos considerados encontram-se representada na Figura 8.13.

Tabela 8.6. Concentrações elementares médias e principais parâmetros estatísticos

AMOSTRAS	PARÂMETROS	ELEMENTOS (mg/kg)				AMOSTRAS	PARÂMETROS	ELEMENTOS (mg/kg)			
		Cu	Ni	Pb	Zn			Cu	Ni	Pb	Zn
OA2_70_380	min	1637	587	6450	4161	OA38_0_100	min	1433	69	1487	30196
	max	1786	721	6929	4450		max	1689	85	1603	33541
	std	60	57	187	118		std	115	7	55	1401
	CV	4%	9%	3%	3%		CV	7%	9%	4%	5%
	média	1689	631	6740	4362		média	1553	75	1552	31073
	LAB	2000	540	9400	5100		LAB	1900	70	1800	33000
	Dif.Perc	-16%	17%	-28%	-14%		Dif.Perc	-18%	7%	-14%	-6%
OA8_100_300	min	1722	132	2118	3606	OA40_0_100	min	881	215	1895	1701
	max	2029	146	2339	3957		max	1217	283	2206	2109
	std	121	6	84	129		std	126	31	121	205
	CV	7%	4%	4%	3%		CV	12%	12%	6%	11%
	média	1823	140	2236	3747		média	1034	247	2060	1868
	LAB	1800	150	2400	3900		LAB	940	220	2200	1900
	Dif.Perc	1%	-7%	-7%	-4%		Dif.Perc	10%	12%	-6%	-2%
OA14_0_100	min	592	104	614	568	OA40_100_300	min	726	1099	1624	5975
	max	810	152	883	593		max	966	1579	2009	6711
	std	85	20	107	12		std	99	206	157	289
	CV	12%	16%	14%	2%		CV	12%	16%	9%	5%
	média	680	121	770	576		média	817	1324	1779	6356
	LAB	710	120	690	600		LAB	810	1200	2100	7000
	Dif.Perc	-4%	1%	12%	-4%		Dif.Perc	1%	10%	-15%	-9%
OA25_0_250	min	1109	175	1184	3642	OA45_0_200	min	1755	215	2809	3589
	max	1454	286	1316	4146		max	2233	302	2978	3835
	std	145	40	52	230		std	197	34	70	116
	CV	11%	18%	4%	6%		CV	10%	14%	2%	3%
	média	1304	220	1255	3901		média	1957	246	2908	3685
	LAB	1500	200	1400	4000		LAB	2000	240	3400	4300
	Dif.Perc	-13%	10%	-10%	-2%		Dif.Perc	-2%	2%	-14%	-14%
OA34_100_200	min	3789	700	7977	10762	OA46_0_100	min	1504	587	1636	2887
	max	4578	870	8200	11942		max	1833	690	1866	3256
	std	350	64	90	474		std	132	44	84	163
	CV	8%	8%	1%	4%		CV	8%	7%	5%	5%
	média	4171	764	8123	11373		média	1667	630	1743	3054
	LAB	3600	620	9300	10000		LAB	1800	670	1900	3500
	Dif.Perc	16%	23%	-13%	14%		Dif.Perc	-7%	-6%	-8%	-13%

	- Cv > (+/-) 20 %
	- Concentração média do XRFP
	- Concentração do LAB
	- Dif. Perc. > (+/-) 20%

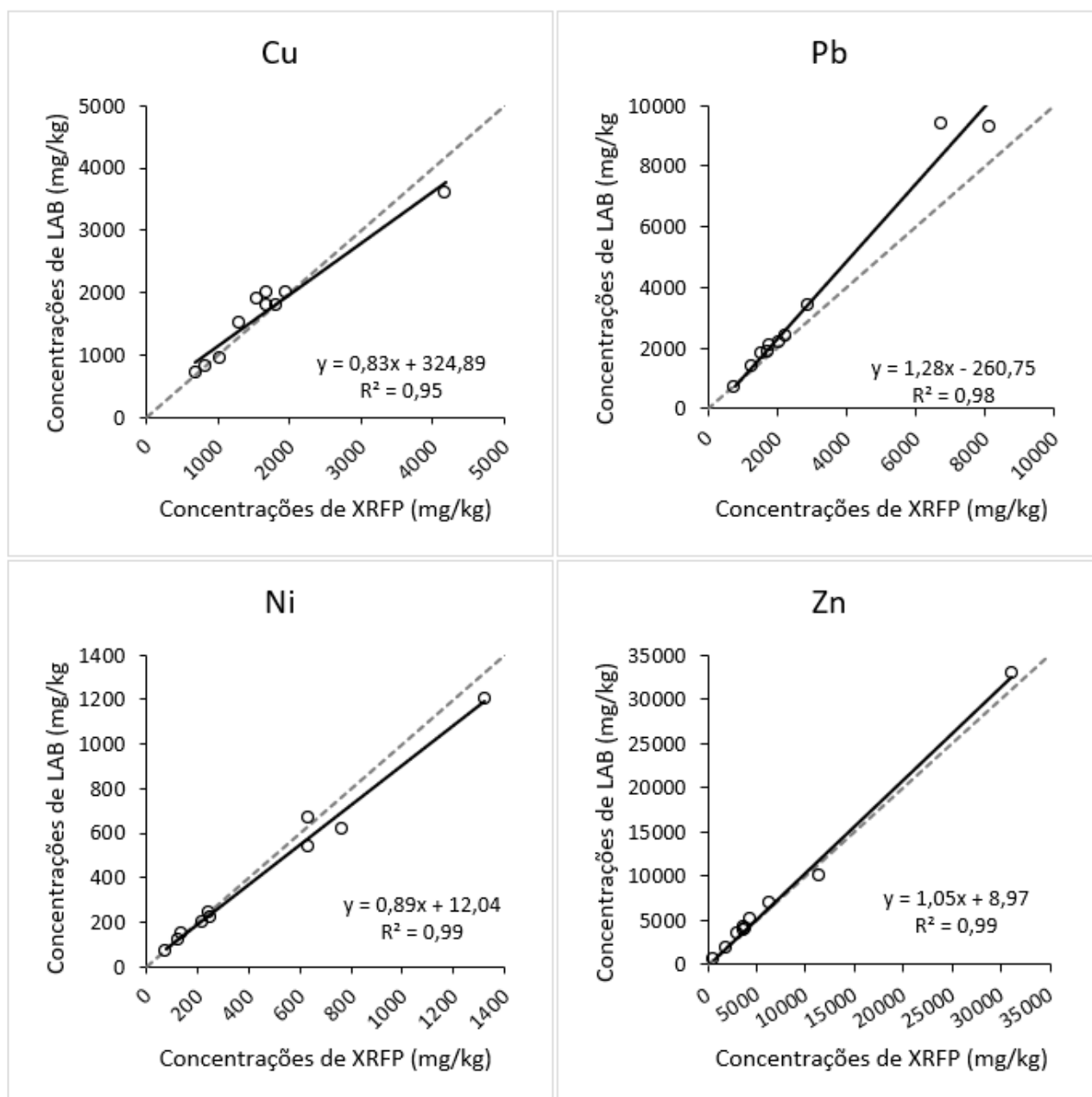


Figura 8.13. Representação gráfica da análise regressiva para o elemento cobre (Cu), chumbo (Pb), níquel (Ni) e zinco (Zn) e respetivos valores das equações da reta e valores de  $R^2$

Da observação da Tabela 8.6 e da Figura 8.13, é possível verificar que existe uma boa reprodutibilidade, repetibilidade e correlação entre os dados de XRFP e os dados de LAB, o que permite comprovar a eficiência do método analítico.

Verifica-se que todos os resultados obedecem ao critério de repetibilidade do Método 6200, coeficiente de variação =  $\pm 20\%$ . Em relação ao critério de reprodutibilidade, também se verifica que os elementos respeitam o critério definido no Método 6200, diferença percentual =  $\pm 20\%$  tirando dois casos particulares: chumbo na amostra OA2\_70\_300 (-28%) e Ni na amostra OA34\_100\_200 (23%). Apesar das exceções registadas, os dados podem ser considerados reprodutíveis e repetíveis por parte do analisador XRFP, tendo em conta que o método analítico se trata de um método expedito.

Relativamente à comparação dos dados de XRFP com os dados de laboratório, através da análise das retas de regressão e dos respetivos coeficientes de correlação ( $R^2$ ) considera-se que se obteve uma boa correlação entre os dados de XRFP e LAB. Para os quatro elementos considerados (Cu, Pb, Ni e Zn) obtiveram-

se valores de  $R^2$  acima de 0,95. De acordo com o Método 6200, são considerados bons resultados para XRFP, valores de  $R^2$  superiores a 0,70.

Para o arsénio e crómio o analisador X-200 não conseguiu quantificar estes elementos nas amostras analisadas. Os resultados abaixo do limite de deteção para estes elementos poderão estar relacionados com o analisador utilizado uma vez que os ensaios foram realizados com um equipamento de XRFP diferente do utilizado na análise das amostra para perigosidade da Obra A (capítulo 8.2) devido ao equipamento da empresa ter estado em manutenção.

## 9. Conclusões e sugestões para trabalho futuro

As várias metodologias utilizadas no presente estudo sustentam a teoria de que a técnica de análise de fluorescência de raios-X por analisador portátil permite a obtenção de resultados fiáveis para “metais pesados” em tempo real permitindo a avaliação da perigosidade de solos.

Da análise de perigosidade realizada, foram classificadas 23 amostras como perigosas pelos resultados obtidos em LAB e 30 amostras pelos resultados de XRFP. Numa primeira análise verificou-se que as características de perigosidade e substâncias que tornam o resíduo perigoso variavam significativamente entre os resultados de laboratório e os de XRFP, isto é, as substâncias tidas em conta para a avaliação de perigosidade não eram as mesmas. Apenas 10 das 31 amostras consideradas para análise de perigosidade tiveram mesmas características de perigosidade e mesmas substâncias consideradas para atribuição dessas características. No entanto se for apenas considerada a identificação das amostras como perigosas ou não perigosas, os resultados de XRFP permitiram identificar as mesmas amostras que o laboratório como perigosas.

A análise de repetibilidade e reprodutibilidade referente à análise das amostras certificadas BAM (capítulo 8.1) e amostras da fração fina da Obra A permitiu concluir que o analisador de XRFP utilizado apresenta uma boa repetibilidade e reprodutibilidade para os elementos níquel, cobre, chumbo e zinco. A análise de perigosidade efetuada para a Obra A teve como critério de perigosidade em todas as amostras a característica de perigosidade HP14, que para os oito elementos em análise neste caso de estudo é avaliada pelo método da soma das substâncias de chumbo, cobre e zinco, o que demonstra que o analisador portátil poderá ser uma ferramenta auxiliar de diagnóstico bastante útil para avaliação em tempo real de resíduos perigosos.

A análise comparativa das concentrações elementares pelos métodos de laboratório e XRFP permitiram também avaliar o desempenho do analisador quanto a capacidade de identificar amostras acima dos valores de referência, e assim verificar a contaminação presente no solo pelos oito “metais pesados” considerados. Os resultados obtidos demonstraram que o analisador portátil não permite obter resultados precisos para os elementos arsénio, cádmio e mercúrio, devido à baixa resolução do detetor de raios-X do equipamento e devido ao valor de referência ser muito baixo para estes elementos. Os resultados mais precisos e próximos entre laboratório e XRFP para identificação de contaminação foram obtidos para os elementos cobre, crómio, níquel, chumbo e zinco.

O analisador portátil X-200 utilizado para a avaliação de perigosidade de solos tem resolução suficiente para quantificar com precisão as concentrações dos “metais” considerados no caso de estudo (exceto mercúrio) que estejam em concentrações que tornem o solo potencialmente perigoso (1.000 mg/kg), no entanto a caracterização de solos considera mais componentes para além dos “metais pesados”, como TPHs, COVs, PAHs que não permitem ser detetados pela técnica de XRFP, pelo que a utilização deste tipo de equipamento está condicionada a locais contaminados por “metais”.

A utilização desta técnica poderá ser útil como ferramenta auxiliar de diagnóstico em locais em que já se suspeita ou já se sabe que estão contaminados por “metais pesados”, permitindo assim utilizar a tecnologia de XRFP para delimitação de áreas contaminadas em fases de estudo detalhado, acompanhamento da remoção de solos em fases de implementação, entre outros. Salienta-se o facto de que a utilização desta técnica deverá ser sempre acompanhada de análises em laboratório para confirmação dos resultados obtidos conforme o grau de contaminação do local em análise.

Poderá considerar-se para futuras análises com o equipamento X-200: a realização de um maior número de ensaios por amostras e com menor tempo de análise por *Beam* (cerca de 20 segundos); utilizar apenas para o *Beam2* pois é a gama de energia onde se encontram os elementos que forneceram melhores resultados (cobre, chumbo, níquel e zinco); a realização de processo de homogeneização de amostras com recurso a um

quarteador; e efetuar as medições com analisador de XRFP sobre as mesmas amostras que serão enviadas para laboratório (tendo em conta a granulometria das amostras).

Por forma a tornar a análise de perigosidade efetivamente em tempo real seria interessante criar tabelas com valores críticos para as concentrações elementares dos “metais pesados” semelhantes às tabelas de valores de referência por forma a avaliar diretamente em campo se o solo é perigoso por contaminação de “metais pesados”. Outro trabalho interessante a realizar seria a comparação entre vários planos de amostragem e análise com XRFP de modo estabelecer um procedimento de amostragem e análise ideal tendo em conta o tempo de preparação, o tempo de análise e condicionantes a nível de equipamento disponível em campo para preparação de amostras.

## Bibliografia

- Amptek. (2019). *What is XRF?*. Consultado a 6 de fevereiro de 2020, disponível em: Amptek - <https://www.amptek.com/resources/xrf>
- APA. (2017). *Guia de Classificação de Resíduos*. Consultado a 6 de fevereiro de 2020, disponível em [https://apambiente.pt/\\_zdata/Politicar/Residuos/Classificacao/Manual%20de%20Classificacao%20de%20resduos\\_20170316.pdf](https://apambiente.pt/_zdata/Politicar/Residuos/Classificacao/Manual%20de%20Classificacao%20de%20resduos_20170316.pdf).
- APA. (2019a). *Solos Contaminados - Guia Técnico - Plano de Amostragem e Plano de Monitorização do Solo*. Consultado a 6 de fevereiro, disponível em: Guias Técnicos AAPA - <https://apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=1479&sub2ref=1535>
- APA. (2019b). *Solos Contaminados - Guia Técnico - Valores de Referência para o Solo*. Consultado a 6 de fevereiro, disponível em: Guias Técnicos AAPA - <https://apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=1479&sub2ref=1535>
- APA. (2019c). *Solos Contaminados - Guia Técnico - Análise de Risco e Critérios de Aceitabilidade do Risco*. Consultado a 6 de fevereiro, disponível em: Guias Técnicos AAPA - <https://apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=1479&sub2ref=1535>
- APA. (2019d). *Procedimentos a adotar no âmbito de operações urbanísticas em áreas potencialmente contaminadas no Município de Lisboa*. Consultado a 6 de fevereiro de 2020, disponível em: Agência Portuguesa do Ambiente - [https://apambiente.pt/\\_zdata/Politicar/Solos/AnexoIII\\_Fluxograma\\_v2019.pdf](https://apambiente.pt/_zdata/Politicar/Solos/AnexoIII_Fluxograma_v2019.pdf)
- APA. (2020a). *Passivos ambientais industriais*. Consultado a 6 de fevereiro de 2020, disponível em: Agência Portuguesa do Ambiente - <https://apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=1479&sub2ref=1480>
- APA. (2020b). *Solo*. Consultado a 6 de fevereiro de 2020, disponível em: Agência Portuguesa do Ambiente - <https://apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=1479>
- Associação Portuguesa de Empresas Petrolíferas. (2016). *Guia Setorial para a Proteção e Remediação de Solos e Águas Subterrâneas no Setor Petrolífero*. Apetro.
- Blaber, M., & Shrestha, B. (2020). *Metals, Nonmetals, and Metalloids*. Consultado a 6 de fevereiro de 2020, disponível em: Chemistry Libre Texts - [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General\\_Chemistry/Map%3A\\_Chemistry\\_-\\_The\\_Central\\_Science\\_\(Brown\\_et\\_al.\)/07.\\_Periodic\\_Properties\\_of\\_the\\_Elements/7.6%3A\\_Metals%2C\\_Nonmetals%2C\\_and\\_Metalloids](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_Chemistry_-_The_Central_Science_(Brown_et_al.)/07._Periodic_Properties_of_the_Elements/7.6%3A_Metals%2C_Nonmetals%2C_and_Metalloids)
- Blatt, H. (1997). *Our Geological Environment*. 1ª Edição, Prentice Hall. California, USA.
- Brouwer, P. (2010). *Theory of XRF - Getting Acquainted with the Principles*. PANanalytical. Netherlands.
- Carvalho, C. C. A. F. V. (2014). *Amostragem de Resíduos - Casos de Estudos*. Tese de Mestrado. Instituto Superior Técnico, Lisboa. 99 pp.
- CLU-IN. (2008). *XRF Web Seminar*. Consultado a 6 de fevereiro de 2020, disponível em: CLU-IN - [https://clu-in.org/conf/tio/xrf\\_081108/prez/XRF\\_3.2pdf.pdf](https://clu-in.org/conf/tio/xrf_081108/prez/XRF_3.2pdf.pdf)
- CLU-IN. (2018). *X-Ray Fluorescence*. Consultado a 6 de fevereiro de 2020, disponível em: Clean-Up Information: <https://clu-in.org/characterization/technologies/xrf.cfm>
- Costa, C. (2006). *Solos e Águas Contaminados - Capítulo 8*. Consultado a 6 de fevereiro de 2020, disponível em: [http://www2.dec.fct.unl.pt/seccoes/S\\_Geotecnia/Fundamentos\\_Geotecnia/solos\\_contaminados.pdf](http://www2.dec.fct.unl.pt/seccoes/S_Geotecnia/Fundamentos_Geotecnia/solos_contaminados.pdf)
- Comission of the European Communities. (2006). *DIRECTIVE OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL establishing a framework for the protection of soil and amending Directive 2004/35/EC*. Bruxelas.

- Decreto-Lei n.º 236/98. *Diário da República n.º 176/1998, Série I-A de 1998-08-01*. Ministério do Ambiente, Lisboa.
- Diretiva 2004/35/CE. *Jornal Oficial da União Europeia n.º L 143 de 30/04/2004 p. 0056 - 0075*. Parlamento Europeu e Conselho da União Europeia, Bruxelas.
- Diretiva 2004/42/CE. *Jornal Oficial da União Europeia n.º L 143 de 30/04/2004 p. 0087 - 0096*. Parlamento Europeu e Conselho da União Europeia, Bruxelas.
- Diretiva 2008/98/CE. *Jornal Oficial da União Europeia n.º L 312/3 de 22.11.2008, p. 3*. Parlamento Europeu e Conselho da União Europeia, Bruxelas.
- Decreto-Lei n.º 178/2006. *Diário da República n.º 171/2006, Série I de 2006-09-05*. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, Lisboa.
- Decreto-Lei n.º 226-A/2007. *Diário da República n.º 105/2007, 2º Suplemento, Série I de 2007-05-31*. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, Lisboa.
- Decreto-Lei n.º 147/2008. *Diário da República n.º 145/2008, Série I de 2008-07-29*. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, Lisboa.
- Decreto-Lei n.º 102/2010. *Diário da República n.º 186/2010, Série I de 2010-09-23*. Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território, Lisboa.
- Decreto-Lei n.º 127/2013. *Diário da República n.º 167/2013, Série I de 2013-08-30*. Ministério da Agricultura, do Mar, do Ambiente e do Ordenamento do Território, Lisboa.
- Decreto-Lei n.º 151-B/2013. *Diário da República n.º 211/2013, 2º Suplemento, Série I de 2013-10-31*. Ministério da Agricultura, do Mar, do Ambiente e do Ordenamento do Território, Lisboa.
- Duarte, A., Cachada, A. & Rocha-Santos, T. (2018). *Soil Pollution - From Monitoring to Remediation*. 1ª Edição, Elsevier. United Kingdom.
- ECHA. (2019). *European Chemicals Agency*. Consultado a 6 de fevereiro de 2020, disponível em: Base de Dados Inventário de Classificação e Rotulagem (C&L) - <https://echa.europa.eu/pt/information-on-chemicals/cl-inventory-database>
- EEA - European Environment Agency. (2014). *Soil contamination widespread in Europe*. Consultado a 6 de fevereiro de 2020, disponível em: EEA - <https://www.eea.europa.eu/highlights/soil-contamination-widespread-in-europe>
- EPA. (2007). *Method 6200 - Field Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry for the determination of elemental concentrations in Soil and Sediment*. USA: USEPA.
- EPA. (2017a). *Nutrient Pollution*. Consultado a 6 de fevereiro de 2020, disponível em: United States Environmental Protection Agency - <https://www.epa.gov/nutrientpollution>
- EPA. (2017b). *Radionuclides*. Consultado a 6 de fevereiro de 2020, disponível em: United States Environmental Protection Agency - <https://www.epa.gov/radiation/radionuclides>
- EPA. (2017c). *Volatile Organic Compounds Impacts on Indoor Air Quality*. Consultado a 6 de fevereiro de 2020, disponível em: United States Environmental Protection Agency - <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/volatile-organic-compounds-impact-indoor-air-quality>
- EPA. (2019). *Learn about Polychlorinated Biphenyls (PCBs)*. Consultado a 6 de fevereiro de 2020, disponível em: United States Environmental Protection Agency - <https://www.epa.gov/pcbs/learn-about-polychlorinated-biphenyls-pcbs>
- EPA. (2020a). *Pesticides*. Consultado a 6 de fevereiro de 2020, disponível em: United States Environmental Protection Agency - <https://www.epa.gov/ingredients-used-pesticide-products/basic-information-about-pesticide-ingredients>
- EPA. (2020b). *Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I Human Health Evaluation Manual*. USA: USEPA. Washington, USA.
- Eugénio, N., McLaughlin, M., & Pennock, D. (2018). *Soil Pollution a Hidden Reality*. FAO. Roma.

- Fent, K. (2004). Ecotoxicological effects at contaminated sites. *Elsevier, Toxicology*. **205**: 223-240.
- Fernandes, M. (2012). *Mecânica dos solos*. 3ª Edição, FEUP. Porto.
- FRTR. (1997). *Halogenated Volatile Organic Compounds*. Consultado a 6 de fevereiro de 2020, disponível em: FRTR - [https://frtr.gov/matrix2/section2/2\\_4.html](https://frtr.gov/matrix2/section2/2_4.html)
- FRTR. (1997). *Properties and behaviour of Nonhalogenated VOCs*. Consultado a 6 de fevereiro de 2020, disponível em: FRTR - [https://frtr.gov/matrix2/section2/2\\_3.html](https://frtr.gov/matrix2/section2/2_3.html)
- Guarçoni, A., & Nogueira da Costa, A. (2015). Influência de Propriedades e Características Químicas dos Solos na Disponibilidade de Metais Pesados. *Valores Orientadores de Qualidade de Solos no Espírito Santo*, Edição 1, Capítulo 3: 55-70.
- International Organization for Standardization. (2015). *ISO 11074: Soil quality - Vocabulary*. Geneva, Switzerland.
- Jorge, C. R. R. (2001). *Contaminação/Descontaminação de Solos com Gasolina - Influência das Características do solo*. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto. 361 pp.
- Loynachan, T., Brown, K., Cooper, T. & Milford, M. (1999). *Sustaining our Soils and Society*. 1ª Edição, American Geological Institute, USA.
- Malvern PANanalytical. (2019). *Fluorescência de raios X por dispersão em comprimento de onda (WDXRF)*. Consultado a 6 de fevereiro de 2020, disponível em: Malvern Panalytical - <https://www.malvernpanalytical.com/br/products/technology/x-ray-fluorescence/wavelength-dispersive-x-ray-fluorescence>
- Mirsal, I. (2004). *Soil Pollution - Origin, Monitoring & Remediation*. 1ª Edição, Springer. Germany.
- Nortcliff, S., Hulpke, H., Bannick, C., Terytze, K., Knoop, G., Bredemeier & Schulte-Bisping, H. (2012). *Soil, Definition, Function, and Utilization of Soil*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Vol. **33**: 399-419. Weinheim.
- Ontario Ministry of the Environment (OME). (2011a). *Rationale for the Development of Soil and Ground Water Standards for Use at Contaminated Sites in Ontario*. Ontario, Canada: Standards Development Branch Ontario Ministry of the Environment.
- Ontario Ministry of the Environment (OME). (2011b). *Soil, Groundwater and Sediment Standards for Use Under Part XV.1 of the Environmental Protection Act*. Consultado a 6 de fevereiro, disponível em: <https://www.ontario.ca/page/soil-ground-water-and-sediment-standards-use-under-part-xv1-environmental-protection-act>
- Panagos, P., Liedekerke, M., Yigini, Y. & Montanarella, L. (2013). Contaminated Sites in Europe: Review of the Current Situation Based on Data Collected through a European Network. *Journal of Environmental Network*. **2013**: pp 11.
- Parlamento Europeu e do Conselho. (16 de Dezembro de 2008). Regulamento (CE) nº 1272/2008 . *do Parlamento Europeu e do Conselho* .
- Pereira, M. (2004). Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD), dibenzofurans (PCDF) and polychlorinated biphenyls (PCB): main sources, environmental behaviour and risk to man and biota. *Quim. Nova* vol. **27** n°6, 934-943.
- Portal Action. (2018). *Validação de Metodologia Analítica*. Consultado a 6 de fevereiro, disponível em: <http://www.portalaction.com.br/validacao-de-metodologia-analitica>
- PRoSolos. (2015). Consultado a 6 de fevereiro de 2020, disponível em: Participa - <https://participa.pt/pt/consulta/prosolos-5415>
- Ramsey, C., & Hewitt, A. (2005). A Methodology for Assessing Sample Representativeness. *Environmental Forensics*, **6**: 71-75.

- Regulamento (CE) n°1272/2008 do Parlamento Europeu e do Conselho de 16 de dezembro de 2008 relativo à classificação, rotulagem e embalagem de substâncias e misturas, que altera e revoga as Diretivas 67/548/CEE e 1999/45/CE, e altera o Regulamento (CE) n° 1907/2006.
- Ribeiro, L., & Raínho, P. (20 de junho de 2019). Há empresas de construção a mexer ilegalmente em solos contaminados. *Visão*, 56-61.
- Ribeiro, M. A. C. (2013). *Contaminação do Solo por Metais Pesados*. Tese de Mestrado. Faculdade de Engenharia da Universidade Lusófona de Humanidades e Tecnologias, Lisboa. 214 pp.
- Robinson, P. (2013). *Understanding Soil TPH Results*. Consultado a 6 de fevereiro de 2020, disponível em: <https://www.wasteminz.org.nz/wp-content/uploads/UNDERSTANDING-SOIL-TPH-RESULTS.pdf>
- Roque, M., & Jorge, C. (2008). *Implementação da Metodologia de Análise de solos e de Resíduos Mineiros com Analisador Portátil de Fluorescência de Raios-X*. Lisboa: Laboratório Nacional de Engenharia Civil.
- SciAps. (2018). *How XRF Works – X-Ray Fluorescence Spectroscopy*. Retrieved from SciAps: <https://www.sciaps.com/xrf-handheld-x-ray-analyzers/>
- Steffan, J., Brevik, E., Burgess, L., & Cerdá, A. (2018). The effect of soil on human health: An overview. *European Journal of Soil Science*. **69**: 159-171.
- ThermoFisher. (2019). *Laboratory-based XRF vs. Handheld XRF: What's the Difference?* Consultado a 6 de fevereiro de 2020, disponível em: Thermo Fisher Scientific - <https://www.thermofisher.com/blog/metals/laboratory-based-xrf-vs-handheld-xrf-whats-the-difference/>
- US Department of Health and Human Services. (1999). *Toxicological Profile for Total Petroleum Hydrocarbons (TPH)*. USA: Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Georgia, USA.
- Vilão, R. (2017). *Minimizar a Contaminação do Solo*. APA, RP. Oeiras: Sociedade Portuguesa da Ciência do Solo.
- Washington State Department of Ecology. (2010). Hazards of Dioxins. *Hazardous Wastes & Toxics Reduction Program*. Publicação n° 01-04-010.
- Young, K., Evans, C., Hodges, K., Bleacher, J. & Graff, T. (2016). A review of the handheld X-ray fluorescence spectrometer as a tool for field geologic investigations on Earth and planetary surface exploration. *Applied Geochemistry*, **72**: 77-87.

## **ANEXOS**

## Anexo I - Determinação do fator de conversão dos elementos nas respectivas substâncias

De maneira a determinar o fator de conversão de cada elemento foi aplicada a seguinte fórmula:

$$\frac{M (\text{composto químico})}{n \times M (\text{elemento químico})} = \text{fator de conversão}$$

Em que:

$n$  – quantidade estequiométrica do elemento químico no composto;

$M$  (elemento químico) – massa molar do elemento químico;

$M$  (composto químico) – massa molar do composto químico;

Para os elementos em que não se consideram substância, utiliza-se a concentração elementar o que se traduz num fator de conversão igual a 1.

arsénio → trióxido de arsénio

$M$  (As) = 74,92159 g/mol –  $M$  (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 197,841 g/mol – fator de conversão = 1,32

cádmio → óxido de cádmio

$M$  (Cd) = 112,41 g/mol –  $M$  (CdO) = 128,41 g/mol – fator de conversão = 1,14

crómio → óxido de crómio (VI)

$M$  (Cr) = 51,996 g/mol –  $M$  (CrO<sub>3</sub>) = 99,994 g/mol – fator de conversão = 1,92

cobre → óxido de cobre

$M$  (Cu) = 63,55 g/mol –  $M$  (CuO) = 79,55 g/mol – fator de conversão = 1,25

chumbo → compostos de chumbo

$M$  (Pb) = 207, 0 g/mol – fator de conversão = 1

mercúrio → compostos inorgânicos de mercúrio

$M$  (Hg) = 200,59 g/mol –  $M$  (HgO) = 216,59 g/mol – fator de conversão = 1,08

níquel → dióxido de níquel

$M$  (Ni) = 58,6934 g/mol –  $M$  (NiO<sub>2</sub>) = 90,6934 g/mol – fator de conversão = 1,55

zinco → óxido de zinco

$M$  (Zn) = 65,38 g/mol –  $M$  (ZnO) = 81,38 g/mol – fator de conversão = 1,25

Anexo II - Resultados dos ensaios com XRFP nas amostras certificadas BAM (unidades mg/kg)

Amostra	Ensaio	As	As +/-	Cd	Cd +/-	Cr	Cr +/-	Cu	Cu +/-	Hg	Hg +/-	Ni	Ni +/-	Pb	Pb +/-	Zn	Zn +/-
<b>BAM-U110</b>	1	16,0	9,7	3,4	3,2	236,9	13,4	208,5	18,7	110,7	13,6	69,2	19,9	173,0	12,0	844,7	36,5
	2	13,0	9,2	5,1	3,1	234,9	13,4	207,9	17,8	107,9	12,8	76,5	19,3	174,9	11,5	838,0	34,6
	3	14,0	9,2	5,9	3,2	244,5	13,5	215,0	18,1	103,7	12,6	81,4	19,6	175,5	11,6	813,1	33,9
	4	9,6	9,5	4,1	3,2	232,9	13,3	206,0	18,1	106,1	12,9	96,6	20,8	184,2	12,1	840,3	35,3
	5	<LOD	9,4	<LOD	3,4	240,3	13,5	200,6	18,1	116,3	13,5	87,4	20,6	180,3	12,1	848,3	36,0
	6	<LOD	9,2	<LOD	3,4	236,4	13,4	214,0	18,1	109,1	12,8	76,0	19,3	179,5	11,7	823,7	34,2
	7	<LOD	9,3	3,8	3,4	239,1	13,4	212,4	18,1	114,6	13,1	69,7	19,1	183,5	11,9	831,7	34,6
	8	13,6	9,7	4,3	3,4	238,9	13,5	204,0	18,3	107,2	13,2	79,6	20,2	182,9	12,2	852,1	36,2
	9	<LOD	9,5	3,8	3,3	245,4	13,5	250,0	19,7	108,9	12,9	67,9	19,0	190,1	12,2	863,5	35,6
	10	9,8	9,2	6,9	3,4	251,6	13,5	255,4	19,6	111,6	12,8	70,6	18,9	179,1	11,7	854,9	34,9
	11	<LOD	10,6	4,1	3,6	242,0	14,3	237,8	21,3	103,2	14,0	76,0	21,6	190,9	13,5	887,7	40,2
	12	<LOD	10,3	5,0	3,5	230,7	14,0	256,9	21,8	109,0	14,1	58,6	20,2	187,0	13,2	883,3	39,6
	13	17,3	10,3	5,3	3,6	243,2	14,4	250,8	21,4	98,4	13,6	75,1	21,1	180,6	12,9	877,0	39,1
	14	11,9	9,0	<LOD	3,2	241,0	12,7	260,6	19,1	111,3	12,4	82,6	18,9	185,4	11,4	878,9	34,3
	15	11,7	9,4	3,7	3,2	235,4	12,6	252,6	19,5	107,4	12,7	84,0	19,6	190,6	12,0	901,9	36,2
	16	10,5	8,9	5,5	3,1	233,9	12,6	254,1	18,7	105,2	12,0	78,1	18,4	186,9	11,4	874,0	33,8
	17	14,4	9,5	5,6	3,4	242,9	13,6	242,1	19,6	104,5	12,8	79,7	19,9	180,5	12,0	856,3	35,8
	18	11,1	9,3	3,9	3,2	236,4	12,9	239,7	18,9	108,3	12,6	87,7	19,7	186,7	11,9	873,7	35,2
	19	11,1	9,4	4,2	3,2	238,7	13,2	237,5	19,0	110,1	13,0	71,7	20,2	184,7	12,6	865,3	37,4
	20	12,5	9,3	<LOD	3,3	243,1	13,5	235,1	19,0	106,3	12,8	75,6	19,4	178,2	11,7	849,8	35,1
V.Ref.		15,8	± 1,4	7,3	± 0,6	230	± 13	263	± 12	51,5	± 4,1	101	± 5	197	± 14	1000	± 50

Amostra	Ensaio	As	As +/-	Cd	Cd +/-	Cr	Cr +/-	Cu	Cu +/-	Hg	Hg +/-	Ni	Ni +/-	Pb	Pb +/-	Zn	Zn +/-
<b>BAM-U112a</b>	1	<LOD	8,9	<LOD	2,9	94,0	8,2	64,8	10,2	34,1	8,1	<LOD	12,5	192,0	11,5	169,2	12,4
	2	<LOD	8,7	<LOD	2,9	89,2	8,1	64,4	10,0	34,2	7,9	<LOD	12,7	195,1	11,4	158,6	11,8
	3	<LOD	9,1	<LOD	3,0	91,9	8,1	66,7	10,4	36,4	8,4	<LOD	12,9	195,4	11,7	167,8	12,5
	4	<LOD	8,8	<LOD	2,9	91,5	8,1	62,1	9,9	35,5	8,1	<LOD	12,5	197,4	11,5	166,6	12,2
	5	<LOD	8,8	4,3	2,9	90,5	8,2	63,8	10,2	33,8	8,1	<LOD	12,6	193,2	11,6	166,2	12,4
	6	<LOD	8,9	<LOD	2,9	90,3	8,1	73,4	10,6	36,1	8,2	<LOD	12,4	197,8	11,6	166,0	12,2
	7	<LOD	8,8	<LOD	2,9	89,2	8,1	66,0	10,2	34,4	8,1	<LOD	12,4	195,4	11,5	163,3	12,1
	8	<LOD	8,9	<LOD	3,0	93,5	8,2	64,4	10,3	37,0	8,3	<LOD	12,7	192,3	11,6	169,6	12,5
	9	<LOD	9,0	<LOD	3,0	91,9	8,2	69,3	10,7	35,4	8,4	<LOD	13,3	187,7	11,7	171,4	12,9
	10	<LOD	8,7	<LOD	2,9	92,1	8,2	69,6	10,4	35,7	8,1	<LOD	13,1	193,4	11,5	165,1	12,2
	11	<LOD	8,9	<LOD	3,0	88,9	8,1	77,0	10,9	38,1	8,4	<LOD	12,9	190,9	11,5	174,0	12,7
	12	<LOD	8,7	<LOD	3,0	89,1	8,0	70,2	10,5	34,2	8,1	<LOD	12,8	185,5	11,2	162,0	12,1
	13	<LOD	8,9	<LOD	3,0	93,5	8,2	74,9	11,0	34,0	8,2	<LOD	12,5	186,0	11,5	170,2	12,7
	14	<LOD	8,9	<LOD	3,0	94,5	8,3	70,8	10,6	31,0	8,0	<LOD	12,8	189,2	11,4	173,2	12,6
	15	<LOD	9,0	<LOD	3,0	99,4	8,4	68,4	10,7	31,7	8,2	<LOD	13,0	188,4	11,7	163,2	12,6
	16	<LOD	8,9	<LOD	2,9	91,7	8,1	65,3	10,2	34,9	8,2	<LOD	12,7	194,1	11,5	165,2	12,3
	17	<LOD	8,9	<LOD	3,0	91,6	8,2	66,6	10,4	35,6	8,3	<LOD	12,8	191,8	11,6	168,1	12,5
	18	<LOD	8,9	<LOD	3,0	95,8	8,3	66,1	10,2	32,2	8,1	<LOD	12,9	187,9	11,6	168,9	12,6
	19	<LOD	8,8	<LOD	2,9	90,8	8,1	66,4	10,2	35,1	8,1	<LOD	12,5	196,1	11,6	166,3	12,3
	20	<LOD	8,8	<LOD	2,9	92,6	8,2	67,7	10,3	34,8	8,1	<LOD	12,5	195,5	11,6	165,2	12,2
V.Ref.		10,3	± 0,5	4,12	± 0,15	80,1	± 2,5	75,5	± 3,1	16,3	± 1,0	10,1	± 0,5	198	± 8	198,0	± 6

Amostra	Ensaio	As	As +/-	Cd	Cd +/-	Cr	Cr +/-	Cu	Cu +/-	Hg	Hg +/-	Ni	Ni +/-	Pb	Pb +/-	Zn	Zn +/-
<b>BAM-U115</b>	1	19,1	9,4	<LOD	2,9	134,6	10,4	144,5	15,4	22,3	8,3	<LOD	15,6	169,1	11,6	295,2	18,3
	2	18,0	9,0	4,1	2,9	134,5	10,5	143,9	14,8	22,6	8,0	<LOD	15,1	168,3	11,2	292,1	17,6
	3	21,6	8,9	3,1	3,0	129,5	10,2	143,5	14,7	22,8	8,0	<LOD	14,5	159,8	10,8	289,3	17,4
	4	13,3	9,4	<LOD	2,9	139,5	10,6	146,4	15,3	23,8	8,2	<LOD	15,0	177,6	11,8	284,9	17,7
	5	16,1	9,3	3,0	2,9	135,9	10,5	138,9	14,9	25,9	8,3	<LOD	15,7	171,8	11,5	290,6	17,8
	6	18,8	9,2	<LOD	2,9	126,5	10,2	141,5	14,8	23,0	8,0	<LOD	15,3	171,1	11,3	293,4	17,7
	7	21,8	9,3	<LOD	3,0	120,0	10,1	137,9	14,9	16,7	7,8	<LOD	15,4	165,5	11,4	290,9	18,0
	8	24,7	9,3	<LOD	2,9	120,3	10,0	148,0	15,2	19,3	8,0	<LOD	15,4	168,1	11,3	296,0	17,9
	9	19,5	9,1	3,8	2,9	132,8	10,3	140,4	14,8	21,9	8,0	<LOD	15,2	167,1	11,2	297,9	17,9
	10	23,6	9,7	<LOD	3,0	123,5	10,2	143,4	15,5	17,2	8,1	<LOD	16,3	171,1	11,8	289,7	18,3
	11	21,5	9,5	<LOD	2,9	123,4	10,0	141,4	15,2	20,7	8,2	<LOD	16,1	169,8	11,6	296,8	18,3
	12	21,7	9,4	3,4	3,0	119,1	10,0	139,8	15,1	21,9	8,2	<LOD	15,5	167,4	11,5	287,5	17,9
	13	23,6	9,6	<LOD	3,1	129,1	10,3	141,0	15,2	14,7	7,9	17,8	16,3	170,8	11,7	299,3	18,5
	14	25,5	9,5	3,2	3,0	131,4	10,4	137,3	15,0	16,7	8,0	<LOD	15,4	169,6	11,6	301,1	18,4
	15	20,4	9,4	<LOD	2,9	128,8	10,2	134,9	14,6	22,7	8,2	17,8	15,9	175,4	11,6	303,7	18,2
	16	16,1	9,1	3,6	2,9	134,5	10,4	144,6	15,0	23,1	8,1	<LOD	14,9	168,5	11,3	288,7	17,6
	17	18,9	9,5	<LOD	3,0	126,7	10,2	142,3	15,3	19,2	8,1	17,8	16,0	169,9	11,6	297,1	18,4
	18	21,8	9,2	3,0	2,9	127,9	10,3	140,4	15,1	20,4	8,1	<LOD	15,6	173,5	11,5	289,6	17,8
	19	21,9	9,3	<LOD	3,0	127,1	10,2	139,5	15,0	20,5	8,1	<LOD	15,1	169,0	11,3	294,5	17,8
	20	18,3	9,3	<LOD	2,9	133,7	10,4	137,9	14,9	18,1	8,0	<LOD	15,6	165,1	11,5	289,0	17,7
V.Ref.		27,7	± 0,9	4,5	± 0,17	96,9	± 2,7	167,0	± 5	4,00	± 0,17	29,3	± 1,1	164,0	± 6	342	± 9

Legenda:

V.Ref. - Valor de referência conforme apresentado no certificado

<LOD - Concentração abaixo do limite de detecção do analisador portátil

### Anexo III - Resultados analíticos laboratoriais (unidades em mg/kg)

Amostra	Matéria Seca (%)	Elementos (mg/kg)							
		arsénio	cádmio	crómio	cobre	mercúrio	chumbo	níquel	zinco
OA1_0_100	89,9	3,8	<0,2	79	23	0,07	19	68	83
OA1_300_350	86,3	4,7	<0,2	110	24	0,21	12	78	61
OA2_0_70	91,5	31	5,1	66	210	0,51	660	58	2200
OA2_70_200	92,2	95	13	270	950	1,8	9300	410	5100
OA2_200_380	84,2	51	1,7	210	1500	0,13	4500	240	2300
OA3_0_100	91,3	7,8	0,56	32	94	0,61	130	32	280
OA3_100_150	90,6	3,8	<0,2	71	24	0,21	19	61	62
OA4_0_200	84	4,7	<0,2	97	35	0,07	17	93	61
OA4_200_350	85,1	3,2	<0,2	150	34	0,15	15	120	70
OA5_0_100	91,3	6,7	<0,2	24	9,6	0,05	36	16	53
OA5_100_300	90,2	7,3	<0,2	25	11	0,1	38	17	61
OA5_300_350	91	7,1	<0,2	37	55	1,5	140	31	140
OA6_0_150	94	6,8	2,2	26	210	0,31	2200	23	380
OA6_150_350	88,5	2,2	<0,2	40	17	0,06	59	30	61
OA7_0_100	93,2	4,1	0,47	67	170	0,87	450	71	330
OA7_100_400	89,9	2,4	<0,2	49	16	0,13	42	39	43
OA8_0_100	92,7	21	2,6	170	510	1,4	1400	210	1100
OA8_100_300	91	29	8,1	110	1200	0,56	1100	120	2000
OA8_300_400	93,8	2,7	<0,2	31	11	0,12	23	13	37
OA9_0_50	92,9	14	5,7	78	660	0,37	570	55	1100
OA9_50_300	95,9	1,6	<0,2	14	8,8	0,06	16	11	26
OA10_0_100	91,3	11	0,61	55	180	0,64	560	40	520
OA10_100_400	93,1	3	<0,2	49	24	0,13	70	37	93
OA11_0_100	91,9	24	0,6	58	180	0,22	570	91	570
OA11_100_180	90,3	13	<0,2	34	8,6	<0,05	15	18	37
OA11_180_400	89,3	5,3	<0,2	17	25	0,05	31	27	54
OA12_0_100	93	2,8	<0,2	43	27	0,27	32	41	45
OA12_100_300	92,9	1	<0,2	21	5,8	<0,05	<10	15	14
OA13_0_250	91,5	12	0,24	23	15	0,07	36	14	68
OA13_250_350	88,5	6,9	<0,2	17	4,3	<0,05	<10	11	25
OA14_0_100	94,2	8,5	0,47	28	350	1,2	910	53	260
OA14_100_200	92,7	14	0,5	120	140	0,38	140	110	440
OA14_200_350	91	13	0,6	150	510	1,1	730	120	410
OA15_100_200	81,2	9,4	0,6	18	55	0,11	2500	19	650
OA15_200_350	90,3	4,9	0,22	25	36	0,08	160	20	170
OA16_0_150	87,2	4,7	0,37	150	65	0,31	220	87	230
OA16_150_200	95,8	2,2	<0,2	23	23	0,06	220	22	84
OA17_0_100	94,6	4,3	0,23	14	16	0,18	27	11	97
OA18_0_100	91	24	1,1	45	490	0,39	930	90	780
OA18_100_200	91,4	3,5	0,24	16	75	0,11	140	16	200
OA18_200_400	57,3	<1	<0,2	4,3	19	<0,05	18	5,8	17
OA19_0_200	91,4	15	0,93	67	430	0,49	560	43	1300
OA19_200_300	84,6	7,3	<0,2	23	39	1,3	280	17	98
OA19_300_500	84,6	8,5	0,2	25	44	0,69	230	20	120
OA20_0_100	96	2,2	<0,2	15	8,4	<0,05	93	12	37
OA20_100_200	95,1	2,2	<0,2	9,9	6,8	<0,05	21	8,8	31
OA21_0_100	91,4	11	0,97	81	200	0,54	440	69	1000
OA21_100_200	90,4	15	1,3	62	340	0,64	610	270	880
OA21_200_350	91,3	2,3	<0,2	20	12	<0,05	<10	18	25
OA22_0_80	85,9	57	3,1	110	640	1,1	2300	120	1600
OA22_80_120	56,8	1,5	<0,2	5,7	22	<0,05	<10	6,6	14
OA22_120_260	90,3	3,2	<0,2	70	25	0,09	18	69	53
OA23_0_60	91,5	20	1,2	58	530	1,2	2600	55	1000
OA23_60_150	93,9	7	<0,2	19	35	0,33	1000	15	260
OA23_150_220	90,1	21	0,39	80	100	0,25	350	59	420
OA23_220_340	91,6	12	0,25	24	39	0,22	270	19	160
OA24_0_200	91,5	40	3	150	560	1,6	1100	110	2300
OA24_200_450	90,7	20	1,6	160	1100	0,34	520	180	1300
OA25_0_100	89,8	26	2,3	83	1300	0,36	710	110	2300
OA25_100_250	86	12	1,2	84	5300	0,26	700	96	600
OA25_250_320	87,5	6,3	0,28	100	130	0,27	340	65	280
OA25_320_420	91,4	18	0,31	45	97	0,2	280	20	160
OA26_0_100	91,6	24	3	48	420	0,67	2000	51	3500
OA26_100_200	90,7	15	9,2	80	2300	0,59	6900	46	2900
OA26_200_400	92,3	23	2,3	59	2700	0,37	5700	69	2000
OA27A_0_180	91,1	6,6	1,2	20	150	0,33	450	17	350

### Anexo III - Resultados analíticos laboratoriais (unidades em mg/kg)

Amostra	Matéria Seca (%)	Elementos (mg/kg)							
		arsénio	cádmio	crómio	cobre	mercúrio	chumbo	níquel	zinco
OA27_0_100	88,7	8,7	0,61	41	150	0,33	220	36	190
OA27_100_350	86,5	8,7	0,3	29	15	<0,05	35	27	81
OA27_350_430	88,4	24	2,1	31	350	1,2	1700	36	1900
OA27_430_480	89,2	2,5	<0,2	35	27	0,13	77	29	110
OA28_0_200	94	9,9	1,8	32	680	0,92	830	35	1300
OA28_200_400	91,8	9,5	1,9	31	260	3,5	730	28	750
OA29_0_40	88,5	52	4,4	160	5800	0,41	1000	240	4400
OA29_40_200	91,5	2,1	<0,2	48	35	<0,05	14	36	54
OA29_200_420	90,5	1	<0,2	19	6,7	<0,05	<10	15	14
OA30_0_100	94,3	28	1,7	140	760	0,59	600	180	990
OA31_0_80	96,4	3,4	<0,2	14	110	0,45	96	12	130
OA31_80_190	90,1	8,5	<0,2	28	17	0,07	45	21	86
OA31_190_250	91	6,9	0,28	31	46	0,35	120	22	230
OA31_250_320	96,9	1,4	<0,2	5	3	<0,05	<10	3,9	<10
OA32_15_200	79	32	0,72	95	630	0,59	7600	70	720
OA32_200_480	84,4	54	0,55	97	220	1,5	430	47	420
OA33_0_50	89,4	3,4	<0,2	99	34	0,1	42	67	170
OA34_0_200	89,1	82	6,3	91	4900	2,8	7700	340	7500
OA34_200_430	90,6	40	2,6	75	1300	1,2	3300	160	4800
OA35_0_200	91,4	8,1	0,28	24	62	0,98	130	18	660
OA35_200_400	94,8	4,4	<0,2	21	80	0,12	76	13	400
OA35_400_450	94,8	2,3	<0,2	18	6,2	<0,05	<10	14	14
OA36_0_100	92,8	11	0,49	68	130	0,55	540	43	610
OA36_100_250	90,3	4,4	<0,2	99	22	0,13	28	58	69
OA36_250_370	89,3	3,7	<0,2	84	22	0,1	<10	76	45
OA37_10_100	87,4	11	1,2	58	230	0,48	2800	50	670
OA37_100_200	83,4	20	3,6	190	1400	0,44	2400	130	3300
OA37_200_300	87,1	6,8	0,54	140	240	0,28	340	110	680
OA37_300_490	86,3	11	1,2	50	520	2,7	520	51	460
OA38_10_100	89,1	10	3,3	40	830	0,49	740	38	19000
OA38_100_210	88	7	0,35	33	68	0,38	130	20	490
OA38_210_300	91,8	2,4	<0,2	34	14	<0,05	25	17	71
OA39_40_180	80,8	5,8	<0,2	130	23	0,17	12	90	65
OA39_180_250	86,2	1,9	<0,2	29	4,5	<0,05	<10	23	14
OA40_0_100	89,9	21	1,2	150	510	0,74	1500	160	1500
OA40_100_200	88,2	9,1	4,1	66	690	0,27	230	120	660
OA40_200_300	83,7	24	2,7	68	370	0,91	9100	1100	5600
OA40_300_500	79,8	16	1,4	91	400	0,53	950	250	2500
OA41_0_100	91,2	7,3	0,94	140	500	0,34	480	160	540
OA41_100_200	92,2	29	4,1	120	3500	0,61	52000	360	2500
OA41_200_300	90,2	31	1,7	190	1000	0,43	2900	190	3600
OA41_300_400	89,7	16	2,1	110	910	0,38	1300	140	1700
OA41_400_500	83,9	5,2	0,21	28	54	0,07	77	27	110
OA42_0_100	90,8	86	1,2	59	330	0,6	370	110	660
OA42_100_200	89,2	34	1,7	150	860	0,5	480	600	1400
OA42_200_300	92,3	14	1,2	46	480	0,2	550	82	1800
OA42_300_500	91,8	6,4	0,33	33	100	1,2	270	130	360
OA43_0_100	90,9	17	2,4	67	360	1,1	520	67	690
OA43_100_200	88,8	33	1,7	150	850	0,79	4000	160	1700
OA43_200_300	88,8	16	1	110	450	0,81	9300	72	1400
OA43_300_410	89	53	1,9	250	1200	0,45	1700	150	2600
OA44_50_150	95,1	4,5	<0,2	20	11	0,07	12	19	21
OA44_150_300	94,1	4,6	<0,2	27	29	0,07	290	29	51
OA45_0_200	88,9	38	2	150	1500	1,1	1900	120	2400
OA45_200_400	88,2	36	3,4	85	1000	0,81	990	1500	1800
OA45_400_500	83,2	43	4	200	1600	0,89	2200	210	3000
OA46_0_100	90,8	29	2,6	100	6900	0,73	940	290	2900
OA46_100_200	89,5	8,3	2,8	86	340	0,24	310	100	830
OA46_200_300	87,4	10	4,2	36	150	0,24	300	35	470
OA46_300_500	79,6	19	1,2	71	310	1,3	1100	66	1700
OA46_500_530	92,1	<1	<0,2	8,3	52	<0,05	<10	28	31

Legenda:

Valores abaixo do limite de quantificação

Anexo IV - Resultados das medições efetuadas com analisador XRF em campo(unidades mg/kg)

Amostras	As	As +/-	Cr	Cr +/-	Cu	Cu +/-	Hg	Hg +/-	Ni	Ni +/-	Pb	Pb +/-	Zn	Zn +/-
OA1_0_100	9,06	5,43	-	-	30,80	9,70	16,31	3,20	110,48	20,12	23,32	4,49	200,12	14,67
OA1_0_100	9,64	5,16	-	-	31,61	9,91	18,22	3,36	97,65	19,77	17,80	4,17	92,80	10,31
OA1_0_100	< LOD	9,42	-	-	44,10	10,81	19,11	3,49	88,98	19,74	34,77	5,31	79,34	9,83
OA1_300_350	9,36	4,45	-	-	28,20	9,39	20,85	3,43	75,35	18,25	9,04	3,51	70,69	9,00
OA1_300_350	< LOD	6,90	-	-	27,76	9,56	22,04	3,55	81,95	18,93	13,40	3,88	61,84	8,70
OA1_300_350	7,44	4,68	-	-	17,40	8,77	22,20	3,53	94,02	19,34	13,32	3,80	70,23	9,05
OA2_0_70	< LOD	33,14	-	-	225,85	21,64	7,30	3,60	42,68	19,15	518,80	24,26	1543,32	60,66
OA2_0_70	34,88	19,71	-	-	244,19	21,07	< LOD	4,65	68,41	19,44	456,76	20,97	1264,34	49,22
OA2_0_70	45,29	20,31	-	-	226,24	20,58	< LOD	4,74	59,84	19,20	464,76	21,52	1307,03	51,18
OA2_70_200	125,84	80,41	-	-	1257,74	66,11	< LOD	11,89	583,57	50,99	5614,06	194,25	5408,57	195,31
OA2_70_200	378,87	90,64	-	-	1710,92	84,05	< LOD	13,52	780,67	60,72	6465,86	228,23	6747,77	245,64
OA2_70_200	226,12	79,56	-	-	2329,81	101,54	< LOD	12,14	565,62	49,86	5458,53	188,10	4783,82	174,04
OA2_200_380	< LOD	73,00	-	-	4149,82	141,64	9,56	5,17	365,98	35,59	2734,33	88,47	2809,49	97,04
OA2_200_380	118,79	37,37	-	-	2393,43	86,48	< LOD	6,35	379,78	33,98	1671,66	55,27	3055,34	98,97
OA2_200_380	110,56	50,31	-	-	14259,56	434,04	< LOD	7,91	369,43	36,74	2745,33	89,95	4069,49	135,06
OA3_0_100	< LOD	29,46	-	-	444,53	28,28	8,15	3,27	53,89	18,50	485,07	21,58	1369,40	51,65
OA3_0_100	< LOD	14,36	-	-	102,54	13,34	8,16	2,73	30,64	15,87	116,49	8,83	261,12	16,93
OA3_0_100	23,03	10,88	-	-	125,25	14,99	5,36	2,74	36,39	16,75	133,18	9,76	384,95	21,71
OA3_100_150	10,95	5,96	-	-	88,54	13,25	14,42	3,22	71,13	18,80	27,27	4,90	114,04	11,55
OA3_100_150	< LOD	8,65	-	-	39,73	10,65	7,56	2,77	81,51	19,71	25,62	4,85	114,63	11,76
OA3_100_150	< LOD	9,34	-	-	29,27	9,79	8,88	2,84	64,43	18,62	36,11	5,47	80,69	9,96
OA4_0_100	< LOD	7,12	-	-	22,47	9,29	10,63	2,83	147,18	21,95	17,08	4,08	83,71	9,76
OA4_0_100	< LOD	7,80	-	-	65,12	11,71	11,33	2,88	105,66	19,89	22,39	4,39	103,93	10,69
OA4_0_100	< LOD	7,67	-	-	30,09	10,23	10,95	3,03	100,81	20,86	15,33	4,18	72,55	9,69
OA4_100_200	< LOD	7,49	-	-	39,61	10,50	15,11	3,18	108,60	20,53	17,59	4,18	72,93	9,40
OA4_100_200	7,93	4,87	-	-	31,67	9,83	9,98	2,83	104,36	20,08	15,27	3,96	60,00	8,56
OA4_100_200	10,76	4,89	-	-	36,53	10,08	20,52	3,45	99,41	19,62	13,84	3,85	82,90	9,71
OA4_200_350	< LOD	7,92	-	-	35,10	10,70	12,87	3,11	127,72	21,96	20,24	4,52	88,54	10,47
OA4_200_350	9,56	5,10	-	-	30,69	10,42	12,60	3,15	118,76	21,67	13,57	4,09	91,06	10,65
OA4_200_350	< LOD	8,55	-	-	50,30	12,58	13,68	3,41	206,15	27,22	17,51	4,73	90,55	11,30
OA5_0_100	11,21	6,17	-	-	< LOD	11,17	5,61	2,46	< LOD	20,36	37,49	5,15	58,41	8,07
OA5_0_100	< LOD	9,01	-	-	< LOD	11,51	5,21	2,42	< LOD	21,22	36,28	5,14	80,44	9,35
OA5_0_100	< LOD	9,17	-	-	20,12	8,42	5,11	2,42	< LOD	22,21	39,96	5,40	69,52	8,84
OA5_100_200	12,25	6,19	-	-	20,39	8,48	5,25	2,48	30,08	15,69	35,24	5,12	75,45	9,13
OA5_100_200	< LOD	8,34	-	-	11,49	7,46	5,41	2,36	< LOD	20,49	30,88	4,68	76,40	8,86
OA5_100_200	< LOD	10,46	-	-	24,71	8,71	9,36	2,72	35,22	15,94	57,20	6,23	63,81	8,49
OA5_200_300	10,41	6,33	-	-	< LOD	11,59	< LOD	3,47	26,26	15,58	38,48	5,32	47,90	7,63
OA5_200_300	10,10	5,95	-	-	16,39	8,06	9,93	2,76	< LOD	20,50	33,51	4,96	67,43	8,65
OA5_200_300	< LOD	9,09	-	-	21,19	8,51	8,03	2,65	< LOD	22,10	35,78	5,17	59,25	8,29
OA5_300_350	< LOD	15,46	-	-	59,69	10,81	19,45	3,41	26,09	15,29	140,91	9,57	101,32	10,32
OA5_300_350	< LOD	15,62	-	-	49,29	10,35	15,87	3,28	< LOD	22,87	136,36	9,56	75,70	9,20
OA5_300_350	< LOD	16,95	-	-	54,15	10,25	17,09	3,27	22,27	14,77	176,11	10,60	92,30	9,69
OA6_0_150	< LOD	29,42	-	-	121,71	13,64	10,51	3,13	< LOD	21,28	593,80	22,59	366,75	19,70
OA6_0_150	< LOD	38,06	-	-	184,85	17,10	9,71	3,63	30,71	16,10	893,35	31,63	501,59	24,78
OA6_0_150	< LOD	28,42	-	-	85,54	12,02	11,54	3,01	< LOD	21,96	570,98	22,14	380,26	20,26
OA6_150_350	< LOD	14,64	-	-	26,82	9,23	21,80	3,55	34,44	16,47	132,74	9,67	80,22	9,70
OA6_150_350	< LOD	11,50	-	-	37,31	9,81	13,12	3,04	28,81	15,96	70,47	7,00	77,70	9,46
OA6_150_350	< LOD	12,72	-	-	44,66	10,34	17,92	3,41	33,21	16,35	80,97	7,54	99,28	10,65
OA7_0_50	< LOD	38,07	45,44	6,38	306,41	22,91	5,21	3,28	47,47	17,90	844,83	31,75	666,71	31,09
OA7_0_50	< LOD	38,40	67,57	7,30	366,14	25,88	< LOD	5,01	35,21	17,75	782,70	30,75	883,98	38,48
OA7_0_50	< LOD	40,67	37,43	6,47	348,89	23,97	7,96	3,50	51,33	17,76	1006,97	35,46	800,30	34,32
OA7_50_100	< LOD	25,18	29,63	5,74	127,12	14,16	6,08	2,83	63,03	17,25	412,98	17,85	294,91	17,57
OA7_50_100	< LOD	23,92	78,31	7,85	117,70	14,60	6,77	3,02	75,53	18,92	324,46	16,17	282,26	18,12
OA7_50_100	38,29	17,20	38,13	6,61	137,45	15,63	< LOD	4,49	54,97	17,95	359,98	17,43	331,83	20,03
OA7_100_400	< LOD	9,66	60,12	7,62	42,46	10,81	13,55	3,21	67,39	19,05	35,39	5,50	59,86	8,93
OA7_100_400	< LOD	10,73	118,40	9,59	32,43	10,31	19,96	3,66	92,84	20,52	45,00	6,08	96,49	11,00
OA7_100_400	< LOD	11,84	48,87	7,02	38,48	10,28	11,07	3,00	72,47	18,89	69,34	7,15	85,54	10,13
OA8_0_100	40,81	25,61	247,94	11,77	754,56	39,43	< LOD	5,41	173,05	25,41	779,51	30,68	1553,40	57,91
OA8_0_100	94,72	29,36	161,17	10,36	1229,60	57,61	< LOD	6,21	140,95	25,73	858,74	35,24	2177,57	80,62
OA8_0_100	< LOD	66,53	162,32	9,82	740,45	42,11	16,01	4,98	121,70	25,19	2175,60	74,99	1785,92	69,55
OA8_100_200	137,58	39,17	404,88	15,13	1448,63	65,60	< LOD	7,11	172,81	27,73	1497,30	55,41	3245,38	114,28
OA8_100_200	78,16	40,27	567,75	17,62	1364,55	60,22	13,91	5,15	176,19	26,69	1804,94	61,82	6389,25	198,58
OA8_100_200	< LOD	66,65	1430,96	28,53	1485,87	68,05	11,25	5,34	310,17	34,94	1970,57	70,84	3562,12	125,90
OA8_200_300	153,91	45,71	595,61	17,80	1445,71	65,98	< LOD	7,86	114,76	25,20	2043,44	72,23	3411,56	119,94
OA8_200_300	81,23	34,42	298,47	13,37	4868,07	167,07	< LOD	6,68	162,67	27,02	1211,43	46,13	3720,79	126,86
OA8_200_300	63,19	36,68	361,87	14,23	1533,05	67,62	< LOD	6,84	102,78	23,79	1388,72	51,66	3108,45	109,20
OA8_300_400	< LOD	8,64	41,51	6,43	28,36	9,64	8,27	2,82	27,19	16,66	26,75	4,93	80,82	10,10
OA8_300_400	9,85	5,87	23,46	5,81	29,65	9,56	8,07	2,80	< LOD	23,28	26,20	4,81	71,77	9,44
OA8_300_400	10,64	6,43	138,12	9,96	39,13	10,83	6,95	2,86	49,91	18,72	29,58	5,27	64,87	9,53
OA9_0_50	< LOD	42,04	158,87	9,89	713,34	39,57	13,67	4,24	102,31	22,51	866,52	34,79	1867,11	70,01
OA9_0_50	42,11	25,85	118,10	8,60	780,77	41,10	10,52	3,98	67,50	20,21	746,57	30,62	1628,25	61,84
OA9_0_50	35,76	23,26	124,91	9,21	562,78	33,06	8,51	3,66	89,57	20,91	628,79	26,51	1495,53	56,72
OA9_50_300	< LOD	11,05	23,21	5,75	47,41	11,42	8,60	2,96	39,53	18,09	51,33	6,63	102,59	11,67
OA9_50_300	10,68	6,17	41,21	6,52	53,10	11,62	7,95	2,90	38,18	17,76	26,68	5,02	79,90	10,29
OA9_50_300	< LOD	10,03	17,50	5,73	50,77	11,86	8,34	3,02	52,72	19,25	33,68	5,66	83,54	10,83

**Anexo IV - Resultados das medições efetuadas com analisador XRF em campo(unidades mg/kg)**

Amostras	As	As +/-	Cr	Cr +/-	Cu	Cu +/-	Hg	Hg +/-	Ni	Ni +/-	Pb	Pb +/-	Zn	Zn +/-
OA10_0_100	45,91	23,36	20,65	5,91	249,20	20,59	22,27	4,34	64,31	18,71	684,92	27,02	804,64	34,93
OA10_0_100	118,52	26,71	15,85	5,46	267,50	20,15	14,67	4,18	44,07	16,69	950,03	32,71	741,35	31,44
OA10_0_100	< LOD	38,52	29,20	6,03	240,60	19,31	18,07	4,01	30,31	16,06	935,68	32,55	884,97	35,66
OA10_100_400	< LOD	12,39	47,26	6,99	47,75	11,71	16,33	3,64	50,65	19,06	58,32	7,12	120,17	12,76
OA10_100_400	< LOD	12,60	46,62	7,25	59,09	11,80	12,63	3,16	56,15	18,37	77,52	7,67	265,23	18,08
OA10_100_400	15,13	9,75	83,47	8,46	50,29	11,85	11,14	3,23	70,10	19,61	94,89	8,64	151,30	13,77
OA11_0_100	< LOD	37,63	72,41	9,13	338,74	24,91	< LOD	5,19	235,37	27,66	765,57	30,01	860,57	37,48
OA11_0_100	90,24	20,40	50,21	8,49	325,31	23,13	< LOD	4,80	185,27	24,15	498,09	21,22	755,13	32,80
OA11_0_100	< LOD	53,87	244,94	10,12	400,57	26,68	7,32	4,28	195,61	25,63	1660,12	53,98	1232,50	47,50
OA11_100_180	52,42	17,78	16,59	7,23	231,15	21,22	9,36	3,60	62,42	19,77	320,71	17,39	468,61	26,36
OA11_100_180	92,82	21,57	11,72	7,06	392,09	26,94	10,96	3,95	72,94	19,90	491,48	22,33	680,39	32,51
OA11_100_180	38,98	17,86	< LOD	10,25	205,46	18,72	11,50	3,48	53,04	17,95	386,99	18,34	418,39	23,05
OA11_180_400	17,06	8,62	20,47	5,74	97,19	13,86	8,84	2,97	40,50	17,40	71,55	7,39	205,18	15,74
OA11_180_400	< LOD	10,10	23,51	6,26	41,21	10,72	18,39	3,57	34,18	17,25	39,82	5,79	77,61	10,03
OA11_180_400	< LOD	11,77	25,52	5,86	33,76	10,01	8,30	2,82	34,68	17,06	67,38	7,19	84,26	10,24
OA12_0_100	9,94	6,59	56,74	7,37	61,77	12,92	15,95	3,65	73,66	20,85	28,70	5,45	67,70	10,10
OA12_0_100	< LOD	9,45	47,52	6,80	49,35	11,09	14,40	3,25	64,26	18,71	34,01	5,36	59,88	8,85
OA12_0_100	< LOD	9,40	57,98	7,12	57,17	11,68	18,61	3,51	84,34	19,96	37,67	5,62	62,13	9,07
OA12_100_200	< LOD	6,50	12,22	5,53	19,96	9,06	11,43	3,02	32,49	16,98	11,56	3,79	38,68	7,53
OA12_100_200	< LOD	6,06	21,78	5,99	28,07	9,64	13,53	3,17	40,96	17,44	6,99	3,37	32,30	7,06
OA12_100_200	< LOD	6,18	27,45	6,31	21,44	9,32	13,82	3,24	38,17	17,58	6,69	3,39	36,51	7,49
OA12_200_300	< LOD	6,37	20,22	5,83	22,47	9,10	10,84	2,91	36,10	16,94	11,65	3,73	33,99	7,08
OA12_200_300	< LOD	5,79	13,69	5,35	24,44	9,44	10,81	3,01	26,44	16,71	4,97	3,18	28,14	6,80
OA12_200_300	< LOD	6,33	17,79	5,79	25,73	10,13	13,63	3,38	45,06	18,93	7,62	3,71	25,15	6,96
OA13_0_100	< LOD	20,84	38,07	6,50	149,35	15,47	6,54	2,82	51,67	16,99	257,49	13,63	501,79	24,58
OA13_0_100	< LOD	19,24	58,14	6,66	148,87	14,73	6,16	2,58	45,41	15,90	249,19	12,77	469,35	22,55
OA13_0_100	< LOD	19,07	47,38	6,35	125,04	13,45	6,36	2,61	51,61	15,93	245,67	12,44	380,64	19,54
OA13_100_250	45,40	10,78	193,49	9,66	259,66	18,72	23,21	3,58	53,24	16,01	147,48	9,33	468,98	22,19
OA13_100_250	43,48	12,05	85,87	8,07	344,73	22,64	9,44	2,99	49,17	16,58	176,19	10,77	308,52	18,19
OA13_100_250	53,70	10,27	71,32	7,07	343,66	21,42	5,87	2,65	76,27	17,04	125,60	8,53	258,06	15,62
OA13_250_350	< LOD	8,84	118,08	8,83	62,37	11,56	5,17	2,53	51,00	17,50	30,42	5,01	99,60	10,73
OA13_250_350	< LOD	8,18	132,81	8,90	46,19	9,95	7,99	2,53	85,08	18,14	31,36	4,73	109,58	10,51
OA13_250_350	< LOD	8,51	120,31	9,13	39,92	10,82	7,89	2,88	80,82	20,25	21,53	4,68	76,69	10,10
OA14_0_100	< LOD	26,86	40,14	6,00	370,24	22,45	7,68	2,69	71,10	17,00	543,78	20,62	411,76	20,51
OA14_0_100	< LOD	60,92	52,20	6,40	320,01	21,02	29,54	4,37	45,52	16,44	2814,82	76,17	234,59	15,15
OA14_0_100	< LOD	22,44	49,36	6,44	444,49	24,79	6,30	2,65	73,52	17,08	355,40	15,59	360,18	18,97
OA14_100_200	24,72	13,44	124,79	9,38	340,26	22,90	6,06	2,80	121,99	20,55	237,55	12,94	838,98	34,14
OA14_100_200	76,66	16,73	67,14	7,99	468,13	27,42	7,17	3,23	126,08	20,97	336,36	16,12	1089,00	41,33
OA14_100_200	63,27	16,09	68,36	8,09	433,65	26,19	< LOD	4,46	120,53	20,62	320,08	15,55	855,11	34,77
OA14_200_300	47,88	27,53	116,44	9,54	650,07	34,29	< LOD	5,00	173,76	24,15	991,23	35,12	507,66	25,76
OA14_200_300	< LOD	31,27	128,64	10,03	506,86	28,82	< LOD	4,33	87,44	19,38	626,07	24,35	461,10	23,58
OA14_200_300	54,40	25,93	123,15	9,93	712,21	36,91	7,47	3,74	136,66	22,86	832,54	31,43	523,20	26,78
OA14_300_350	36,15	10,51	172,43	12,68	313,24	23,41	< LOD	3,77	41,77	17,76	108,02	8,95	75,70	10,03
OA14_300_350	< LOD	15,32	162,49	11,54	377,83	26,35	< LOD	3,53	58,84	19,14	112,58	9,37	124,72	12,68
OA14_300_350	16,12	9,23	157,11	11,20	326,57	24,41	< LOD	3,51	40,66	18,01	82,99	8,08	87,69	10,83
OA15_100_200	< LOD	68,07	< LOD	6,77	76,30	12,14	17,18	4,61	< LOD	23,73	3007,88	86,72	624,50	28,67
OA15_100_200	< LOD	53,98	< LOD	6,63	70,36	12,11	< LOD	5,89	< LOD	24,45	1736,46	55,14	1364,52	50,32
OA15_100_200	< LOD	54,50	< LOD	6,81	83,66	12,88	7,30	3,83	< LOD	23,51	1794,34	57,32	845,47	36,17
OA15_200_350	< LOD	18,94	17,60	5,34	87,27	13,22	10,31	3,15	26,87	16,48	183,00	11,87	537,19	27,23
OA15_200_350	33,31	13,14	25,93	5,75	86,90	12,79	4,88	2,82	54,13	17,49	205,86	12,23	462,45	23,89
OA15_200_350	< LOD	19,82	21,00	5,64	70,30	12,29	8,53	3,05	45,79	17,70	204,22	12,68	310,95	19,72
OA16_0_150	< LOD	21,10	53,08	7,01	107,62	13,65	16,69	3,42	70,64	18,07	270,60	14,00	277,67	17,38
OA16_0_150	< LOD	16,73	54,42	7,39	77,10	12,49	14,68	3,31	117,37	20,77	153,05	10,36	281,40	17,85
OA16_0_150	< LOD	18,88	45,09	6,60	65,15	12,37	17,55	3,59	87,60	20,27	191,00	12,27	322,36	20,24
OA16_150_200	< LOD	14,60	38,27	6,48	65,51	12,60	13,88	3,44	40,63	18,14	92,23	8,68	192,35	15,86
OA16_150_200	< LOD	13,94	10,50	5,18	57,69	11,72	14,44	3,32	< LOD	24,72	96,76	8,61	181,47	14,92
OA16_150_200	< LOD	21,50	10,82	5,35	50,30	12,45	16,18	3,96	37,72	19,06	193,47	13,53	148,67	14,72
OA17_0_50	< LOD	11,90	26,16	5,59	47,91	10,70	3,79	2,49	< LOD	22,89	65,06	6,95	203,92	15,40
OA17_0_50	17,68	7,95	22,43	5,48	54,09	10,81	< LOD	3,59	< LOD	22,23	65,07	6,73	241,39	16,35
OA17_0_50	< LOD	13,24	26,25	5,72	37,65	9,62	6,49	2,56	< LOD	22,51	102,25	8,24	181,93	13,91
OA17_50_100	< LOD	8,08	< LOD	7,51	27,73	9,76	4,49	2,55	< LOD	24,55	23,35	4,81	101,70	11,45
OA17_50_100	< LOD	8,24	< LOD	7,65	18,32	9,14	4,08	2,55	< LOD	24,10	22,73	4,79	144,44	13,76
OA17_50_100	< LOD	8,72	< LOD	7,24	32,65	10,16	6,41	2,74	< LOD	24,88	26,78	5,07	76,32	10,08
OA18_0_100	< LOD	31,86	67,31	7,98	1412,33	53,72	4,67	2,84	134,87	20,98	683,01	25,41	924,28	36,27
OA18_0_100	64,05	20,40	163,13	9,80	762,60	36,77	4,89	3,22	286,24	27,94	534,91	22,00	837,74	34,77
OA18_0_100	< LOD	31,68	232,78	9,17	608,92	30,38	< LOD	4,25	152,00	21,11	678,81	24,63	1299,92	44,98
OA18_100_200	< LOD	15,34	18,59	4,67	549,06	28,83	< LOD	3,14	51,49	16,40	150,09	9,72	257,45	16,24
OA18_100_200	< LOD	14,79	8,31	5,03	258,62	18,48	< LOD	3,07	36,35	14,96	148,28	9,29	234,62	14,80
OA18_100_200	< LOD	14,87	< LOD	7,45	96,11	11,82	< LOD	3,12	< LOD	20,00	152,95	9,37	219,72	14,15
OA18_200_400	< LOD	4,53	< LOD	6,21	22,05	7,76	< LOD	2,38	< LOD	19,45	< LOD	3,51	8,86	4,30
OA18_200_400	< LOD	5,08	< LOD	6,18	18,47	7,48	< LOD	2,54	< LOD	19,75	8,74	2,99	16,18	4,90
OA18_200_400	< LOD	5,17	< LOD	5,80	14,14	7,20	< LOD	2,71	< LOD	19,83	7,24	2,88	13,35	4,69
OA19_0_100	37,29	23,35	146,58	9,91	628,16	32,03	< LOD	4,81	70,04	18,08	775,08	28,00	1099,59	41,13
OA19_0_100	303,57	33,55	240,26	11,68	2319,75	88,63	< LOD	6,81	137,21	24,58	989,77	38,27	1693,51	64,63
OA19_0_100	60,23	23,61	127,06	9,21	2000,80	74,13	< LOD	4,99	47,67	18,15	675,02	27,01	1626,85	58,65

Anexo IV - Resultados das medições efetuadas com analisador XRF em campo(unidades mg/kg)

Amostras	As	As +/-	Cr	Cr +/-	Cu	Cu +/-	Hg	Hg +/-	Ni	Ni +/-	Pb	Pb +/-	Zn	Zn +/-
OA19_100_200	< LOD	20,55	101,63	8,03	262,77	20,26	< LOD	3,61	47,94	16,97	246,94	13,35	636,76	28,69
OA19_100_200	23,41	13,30	123,96	8,55	358,47	22,97	4,70	2,65	44,62	16,25	243,41	12,87	686,14	29,30
OA19_100_200	24,66	13,43	94,99	7,40	296,32	20,43	< LOD	3,62	54,61	16,46	259,44	13,10	587,64	25,98
OA19_200_300	< LOD	19,76	42,03	6,33	82,43	11,39	4,11	2,49	< LOD	20,21	264,93	12,98	146,49	11,65
OA19_200_300	< LOD	21,88	40,15	6,06	80,69	11,69	6,27	2,75	< LOD	21,11	308,01	14,70	158,99	12,55
OA19_200_300	< LOD	42,77	43,11	6,02	59,99	10,27	6,26	3,34	< LOD	21,14	1358,42	40,66	159,97	12,18
OA19_300_500	< LOD	17,57	56,54	6,96	94,83	12,32	14,12	3,09	35,03	15,40	195,70	11,16	231,74	15,13
OA19_300_500	< LOD	16,27	26,20	5,48	87,31	11,32	11,15	2,75	26,66	14,21	185,92	10,35	157,42	11,82
OA19_300_500	< LOD	17,70	43,98	7,49	81,35	13,12	11,63	3,26	30,43	17,01	154,12	10,99	153,07	13,73
OA20_0_100	< LOD	20,41	9,77	4,77	34,73	9,82	< LOD	3,46	< LOD	23,29	228,22	13,34	146,13	13,02
OA20_0_100	< LOD	12,88	< LOD	6,75	17,19	8,48	< LOD	3,47	< LOD	23,69	87,46	7,99	60,67	8,72
OA20_0_100	< LOD	13,82	< LOD	6,48	20,34	8,26	< LOD	3,21	< LOD	20,79	110,25	8,57	76,24	9,17
OA20_100_200	< LOD	10,54	< LOD	7,10	20,51	9,36	4,00	2,57	< LOD	25,16	46,63	6,37	41,74	7,99
OA20_100_200	< LOD	9,38	< LOD	7,38	19,37	9,44	< LOD	3,52	< LOD	26,20	32,89	5,62	37,12	7,81
OA20_100_200	< LOD	9,10	< LOD	7,78	20,99	9,52	4,83	2,68	30,71	17,74	27,79	5,26	38,66	7,87
OA21_0_100	51,48	20,26	31,56	6,47	253,61	18,94	< LOD	4,13	73,48	17,50	606,49	22,68	1273,78	44,16
OA21_0_100	75,09	22,31	133,49	8,98	348,69	23,47	< LOD	4,83	84,47	19,04	650,20	25,06	1468,52	51,65
OA21_0_100	< LOD	40,75	87,74	7,99	311,11	21,46	18,50	3,40	117,06	20,06	1213,16	38,76	2272,71	70,41
OA21_100_200	34,98	20,78	205,49	10,08	602,53	34,47	15,55	3,95	535,11	39,69	501,63	22,54	1257,61	49,52
OA21_100_200	< LOD	30,20	126,43	7,79	617,84	35,39	8,49	3,41	474,91	38,00	472,54	21,99	1085,74	45,25
OA21_100_200	88,21	20,58	131,73	8,29	641,70	34,53	7,58	3,60	331,51	30,91	480,69	21,27	1301,45	49,33
OA21_200_350	< LOD	8,89	13,60	5,30	61,43	10,59	12,14	2,79	34,06	15,34	43,06	5,31	69,17	8,50
OA21_200_350	< LOD	7,10	< LOD	7,71	36,90	10,28	< LOD	3,57	26,18	16,60	13,70	3,98	52,44	8,43
OA21_200_350	< LOD	7,13	< LOD	7,80	25,36	9,45	6,24	2,64	52,30	18,17	14,93	4,04	55,12	8,59
OA22_0_80	136,31	37,78	108,81	9,40	862,28	48,01	11,74	5,33	87,72	24,06	1301,32	50,91	2310,43	88,69
OA22_0_80	55,79	28,30	72,82	8,27	719,80	40,21	24,66	5,01	77,71	21,52	847,90	34,45	2516,28	89,50
OA22_0_80	86,88	25,92	96,91	9,41	496,02	32,72	18,83	4,75	112,19	23,62	665,37	29,10	1511,03	60,28
OA22_80_120	< LOD	4,66	< LOD	6,26	14,73	7,39	3,71	2,12	< LOD	19,35	< LOD	3,88	12,04	4,70
OA22_80_120	< LOD	5,65	< LOD	6,52	24,10	8,54	< LOD	3,14	< LOD	20,76	10,35	3,37	17,32	5,41
OA22_80_120	< LOD	4,63	< LOD	6,43	20,14	8,00	4,81	2,23	< LOD	19,61	5,70	2,89	15,67	5,13
OA22_120_260	< LOD	9,44	63,07	7,98	39,54	10,08	12,48	2,97	89,08	19,02	39,46	5,38	117,35	11,26
OA22_120_260	11,23	6,57	88,07	8,34	64,58	11,76	17,42	3,36	82,49	19,11	39,44	5,52	103,89	10,90
OA22_120_260	< LOD	10,62	73,34	8,26	36,95	10,21	11,41	3,02	77,01	19,06	48,11	6,05	76,02	9,59
OA23_0_60	< LOD	84,52	21,90	5,28	304,16	22,30	< LOD	8,21	36,47	17,79	4454,45	124,29	1335,94	48,79
OA23_0_60	< LOD	87,86	44,02	6,27	323,78	23,19	< LOD	8,60	58,98	19,19	4765,96	132,81	1727,19	59,51
OA23_0_60	< LOD	87,04	47,48	6,44	345,22	23,77	15,66	5,68	56,61	18,92	4844,91	133,75	1952,78	64,98
OA23_60_150	< LOD	38,14	< LOD	6,58	42,49	8,64	< LOD	4,16	< LOD	18,96	1241,62	35,42	357,23	17,55
OA23_60_150	< LOD	34,81	9,88	4,79	52,77	9,11	< LOD	3,93	< LOD	18,69	1043,86	30,77	324,56	16,52
OA23_60_150	< LOD	37,32	11,43	4,86	41,22	8,93	< LOD	4,20	< LOD	20,70	1107,36	33,78	305,29	16,74
OA23_150_220	27,79	17,22	101,14	8,56	122,43	15,07	< LOD	4,27	47,71	17,57	374,57	17,75	1009,21	40,31
OA23_150_220	23,59	14,74	100,43	8,67	113,23	13,89	< LOD	3,94	52,56	16,94	301,54	14,72	540,87	25,30
OA23_150_220	25,27	14,75	133,91	9,63	98,36	13,40	4,14	2,75	45,31	16,88	286,25	14,58	529,37	25,53
OA23_220_340	< LOD	21,46	38,60	6,33	93,86	13,36	13,57	3,22	31,20	16,46	277,54	14,78	332,13	19,96
OA23_220_340	< LOD	38,87	79,11	7,85	107,72	15,00	38,74	4,65	47,62	18,68	897,58	34,66	376,98	22,83
OA23_220_340	< LOD	24,41	59,09	6,90	117,47	14,49	5,79	2,88	43,33	17,09	347,96	16,89	424,85	22,91
OA24_0_100	< LOD	60,20	158,46	10,43	849,45	43,28	29,33	4,94	126,10	23,76	2013,58	66,67	3348,94	110,34
OA24_0_100	< LOD	66,97	143,04	10,08	853,35	46,00	46,59	5,37	131,62	25,53	2240,71	77,43	3082,89	109,01
OA24_0_100	< LOD	59,25	157,77	10,51	828,91	44,18	13,76	5,10	127,50	24,79	1703,34	59,70	4536,21	147,98
OA24_100_200	< LOD	47,28	150,12	8,83	1366,47	57,43	8,75	4,06	274,71	29,55	1228,10	43,14	2236,32	76,65
OA24_100_200	< LOD	48,89	81,89	8,21	1048,48	49,97	< LOD	5,88	187,94	26,83	1224,84	44,77	2280,97	80,99
OA24_100_200	< LOD	47,82	158,92	10,13	1206,61	56,25	15,30	4,50	246,16	30,18	1120,63	42,84	1957,67	73,55
OA24_200_300	37,56	19,78	147,89	8,56	2549,48	87,19	7,95	3,33	227,34	26,26	499,02	21,39	2024,79	67,95
OA24_200_300	43,73	17,78	159,73	9,06	1193,23	48,61	< LOD	4,24	156,17	22,33	417,69	18,45	1563,85	53,90
OA24_200_300	43,90	19,97	282,24	11,54	1832,88	67,25	6,32	3,23	191,95	24,49	514,78	21,65	1662,18	57,70
OA24_300_450	< LOD	30,88	124,87	9,98	3665,61	115,09	10,64	3,28	347,72	30,61	593,14	23,72	2750,78	85,94
OA24_300_450	< LOD	26,35	107,79	10,64	1213,82	48,78	9,40	3,13	408,38	31,92	435,40	18,78	2125,01	67,86
OA24_300_450	< LOD	41,10	155,35	12,34	2377,19	84,68	7,69	3,64	536,64	38,84	962,82	35,10	4109,09	125,72
OA25_0_100	87,12	27,55	150,25	9,34	1295,28	54,68	17,29	4,44	180,93	25,11	907,98	33,72	4968,75	149,20
OA25_0_100	< LOD	41,40	145,90	8,68	1924,53	74,89	11,03	4,07	358,76	33,58	886,92	34,22	5325,45	163,94
OA25_0_100	< LOD	29,83	87,39	8,12	825,68	39,56	11,49	3,48	179,15	24,07	513,08	21,82	4889,47	143,18
OA25_100_250	51,39	17,85	84,76	7,39	726,17	34,48	10,03	3,27	106,15	19,50	437,74	18,58	1316,24	46,27
OA25_100_250	28,57	14,19	186,67	9,72	585,87	31,52	8,79	3,05	223,45	25,49	253,33	13,71	765,45	32,81
OA25_100_250	< LOD	24,02	94,36	7,47	475,87	27,83	7,84	3,04	137,78	21,62	339,66	16,30	1002,89	39,23
OA25_250_320	< LOD	22,30	91,34	8,11	123,75	13,84	8,11	2,86	72,27	17,46	328,08	15,17	323,34	18,22
OA25_250_320	< LOD	24,52	134,64	9,33	105,85	13,27	13,78	3,24	67,42	17,59	393,07	17,38	303,29	17,96
OA25_250_320	< LOD	28,74	141,99	9,62	104,62	13,29	10,72	3,19	67,86	17,72	539,32	21,53	348,09	19,50
OA25_320_420	46,89	21,45	153,98	10,20	116,35	14,97	5,49	3,36	< LOD	24,66	535,17	23,40	343,04	21,10
OA25_320_420	< LOD	29,00	44,04	7,21	118,54	16,26	5,65	3,30	34,79	18,62	390,09	20,35	251,18	19,04
OA25_320_420	< LOD	28,03	67,37	7,70	109,14	14,44	< LOD	4,46	46,26	17,76	429,88	19,94	283,23	18,68
OA26_0_100	75,47	35,60	26,00	6,39	781,36	40,13	< LOD	6,06	90,87	21,24	1517,13	51,47	4010,50	125,99
OA26_0_100	< LOD	60,70	33,67	6,51	665,11	35,58	28,04	4,54	41,06	18,12	2233,67	69,95	2913,70	94,16
OA26_0_100	< LOD	44,37	182,78	10,04	523,33	28,97	11,76	3,68	39,66	16,60	1303,62	41,90	3233,97	96,35
OA26_100_200	< LOD	62,82	144,77	9,63	2062,97	78,18	20,96	5,14	93,96	21,35	2164,71	69,65	11564,05	333,15
OA26_100_200	< LOD	88,88	121,39	8,60	2511,41	92,30	40,25	6,67	80,51	21,55	4303,69	130,28	13403,21	389,15
OA26_100_200	< LOD	87,10	919,14	21,69	4226,26	148,15	40,02	6,80	72,31	22,74	3737,40	120,58	3660,47	125,10

**Anexo IV - Resultados das medições efetuadas com analisador XRF em campo(unidades mg/kg)**

Amostras	As	As +/-	Cr	Cr +/-	Cu	Cu +/-	Hg	Hg +/-	Ni	Ni +/-	Pb	Pb +/-	Zn	Zn +/-
OA26_200_300	< LOD	83,69	88,48	7,66	1102,17	52,24	16,47	5,98	83,15	22,26	3555,52	112,42	2386,95	85,17
OA26_200_300	93,84	58,02	98,50	7,62	1151,91	53,88	9,72	6,19	71,28	21,71	3755,40	118,24	2782,29	96,72
OA26_200_300	< LOD	81,20	173,00	9,75	908,71	47,38	< LOD	8,62	71,63	22,05	3087,71	101,98	2306,79	85,26
OA26_300_400	< LOD	43,34	302,32	12,77	1245,29	54,36	8,50	3,97	139,73	23,67	996,29	37,02	1937,04	69,03
OA26_300_400	< LOD	44,72	101,56	7,67	962,98	44,41	16,51	4,34	151,38	23,42	1134,64	39,70	1880,29	65,39
OA26_300_400	< LOD	47,21	119,74	8,39	1263,35	55,02	15,72	4,16	133,39	23,39	1245,51	44,19	2304,95	79,56
OA27A_0_180	< LOD	23,11	21,62	5,47	223,86	18,51	4,75	2,72	26,45	15,56	329,41	15,85	511,06	24,89
OA27A_0_180	< LOD	22,49	38,64	5,89	293,80	20,27	5,38	2,62	< LOD	21,18	343,45	15,57	575,31	25,68
OA27A_0_180	< LOD	32,09	23,19	5,71	300,83	22,34	6,74	3,12	< LOD	23,87	616,17	24,92	639,34	29,82
OA27_0_100	23,89	12,57	39,90	6,41	334,29	23,41	7,20	2,92	71,07	18,62	187,77	11,73	430,92	23,17
OA27_0_100	18,81	10,96	52,67	7,46	253,68	20,22	8,64	2,93	40,18	16,78	141,61	9,99	194,13	14,76
OA27_0_100	< LOD	20,55	27,55	6,23	9839,69	275,83	6,38	2,84	32,96	17,18	239,46	13,40	303,31	20,30
OA27_100_350	10,58	6,07	25,23	5,87	27,88	9,08	5,82	2,54	< LOD	23,19	32,67	5,03	64,94	8,72
OA27_100_350	8,46	5,50	23,60	6,00	18,28	8,34	4,16	2,37	< LOD	23,12	25,35	4,56	54,81	8,08
OA27_100_350	< LOD	9,37	34,55	6,20	27,98	9,44	7,20	2,72	30,50	16,57	33,72	5,30	81,12	9,95
OA27_350_430	71,28	34,27	< LOD	9,64	661,89	33,10	11,48	4,29	< LOD	22,16	1681,99	51,42	3609,74	105,54
OA27_350_430	75,72	36,05	< LOD	9,88	685,49	36,60	11,09	4,59	46,41	18,37	1584,14	52,92	4524,16	138,99
OA27_350_430	62,17	35,12	< LOD	10,21	708,16	36,37	13,26	4,54	42,29	17,76	1598,01	51,88	3861,98	117,77
OA27_430_480	< LOD	17,30	< LOD	9,51	89,61	13,12	7,19	2,82	49,21	17,46	164,47	10,93	419,37	22,85
OA27_430_480	< LOD	17,37	< LOD	9,23	66,52	11,78	7,00	2,78	29,78	16,29	166,53	11,00	295,99	18,68
OA27_430_480	< LOD	19,61	< LOD	8,87	98,79	13,83	5,94	2,82	58,55	18,27	208,99	12,69	339,72	20,49
OA28_0_200	< LOD	36,38	21,09	5,19	882,63	39,44	7,61	3,17	55,93	17,26	880,41	30,81	1499,02	51,74
OA28_0_200	< LOD	32,67	37,80	6,34	988,14	44,57	< LOD	4,48	64,90	18,60	622,46	25,14	1566,27	56,15
OA28_0_200	< LOD	28,60	22,30	5,58	724,14	34,46	< LOD	4,27	40,69	16,19	530,45	21,19	1412,58	48,89
OA28_200_400	34,10	20,90	18,03	5,29	404,11	26,30	7,16	3,35	43,09	17,40	544,73	23,08	977,03	40,03
OA28_200_400	34,79	18,18	42,54	6,03	442,85	24,64	4,72	2,82	42,97	15,44	518,77	19,87	2563,83	74,39
OA28_200_400	< LOD	35,45	17,00	5,26	492,96	28,36	9,52	3,37	37,15	16,57	792,13	29,07	921,98	37,12
OA29_0_40	110,09	34,32	241,46	14,24	11105,92	358,91	< LOD	6,67	165,87	28,70	1110,01	44,25	5055,10	170,57
OA29_0_40	75,50	29,55	128,03	11,66	4253,31	142,04	9,17	4,26	175,50	26,44	972,01	37,08	4800,54	151,13
OA29_0_40	73,23	29,87	115,82	10,41	5709,83	182,20	8,28	4,23	179,75	26,73	1003,37	37,86	7031,24	212,49
OA29_40_200	9,18	5,92	55,71	7,15	127,94	16,16	20,59	3,82	58,68	19,28	22,54	4,85	130,43	13,11
OA29_40_200	< LOD	8,42	71,56	7,75	63,73	12,19	14,64	3,30	68,70	19,22	22,48	4,68	95,55	10,96
OA29_40_200	< LOD	8,20	69,42	7,73	87,76	13,45	16,89	3,42	66,58	18,96	21,56	4,60	99,58	11,10
OA29_200_420	< LOD	5,36	< LOD	7,21	14,28	8,24	12,13	2,96	33,42	16,46	5,39	3,11	21,07	5,97
OA29_200_420	< LOD	5,60	< LOD	7,84	22,04	9,30	7,65	2,78	29,88	17,11	5,00	3,22	25,72	6,64
OA29_200_420	< LOD	5,85	17,89	5,73	21,61	9,20	12,84	3,14	61,34	18,77	4,87	3,20	36,54	7,40
OA30_0_100	< LOD	56,16	197,21	14,81	1154,09	78,04	< LOD	8,63	299,26	48,65	769,81	44,71	1515,61	83,50
OA30_0_100	< LOD	51,76	248,80	16,85	1092,08	69,38	< LOD	7,20	249,94	42,18	782,33	41,61	1241,54	66,47
OA30_0_100	< LOD	49,53	484,22	22,36	1102,76	74,25	< LOD	8,40	320,51	49,05	665,59	39,24	1288,66	72,12
OA31_0_80	< LOD	17,94	< LOD	7,42	120,57	14,72	9,81	2,98	< LOD	23,66	181,30	11,63	212,37	15,73
OA31_0_80	< LOD	18,43	10,04	5,56	155,33	16,63	8,86	3,02	29,75	16,68	177,27	11,69	212,22	15,99
OA31_0_80	< LOD	18,57	10,53	5,40	132,41	15,87	13,34	3,36	< LOD	24,18	174,78	11,83	245,54	17,62
OA31_80_190	< LOD	11,26	43,57	6,63	33,49	9,11	< LOD	3,19	31,48	15,29	71,17	6,69	114,16	10,66
OA31_80_190	< LOD	11,01	34,56	6,01	31,89	8,71	3,93	2,24	< LOD	20,93	71,56	6,51	126,09	10,84
OA31_80_190	22,34	9,76	39,42	6,53	40,47	9,99	< LOD	3,51	< LOD	22,65	107,57	8,57	106,44	10,83
OA31_190_250	< LOD	15,92	34,73	5,88	53,01	10,06	8,08	2,62	< LOD	20,91	166,78	10,15	160,77	12,43
OA31_190_250	< LOD	13,79	31,56	6,50	44,77	10,91	7,16	2,85	< LOD	23,74	88,73	8,32	126,70	12,57
OA31_190_250	< LOD	17,33	35,71	6,10	30,51	9,11	6,39	2,65	< LOD	22,60	180,96	11,12	135,04	11,93
OA31_250_320	< LOD	6,95	< LOD	7,30	21,60	9,25	< LOD	3,21	< LOD	24,51	10,82	3,78	36,69	7,46
OA31_250_320	9,37	5,45	< LOD	7,38	23,30	9,17	< LOD	2,93	< LOD	24,17	19,75	4,39	35,06	7,18
OA31_250_320	< LOD	7,22	< LOD	7,36	26,49	9,94	< LOD	3,84	26,11	17,37	11,63	3,98	49,04	8,57
OA32_15_100	33,01	16,55	38,95	7,56	1096,87	45,78	< LOD	4,09	54,92	17,47	366,77	16,92	1240,77	45,20
OA32_15_100	< LOD	27,96	15,76	6,85	764,64	37,86	< LOD	4,17	63,85	18,70	464,94	20,55	989,74	40,05
OA32_15_100	40,97	15,48	34,58	6,77	716,44	33,26	6,27	2,85	56,08	16,62	346,27	15,54	1117,91	39,94
OA32_100_200	< LOD	23,89	16,22	5,63	907,65	37,82	< LOD	3,86	45,70	15,71	400,36	16,75	671,23	27,73
OA32_100_200	31,22	13,70	16,49	6,77	4564,73	132,67	< LOD	3,55	27,86	15,67	254,44	13,19	619,34	27,83
OA32_100_200	< LOD	22,05	34,07	6,18	1056,18	40,23	< LOD	3,45	49,31	15,31	365,65	15,22	622,68	25,46
OA32_200_300	< LOD	20,62	35,18	5,55	198,12	15,09	< LOD	3,31	22,73	13,26	349,12	14,21	422,16	19,17
OA32_200_300	37,05	19,33	28,19	5,60	334,27	21,29	< LOD	4,23	55,00	16,22	583,71	21,65	901,74	33,84
OA32_200_300	44,09	20,01	19,20	6,16	260,69	19,91	< LOD	4,53	52,08	17,02	550,21	22,00	889,51	35,50
OA32_300_480	< LOD	19,74	10,89	5,57	290,89	19,78	4,22	2,39	40,31	15,37	279,21	13,43	377,90	19,50
OA32_300_480	32,73	13,20	55,14	7,49	208,50	17,33	< LOD	3,58	< LOD	22,01	238,65	12,57	434,67	21,75
OA32_300_480	< LOD	17,53	47,95	6,36	151,44	14,05	5,19	2,32	42,61	14,95	235,88	11,73	222,53	14,00
OA33_0_50	10,55	6,56	77,72	7,58	70,97	11,46	10,82	2,81	39,05	15,99	45,44	5,57	251,35	16,20
OA33_0_50	< LOD	10,57	111,13	8,93	51,10	10,67	8,09	2,68	35,81	16,23	53,39	6,13	285,83	17,81
OA33_0_50	< LOD	10,48	66,67	7,22	56,19	10,96	11,14	2,89	53,86	17,19	52,47	6,06	253,42	16,62
OA34_0_100	152,56	73,04	59,79	9,40	2915,98	105,61	< LOD	10,95	300,07	32,77	6082,92	182,59	10679,83	318,91
OA34_0_100	< LOD	88,99	33,38	10,73	2663,52	94,52	16,68	6,28	595,20	42,22	4419,16	130,40	9437,60	272,85
OA34_0_100	177,63	63,93	69,13	9,33	2945,51	105,56	< LOD	10,05	406,10	36,54	4681,36	141,90	8312,76	250,14
OA34_100_200	< LOD	137,03	71,82	12,18	4718,00	174,81	25,66	9,40	953,28	63,13	7792,37	256,41	15596,22	508,20
OA34_100_200	< LOD	113,35	104,94	12,38	4266,78	154,25	22,86	8,05	1082,98	64,97	5770,11	185,60	11580,52	367,70
OA34_100_200	< LOD	123,29	58,67	11,33	3296,64	122,01	36,46	8,42	854,94	55,83	7276,98	226,13	10054,13	315,12
OA34_200_300	< LOD	104,70	144,63	9,98	4718,12	153,67	26,25	7,39	517,83	40,49	5915,31	173,91	9426,44	277,33
OA34_200_300	< LOD	95,38	104,14	10,44	3315,22	115,45	13,92	6,67	555,46	41,92	4775,80	143,68	10329,10	304,64
OA34_200_300	< LOD	103,40	59,26	9,52	2591,31	98,43	19,13	7,22	501,51	41,57	5263,04	163,02	9862,35	302,44

**Anexo IV - Resultados das medições efetuadas com analisador XRF em campo(unidades mg/kg)**

Amostras	As	As +/-	Cr	Cr +/-	Cu	Cu +/-	Hg	Hg +/-	Ni	Ni +/-	Pb	Pb +/-	Zn	Zn +/-
OA34_300_430	< LOD	73,15	< LOD	13,62	1051,56	47,33	< LOD	7,80	240,36	27,70	3063,46	91,66	9701,52	274,20
OA34_300_430	< LOD	63,08	54,89	8,41	906,50	44,56	32,25	5,01	182,66	26,12	2253,74	72,79	3186,30	104,86
OA34_300_430	< LOD	68,47	42,05	7,97	845,11	43,69	13,17	4,91	213,49	28,21	2452,07	80,26	3429,29	114,40
OA35_0_200	< LOD	17,78	16,25	5,30	129,32	13,39	4,19	2,36	28,59	14,41	222,82	11,56	1168,93	40,02
OA35_0_200	< LOD	15,34	31,12	5,48	195,92	15,17	< LOD	2,95	< LOD	19,30	179,52	9,68	903,14	31,58
OA35_0_200	< LOD	22,95	48,04	6,33	110,74	12,61	< LOD	3,61	< LOD	20,98	383,82	16,12	982,52	35,39
OA35_200_400	< LOD	14,03	21,74	5,51	61,94	10,63	4,55	2,34	< LOD	20,35	124,74	8,78	993,87	37,22
OA35_200_400	< LOD	13,29	24,22	5,62	91,20	11,93	< LOD	3,30	< LOD	20,05	106,76	7,97	516,15	23,71
OA35_200_400	< LOD	13,46	22,01	5,24	63,37	10,86	4,38	2,36	< LOD	21,75	109,86	8,35	471,30	23,19
OA35_400_450	< LOD	7,75	28,62	6,12	27,94	10,20	6,32	2,81	40,38	18,49	17,09	4,46	59,65	9,38
OA35_400_450	< LOD	7,07	17,20	5,81	20,21	9,37	6,33	2,74	45,62	18,30	10,44	3,80	35,08	7,46
OA35_400_450	< LOD	7,43	14,97	5,73	17,14	8,80	6,28	2,67	< LOD	24,17	15,46	4,12	31,47	7,00
OA36_0_100	< LOD	35,44	41,67	6,82	301,65	22,49	11,22	3,70	38,95	17,20	720,95	27,89	986,39	39,98
OA36_0_100	< LOD	31,30	46,61	6,89	267,29	19,71	21,63	3,85	43,50	16,22	654,06	24,30	1128,20	41,06
OA36_0_100	< LOD	39,53	158,90	9,75	308,53	22,22	20,38	4,13	48,01	17,38	976,30	34,06	860,44	35,47
OA36_100_250	< LOD	10,04	127,09	9,62	45,97	11,05	19,74	3,64	51,05	18,15	37,82	5,64	148,33	13,44
OA36_100_250	< LOD	8,65	83,99	8,16	22,13	9,21	18,16	3,43	57,48	18,19	31,17	5,13	70,24	9,39
OA36_100_250	< LOD	10,23	99,64	8,61	33,36	9,97	18,87	3,47	67,89	18,57	47,97	6,05	97,12	10,69
OA36_250_370	< LOD	6,95	87,38	8,86	40,42	11,84	8,71	3,11	69,76	20,97	7,56	3,83	41,44	8,52
OA36_250_370	< LOD	6,81	96,78	8,70	39,83	11,04	7,93	2,87	109,08	21,86	9,65	3,80	55,16	8,89
OA36_250_370	< LOD	7,29	99,98	8,71	33,26	11,14	14,06	3,49	72,55	20,95	10,51	4,12	48,81	8,96
OA37_10_100	< LOD	50,87	33,70	5,67	293,18	20,91	< LOD	5,53	61,99	17,67	1752,85	52,66	837,05	33,70
OA37_10_100	< LOD	58,65	42,54	5,78	234,05	19,25	< LOD	6,16	24,87	16,25	2194,71	65,49	875,28	35,71
OA37_10_100	< LOD	59,07	61,55	6,53	349,37	22,71	< LOD	6,10	59,92	17,59	2378,10	67,69	1077,55	39,84
OA37_100_200	< LOD	64,34	471,74	14,97	2177,46	78,83	< LOD	6,53	1081,03	56,46	2393,95	73,45	4127,59	125,54
OA37_100_200	112,01	44,07	208,25	9,56	7548,50	208,62	< LOD	6,61	176,54	23,63	2828,53	79,77	4697,08	132,12
OA37_100_200	< LOD	64,08	519,14	14,83	4778,72	141,03	< LOD	6,48	553,04	37,43	2691,26	77,12	4406,17	126,07
OA37_200_300	< LOD	26,73	97,22	8,16	370,61	23,30	< LOD	3,68	112,66	19,64	478,78	19,55	557,15	25,50
OA37_200_300	< LOD	24,56	159,53	10,34	372,37	23,34	< LOD	3,60	127,85	20,31	400,06	17,34	622,52	27,29
OA37_200_300	< LOD	21,28	174,76	10,59	1551,05	54,65	< LOD	3,36	133,68	19,98	321,49	14,64	982,60	36,02
OA37_300_490	< LOD	24,53	34,10	6,01	685,00	31,50	< LOD	3,82	57,82	16,16	428,90	17,41	522,46	23,47
OA37_300_490	< LOD	23,91	25,44	5,51	526,24	27,46	< LOD	3,66	25,27	14,70	390,31	16,69	520,46	23,86
OA37_300_490	45,95	18,26	104,99	7,52	636,62	29,57	< LOD	3,84	46,00	15,28	543,33	20,00	684,08	27,33
OA38_10_100	< LOD	41,49	50,14	7,39	1684,67	63,65	6,20	3,49	106,08	20,13	1035,98	36,02	25479,53	671,91
OA38_10_100	< LOD	37,36	111,83	8,88	1064,10	47,61	5,48	3,28	109,42	20,59	794,23	30,25	26139,84	706,83
OA38_10_100	39,84	26,16	14,53	6,16	990,61	48,26	< LOD	5,16	80,84	20,52	759,26	31,17	17564,97	511,97
OA38_100_210	22,73	11,82	50,22	7,21	158,83	17,55	4,76	2,86	145,24	23,60	143,31	10,70	1502,35	56,93
OA38_100_210	< LOD	17,07	26,66	6,11	115,24	14,48	6,22	2,74	25,43	16,11	156,15	10,69	736,39	32,79
OA38_100_210	< LOD	15,25	9,90	5,47	131,22	15,60	< LOD	3,60	< LOD	24,45	112,45	9,20	511,75	26,60
OA38_210_300	< LOD	7,54	23,82	6,32	30,91	10,25	7,26	2,84	< LOD	25,70	17,12	4,41	73,10	10,07
OA38_210_300	< LOD	8,52	38,02	6,63	41,30	11,94	4,80	2,82	< LOD	27,33	16,79	4,66	144,13	14,50
OA38_210_300	< LOD	6,58	12,07	5,57	19,26	9,25	6,26	2,73	41,05	18,04	8,11	3,61	63,81	9,39
OA39_40_100	< LOD	6,35	156,58	10,58	< LOD	12,27	22,34	3,44	72,03	17,75	9,75	3,45	62,19	8,41
OA39_40_100	13,86	4,89	174,55	11,41	17,66	9,15	26,16	3,85	102,63	20,17	9,86	3,68	73,55	9,44
OA39_40_100	7,80	4,50	160,97	10,59	19,89	8,60	23,12	3,42	83,40	17,97	13,10	3,66	67,71	8,54
OA39_100_180	8,34	4,74	151,02	10,72	19,45	9,17	32,42	4,12	74,39	18,63	12,23	3,82	66,31	9,02
OA39_100_180	10,30	4,53	182,94	11,72	20,77	8,82	30,36	3,85	87,97	18,45	10,86	3,55	61,93	8,38
OA39_100_180	11,56	4,54	182,01	12,00	22,43	8,89	29,01	3,76	83,02	18,13	10,48	3,50	60,24	8,26
OA39_180_250	< LOD	5,49	< LOD	7,26	13,06	8,41	11,07	3,02	< LOD	23,76	< LOD	4,46	15,27	5,69
OA39_180_250	< LOD	5,05	< LOD	6,93	17,97	8,47	10,58	2,87	< LOD	22,76	< LOD	4,09	19,26	5,82
OA39_180_250	< LOD	5,33	< LOD	7,24	< LOD	11,69	11,63	2,91	< LOD	21,65	< LOD	4,32	15,01	5,38
OA40_0_100	< LOD	39,21	82,40	6,47	748,29	33,42	12,11	3,42	214,31	23,09	1154,26	35,58	1729,45	54,15
OA40_0_100	< LOD	62,04	95,27	8,36	736,46	37,58	13,74	4,66	242,10	27,59	2262,70	70,16	3374,55	105,75
OA40_0_100	< LOD	40,84	77,47	8,18	741,85	34,82	< LOD	5,04	149,72	21,52	1109,98	36,13	1568,10	52,59
OA40_100_200	32,42	15,76	114,58	8,53	315,19	22,51	< LOD	3,96	134,56	21,60	319,43	15,73	747,36	32,15
OA40_100_200	22,56	12,76	188,85	10,37	448,81	27,34	< LOD	3,68	183,87	24,00	200,21	12,05	691,34	30,81
OA40_100_200	< LOD	51,40	154,60	9,10	457,23	28,27	6,78	3,73	144,88	23,07	1606,13	52,11	711,86	32,22
OA40_200_300	< LOD	39,03	< LOD	26,10	500,15	27,19	5,15	3,23	1133,40	51,93	1089,70	34,46	6653,31	172,71
OA40_200_300	< LOD	45,24	31,59	16,61	605,67	31,35	8,23	3,54	1539,18	64,86	1414,52	43,75	7354,70	195,48
OA40_200_300	< LOD	40,89	58,43	18,95	704,79	33,17	5,06	3,31	1423,67	59,92	1188,81	36,99	6879,16	178,57
OA40_300_500	< LOD	28,62	23,55	9,46	457,63	25,10	6,13	2,81	461,80	31,54	603,69	21,90	2732,92	77,88
OA40_300_500	< LOD	45,70	< LOD	16,00	439,21	25,98	19,29	3,51	514,50	35,09	1509,00	46,31	5710,34	155,85
OA40_300_500	53,32	18,59	42,52	9,74	1821,85	60,77	< LOD	3,96	469,53	31,82	537,72	20,22	2714,34	77,52
OA41_0_100	< LOD	32,17	200,32	10,56	596,16	33,67	6,43	3,36	244,11	27,92	555,33	23,89	1011,58	41,90
OA41_0_100	50,61	20,88	177,05	10,54	787,03	40,00	6,87	3,49	293,36	30,15	500,83	22,39	997,82	41,74
OA41_0_100	80,96	23,72	211,58	10,66	770,99	39,08	6,06	3,67	313,16	30,66	652,32	26,58	1011,65	41,69
OA41_100_200	< LOD	232,47	241,33	8,17	3436,73	135,37	37,11	13,97	1040,76	68,40	22431,69	719,97	7611,90	260,59
OA41_100_200	< LOD	243,63	117,14	6,20	4351,86	160,28	< LOD	21,83	1028,56	66,54	25824,27	804,99	7110,49	238,30
OA41_100_200	< LOD	256,58	167,65	6,55	3716,96	147,01	39,19	15,36	1013,23	69,08	26328,22	858,22	7214,76	252,62
OA41_200_300	313,75	58,05	887,18	20,19	1229,23	55,01	< LOD	8,75	321,06	32,78	3729,92	114,49	3725,22	120,72
OA41_200_300	88,63	36,88	269,73	11,60	1033,99	48,85	< LOD	6,12	361,99	33,90	1557,78	53,64	2993,60	100,03
OA41_200_300	84,16	41,97	210,59	10,40	1127,00	52,63	< LOD	7,01	334,63	33,45	1972,81	66,47	3352,16	112,03
OA41_300_400	< LOD	45,23	116,92	8,92	732,28	38,13	< LOD	5,50	185,63	25,48	1141,10	40,60	2151,59	74,06
OA41_300_400	< LOD	51,07	76,84	7,51	1027,89	49,54	< LOD	6,14	221,71	28,40	1295,71	47,14	2238,69	80,32
OA41_300_400	64,73	32,91	245,12	11,60	764,68	39,06	< LOD	5,69	191,53	25,69	1324,29	45,64	2118,10	73,07

## Anexo IV - Resultados das medições efetuadas com analisador XRF em campo(unidades mg/kg)

Amostras	As	As +/-	Cr	Cr +/-	Cu	Cu +/-	Hg	Hg +/-	Ni	Ni +/-	Pb	Pb +/-	Zn	Zn +/-
OA41_400_500	< LOD	13,95	< LOD	7,50	46,53	10,77	< LOD	3,18	34,20	16,97	107,40	8,97	124,24	12,20
OA41_400_500	< LOD	14,55	< LOD	7,44	96,30	13,88	< LOD	3,61	38,34	17,42	98,55	8,70	146,97	13,41
OA41_400_500	14,30	8,85	< LOD	7,49	66,43	11,67	< LOD	3,47	31,46	16,35	84,19	7,77	87,71	10,10
OA42_0_100	258,29	21,38	43,48	6,53	624,43	32,04	< LOD	5,65	153,92	22,04	424,62	18,53	1283,87	46,18
OA42_0_100	68,36	18,49	76,60	7,27	615,98	33,51	7,93	3,43	236,31	26,89	394,12	18,56	1185,31	45,80
OA42_0_100	103,46	19,15	73,05	6,88	523,69	29,71	8,94	3,57	199,41	24,62	422,25	18,94	1030,04	40,43
OA42_100_200	27,82	18,43	255,44	9,65	781,04	36,92	7,11	3,09	704,82	41,94	469,25	19,82	1178,41	43,45
OA42_100_200	55,40	17,92	209,56	9,40	539,78	30,81	< LOD	4,66	784,86	45,95	389,81	18,16	1429,24	51,78
OA42_100_200	49,00	19,29	148,49	9,80	1174,89	49,53	5,53	3,19	707,90	43,40	467,78	20,40	1328,47	48,96
OA42_200_300	< LOD	35,52	59,14	6,92	716,40	36,14	5,53	3,26	177,49	23,99	748,92	28,46	1965,78	66,40
OA42_200_300	< LOD	38,88	95,32	8,01	683,50	37,84	8,22	3,54	188,91	26,35	799,08	32,13	2784,20	94,86
OA42_200_300	< LOD	45,11	33,23	6,78	781,98	39,81	< LOD	5,33	179,23	25,20	1106,08	39,83	1954,98	68,98
OA42_300_500	< LOD	22,89	25,25	6,88	233,09	18,42	< LOD	3,85	157,36	21,54	337,09	15,61	645,77	28,04
OA42_300_500	< LOD	22,33	24,22	6,59	210,37	17,84	5,47	2,68	181,25	22,92	318,18	15,30	709,35	30,29
OA42_300_500	< LOD	21,56	16,32	6,97	250,21	19,28	< LOD	3,72	149,24	21,44	295,75	14,57	616,03	27,53
OA43_0_100	< LOD	30,04	< LOD	8,22	523,96	29,30	38,77	4,76	56,77	17,62	548,26	22,29	918,08	36,88
OA43_0_100	< LOD	29,97	40,36	6,45	471,77	28,65	14,26	3,59	68,39	18,89	517,64	22,23	788,12	34,47
OA43_0_100	< LOD	29,99	40,93	6,73	380,52	25,84	9,49	3,33	59,73	18,66	507,67	22,28	680,47	31,73
OA43_100_200	188,87	40,24	148,90	9,58	1283,52	52,09	< LOD	7,28	183,64	24,46	2117,88	63,99	2267,24	73,37
OA43_100_200	< LOD	63,68	127,49	9,97	1454,95	65,21	< LOD	7,27	225,39	30,19	1895,57	66,72	2586,31	93,59
OA43_100_200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OA43_200_300	< LOD	37,71	110,34	8,37	706,19	34,70	5,65	3,36	69,09	18,24	894,32	31,45	1388,03	49,26
OA43_200_300	< LOD	39,74	421,66	14,29	719,00	36,11	7,41	3,48	64,54	18,56	959,06	34,13	1251,59	46,97
OA43_200_300	< LOD	48,30	126,55	9,32	8755,83	267,36	9,50	4,11	97,31	22,35	1228,05	44,35	8408,84	251,24
OA43_300_410	88,52	39,18	485,85	16,75	2211,88	83,33	12,92	5,02	164,08	25,54	1784,30	59,76	3577,67	115,93
OA43_300_410	< LOD	57,48	412,33	16,09	2550,96	98,81	10,67	4,87	212,34	29,46	1533,22	56,00	3745,41	128,12
OA43_300_410	62,79	37,71	234,21	12,28	2204,19	83,88	10,00	4,71	223,95	28,54	1637,57	56,13	5045,60	158,02
OA44_50_150	12,23	5,89	9,66	5,57	31,80	10,82	10,53	3,28	34,71	18,52	16,91	4,60	41,03	8,33
OA44_50_150	< LOD	9,63	13,15	5,52	35,49	10,59	13,30	3,30	35,79	17,70	33,50	5,53	44,80	8,21
OA44_50_150	< LOD	9,40	21,94	5,75	31,38	10,53	9,52	3,05	35,31	18,00	30,80	5,45	40,84	8,08
OA44_150_300	< LOD	7,93	14,17	5,57	22,42	10,06	16,22	3,59	45,85	18,96	14,04	4,30	38,00	8,02
OA44_150_300	< LOD	7,86	32,00	6,27	22,91	9,42	12,13	3,09	37,35	17,25	19,97	4,44	41,92	7,76
OA44_150_300	9,01	5,47	24,98	5,97	31,07	10,24	19,78	3,72	36,82	17,73	17,61	4,41	41,59	7,99
OA45_0_100	< LOD	57,72	89,32	8,74	1274,35	49,65	8,68	4,24	237,61	25,47	2261,15	64,90	3729,19	106,68
OA45_0_100	119,97	39,19	170,57	9,88	1488,38	61,49	< LOD	6,90	265,40	29,60	1813,80	59,70	3546,95	113,37
OA45_0_100	< LOD	50,77	191,84	10,08	1318,72	54,51	10,32	4,15	236,59	27,23	1517,18	49,75	2689,21	86,69
OA45_100_200	134,53	36,62	85,33	7,82	1744,60	66,52	< LOD	6,44	161,75	24,10	1673,52	53,98	3105,93	97,90
OA45_100_200	< LOD	60,58	120,92	8,72	1500,65	61,95	14,43	4,87	148,42	24,53	2014,50	65,37	3316,67	107,26
OA45_100_200	135,96	36,18	71,08	7,91	1321,59	55,16	< LOD	6,83	133,81	22,85	1593,43	52,37	3675,59	114,20
OA45_200_300	66,10	30,79	146,10	9,53	1957,44	70,06	< LOD	5,55	836,31	46,89	1293,72	42,35	2367,52	75,63
OA45_200_300	< LOD	37,98	88,29	8,80	1411,59	52,92	7,86	3,43	299,59	27,41	964,41	32,26	2379,17	72,72
OA45_200_300	62,75	27,77	178,65	9,77	1662,84	60,88	7,12	3,71	281,17	27,41	1087,01	36,21	2561,54	79,09
OA45_300_400	< LOD	36,98	29,57	6,73	1040,87	43,19	< LOD	4,67	117,98	20,09	901,38	30,79	1943,95	62,11
OA45_300_400	< LOD	38,08	49,65	6,83	996,56	41,29	5,29	3,17	143,02	20,89	1014,12	33,11	2203,53	67,49
OA45_300_400	128,82	30,69	59,46	6,56	1353,34	54,44	< LOD	5,40	158,43	23,18	1192,19	40,27	3177,48	97,96
OA45_400_500	145,98	46,81	183,19	12,18	3197,15	125,51	< LOD	8,02	479,65	44,21	1967,37	72,99	4974,59	174,01
OA45_400_500	< LOD	55,87	151,09	9,23	2220,17	78,28	13,05	4,47	241,94	27,20	1904,72	59,13	3591,08	108,92
OA45_400_500	< LOD	56,91	114,75	9,44	2136,34	77,67	7,42	4,44	223,86	27,11	1862,12	59,25	3405,83	106,30
OA46_0_100	< LOD	40,92	118,68	11,71	1118,84	45,07	15,09	3,67	507,11	34,53	1173,18	37,46	2289,77	70,34
OA46_0_100	< LOD	36,30	133,58	12,40	1420,93	52,69	5,94	3,22	647,56	38,70	896,11	30,22	2227,53	68,28
OA46_0_100	< LOD	55,89	136,15	14,29	1828,37	67,64	14,12	4,28	517,61	37,23	1947,86	60,26	3238,21	99,70
OA46_100_200	< LOD	33,96	50,94	7,68	429,43	26,79	5,63	3,15	181,27	23,99	696,27	26,86	2393,92	77,39
OA46_100_200	< LOD	28,00	59,22	7,29	1257,84	49,24	< LOD	3,94	108,83	19,62	511,31	20,64	1042,77	39,18
OA46_100_200	< LOD	35,67	45,32	7,57	483,11	28,60	5,61	3,25	133,39	21,89	763,41	28,79	1246,66	46,81
OA46_200_300	< LOD	21,24	31,68	5,95	104,89	13,15	< LOD	3,62	43,39	16,29	288,12	14,40	474,75	23,46
OA46_200_300	< LOD	22,34	< LOD	9,04	129,90	13,96	< LOD	3,62	46,34	16,02	336,44	15,42	560,15	25,31
OA46_200_300	< LOD	23,30	< LOD	7,48	128,18	14,21	< LOD	3,52	41,34	16,14	336,48	15,79	413,71	21,52
OA46_300_500	< LOD	30,27	51,12	6,26	162,36	15,81	< LOD	4,23	51,18	16,75	600,20	23,14	1253,49	44,86
OA46_300_500	31,38	19,36	20,19	6,00	165,08	14,91	7,37	2,95	63,91	16,31	613,52	22,00	1166,40	39,84
OA46_300_500	< LOD	28,57	102,88	7,53	152,97	14,99	< LOD	4,05	50,46	16,28	562,49	21,59	974,69	36,55
OA46_500_530	< LOD	5,71	< LOD	7,26	18,14	8,94	< LOD	3,43	< LOD	24,14	6,23	3,33	24,26	6,48
OA46_500_530	< LOD	6,35	< LOD	7,75	< LOD	13,66	< LOD	3,50	34,41	18,50	< LOD	5,14	23,35	6,82
OA46_500_530	< LOD	6,53	< LOD	7,96	21,07	9,58	5,61	2,70	35,00	18,04	9,95	3,82	28,59	7,10

<LOD - Concentração abaixo do limite de deteção  
- Análise não realizada


## Anexo V - Concentrações dos compostos "metálicos" considerados para o caso de estudo (unidades mg/kg)

Substâncias metálicas consideradas	trióxido de arsénio		óxido de crómio (VI)		óxido de cobre (II)		compostos de chumbo		dióxido de níquel		óxido de zinco	
	LAB	XRFP	LAB	XRFP	LAB	XRFP	LAB	XRFP	LAB	XRFP	LAB	XRFP
Método analítico												
OA1_0_100	5	12	-	-	26	44	17	25	95	154	93	154
OA1_300_350	5	11	-	-	26	31	10	12	104	130	65	84
OA2_0_70	37	53	-	-	240	290	604	480	82	88	2496	1701
OA2_70_200	116	322	-	-	1095	2208	8575	5846	586	997	5831	7002
OA2_200_380	57	151	-	-	1579	8668	3789	2384	313	576	2401	4106
OA3_0_100	9	30	-	-	107	280	119	245	45	62	317	833
OA3_100_150	5	14	-	-	27	66	17	30	86	112	70	128
OA4_200_350	4	13	-	-	36	48	13	17	158	234	74	112
OA5_0_100	8	15	-	-	11	25	33	38	23	< LOD	60	86
OA5_300_350	9	< LOD	-	-	63	68	127	151	44	37	158	111
OA6_0_150	8	< LOD	-	-	247	163	2068	686	34	48	443	516
OA6_150_350	3	< LOD	-	-	19	45	52	95	41	50	67	106
OA7_100_400	3	< LOD	84	146	18	47	38	50	54	120	48	100
OA8_0_100	26	89	303	366	591	1135	1298	1271	302	225	1264	2280
OA8_300_400	3	14	56	130	13	40	22	28	19	60	43	90
OA9_0_50	17	51	139	257	766	857	530	747	79	134	1267	2063
OA9_50_300	2	14	26	52	11	63	15	37	16	67	31	110
OA10_0_100	13	109	96	42	205	316	511	857	57	72	589	1005
OA10_100_400	4	20	88	114	28	65	65	77	53	91	107	222
OA11_0_100	29	119	102	235	207	444	524	975	130	318	650	1177
OA11_100_180	15	81	59	27	10	345	14	400	25	97	41	648
OA11_180_400	6	23	29	44	28	72	28	60	37	57	60	152
OA12_0_100	3	13	77	104	31	70	30	33	59	115	52	78
OA13_250_350	8	< LOD	29	238	5	62	<10	28	15	112	27	118
OA14_0_100	11	< LOD	51	91	412	473	857	1238	77	98	304	416
OA14_100_200	17	72	214	167	162	518	130	298	158	190	506	1150
OA15_100_200	10	< LOD	28	< LOD	56	96	2030	2180	24	< LOD	654	1172
OA15_200_350	6	44	43	41	41	102	144	198	28	66	190	542
OA16_0_150	5	< LOD	251	98	71	104	192	205	118	142	249	364
OA16_150_200	3	< LOD	42	38	28	72	211	127	33	61	100	216
OA18_0_100	29	85	79	296	557	1160	846	632	127	296	880	1266
OA18_100_200	4	< LOD	28	26	86	377	128	150	23	68	227	294
OA18_200_400	<1	< LOD	5	< LOD	14	23	10	8	5	< LOD	12	16
OA19_200_300	8	< LOD	37	80	41	93	237	644	22	< LOD	103	192
OA19_300_500	9	< LOD	41	81	47	110	195	179	26	48	126	224
OA20_0_100	3	< LOD	28	19	10	30	89	142	18	< LOD	44	117
OA20_100_200	3	< LOD	18	< LOD	8	25	20	36	13	48	37	49
OA21_0_100	13	84	142	162	229	381	402	823	98	142	1133	2073
OA21_100_200	18	81	108	297	384	776	551	485	378	693	986	1507
OA21_200_350	3	< LOD	35	26	14	52	<10	24	25	58	28	73
OA22_0_80	65	123	181	178	687	866	1976	938	160	143	1704	2620
OA22_80_120	1	< LOD	6	< LOD	16	25	<10	8	6	< LOD	10	19
OA22_120_260	4	15	121	144	28	59	16	42	97	128	59	123
OA23_0_60	24	< LOD	102	73	606	405	2379	4688	78	79	1135	2073
OA23_60_150	9	< LOD	34	20	41	57	939	1131	22	< LOD	303	408
OA23_150_220	25	34	138	215	113	139	315	321	82	75	469	860
OA23_220_340	15	< LOD	42	113	45	133	247	508	27	63	182	469
OA25_0_100	31	115	143	245	1459	1686	638	769	153	371	2561	6276
OA25_100_250	14	53	139	234	5698	745	602	344	128	241	640	1275
OA25_250_320	7	< LOD	168	236	142	139	298	420	88	107	304	403
OA25_320_420	22	62	79	170	111	143	256	452	28	63	181	363
OA26_0_100	29	100	84	155	481	821	1832	1685	72	89	3975	4199
OA26_100_200	18	< LOD	139	759	2608	3667	6258	3402	65	127	3262	11833
OA27A_0_180	8	< LOD	35	53	171	341	410	430	24	41	395	713
OA27_0_100	10	28	70	77	166	4345	195	190	49	75	209	384

## Anexo V - Concentrações dos compostos "metálicos" considerados para o caso de estudo (unidades mg/kg)

Substâncias metálicas consideradas	trióxido de arsénio		óxido de crómio (VI)		óxido de cobre (II)		compostos de chumbo		dióxido de níquel		óxido de zinco	
	LAB	XRFP	LAB	XRFP	LAB	XRFP	LAB	XRFP	LAB	XRFP	LAB	XRFP
Método analítico												
OA27_100_350	10	13	48	53	16	31	30	31	36	47	87	83
OA27_350_430	28	92	53	< LOD	387	856	1503	1621	49	69	2083	4958
OA27_430_480	3	< LOD	60	< LOD	30	106	69	180	40	71	122	436
OA28_0_200	12	< LOD	58	52	799	1081	780	678	51	83	1515	1851
OA28_200_400	12	45	55	50	298	558	670	619	40	64	854	1845
OA29_0_40	61	114	272	311	6416	8779	885	1028	329	269	4829	6980
OA29_40_200	3	12	84	126	40	116	13	22	51	100	61	135
OA29_200_420	1	< LOD	33	34	8	24	<10	5	21	64	16	34
OA30_0_100	35	< LOD	253	595	896	1395	566	739	263	449	1158	1672
OA31_0_80	4	< LOD	26	20	133	170	93	178	18	46	155	277
OA31_80_190	10	29	48	75	19	44	41	83	29	49	96	143
OA31_190_250	8	< LOD	54	65	52	53	109	145	31	< LOD	260	175
OA31_250_320	2	12	9	< LOD	4	30	<10	14	6	40	<10	50
OA33_0_50	4	14	170	164	38	74	38	50	93	67	188	327
OA35_0_200	10	< LOD	42	61	71	182	119	262	26	44	748	1263
OA35_200_400	6	< LOD	38	44	95	90	72	114	19	< LOD	470	819
OA35_400_450	3	< LOD	33	39	7	27	<10	14	21	67	16	52
OA36_0_100	13	< LOD	121	158	151	366	501	784	62	67	702	1230
OA36_100_250	5	< LOD	172	199	25	42	25	39	81	91	77	130
OA36_250_370	4	< LOD	144	182	25	47	<10	9	105	130	50	60
OA37_10_100	13	< LOD	97	88	251	365	2447	2109	68	76	726	1153
OA37_100_200	22	148	304	767	1460	6044	2002	2638	168	935	3413	5469
OA37_200_300	8	< LOD	234	276	261	956	296	400	149	193	734	894
OA37_300_490	13	61	83	105	561	770	449	454	68	67	492	714
OA38_10_100	12	53	68	113	924	1558	659	863	52	153	20992	28596
OA38_100_210	8	30	56	56	75	169	114	137	27	132	535	1137
OA38_210_300	3	< LOD	60	47	16	38	23	14	24	64	81	116
OA39_180_250	2	< LOD	48	< LOD	5	19	<10	<LOD	31	< LOD	15	20
OA40_0_100	25	< LOD	259	163	573	928	1349	1509	223	313	1672	2758
OA40_100_200	11	36	112	293	761	509	203	709	164	239	722	889
OA40_200_300	27	< LOD	109	86	387	754	7617	1231	1427	2116	5812	8633
OA40_300_500	17	70	139	63	399	1133	758	883	309	747	2474	4612
OA41_0_100	9	87	245	377	570	898	438	569	226	439	611	1249
OA41_100_200	35	< LOD	212	337	4034	4794	47944	24861	514	1593	2858	9067
OA41_200_300	37	214	329	875	1128	1413	2616	2420	266	526	4027	4163
OA41_300_400	19	85	189	281	1020	1052	1166	1254	195	309	1891	2690
OA41_400_500	6	19	45	< LOD	57	87	65	97	35	54	114	148
OA42_0_100	103	189	103	124	375	735	336	414	155	305	743	1446
OA42_100_200	40	58	257	393	959	1040	428	442	830	1135	1549	1627
OA42_200_300	17	< LOD	82	120	554	909	508	885	117	282	2060	2771
OA42_300_500	8	< LOD	58	42	115	289	248	317	185	252	410	815
OA43_0_100	20	< LOD	117	78	409	573	473	525	94	96	778	986
OA43_100_200	39	249	256	265	944	1712	3552	2007	220	317	1872	3009
OA43_200_300	19	< LOD	188	421	500	4242	8258	1027	99	119	1542	4567
OA43_300_410	62	100	427	725	1335	2903	1513	1652	207	310	2869	5112
OA44_50_150	6	16	37	29	13	41	11	27	28	55	25	52
OA44_150_300	6	12	49	46	34	32	273	17	42	62	60	50
OA45_400_500	47	193	319	287	1664	3147	1830	1911	271	488	3095	4948
OA46_0_100	35	< LOD	174	249	7832	1820	854	1339	408	864	3265	3206
OA46_100_200	10	< LOD	148	100	380	904	277	657	139	219	921	1936
OA46_200_300	12	< LOD	60	61	164	151	262	320	47	68	509	599
OA46_300_500	20	41	109	111	308	200	876	592	81	86	1678	1403
OA46_500_530	<1	< LOD	15	< LOD	60	25	<10	8	40	54	35	31

Legenda:

 - Concentrações abaixo do limite de deteção

## Anexo VI - Resultados do analisador XRFP da fração inferior a 0,250 mm (unidades mg/kg)

Amostras	As	As +/-	Cd	Cd +/-	Cr	Cr +/-	Cu	Cu +/-	Hg	Hg +/-	Ni	Ni +/-	Pb	Pb +/-	Zn	Zn +/-
OA2_70_380	<LOD	40	<LOD	25	<LOD	10	1686	27	40	9	721	20	6833	60	4437	44
OA2_70_380	<LOD	39	<LOD	24	<LOD	10	1643	27	41	9	657	20	6450	58	4161	43
OA2_70_380	<LOD	39	<LOD	24	<LOD	9	1786	28	39	9	599	19	6672	59	4403	44
OA2_70_380	<LOD	40	<LOD	24	<LOD	10	1691	27	48	9	593	18	6929	61	4450	44
OA2_70_380	<LOD	40	<LOD	23	<LOD	10	1637	27	41	9	587	18	6818	60	4358	44
OA8_100_300	59	14	<LOD	21	<LOD	10	1750	25	19	6	146	10	2266	25	3709	36
OA8_100_300	33	14	<LOD	21	<LOD	11	1722	25	15	6	132	9	2339	25	3606	35
OA8_100_300	31	13	<LOD	21	<LOD	11	2029	26	24	5	135	9	2194	23	3957	36
OA8_100_300	28	14	<LOD	21	<LOD	11	1816	26	24	6	145	9	2118	24	3711	35
OA8_100_300	28	14	<LOD	21	<LOD	11	1798	26	29	6	140	9	2263	25	3751	36
OA14_0_100	<LOD	9	<LOD	17	<LOD	13	694	13	26	4	105	7	614	10	568	10
OA14_0_100	<LOD	11	<LOD	18	<LOD	13	810	14	28	4	104	7	883	12	568	10
OA14_0_100	<LOD	11	<LOD	18	<LOD	12	618	12	29	4	152	8	844	12	593	10
OA14_0_100	15	7	<LOD	17	<LOD	13	687	13	25	4	123	7	790	11	583	10
OA14_0_100	<LOD	10	<LOD	18	<LOD	13	592	12	21	4	122	7	717	11	568	10
OA25_0_250	<LOD	15	<LOD	18	<LOD	11	1312	20	27	5	211	10	1316	17	4081	36
OA25_0_250	<LOD	15	<LOD	18	<LOD	11	1428	21	30	5	211	10	1184	16	3678	34
OA25_0_250	<LOD	15	<LOD	19	<LOD	11	1218	19	30	5	219	10	1294	16	3642	32
OA25_0_250	<LOD	15	<LOD	18	<LOD	12	1109	18	35	5	175	9	1232	16	3957	35
OA25_0_250	<LOD	14	<LOD	19	<LOD	10	1454	21	35	5	286	11	1247	16	4146	35
OA34_100_200	<LOD	39	<LOD	21	<LOD	13	3789	40	53	9	744	19	8200	63	11942	88
OA34_100_200	<LOD	39	<LOD	21	<LOD	13	4491	45	70	9	750	19	7977	62	11490	85
OA34_100_200	<LOD	42	<LOD	20	<LOD	13	4088	46	42	9	700	19	8131	68	10762	87
OA34_100_200	<LOD	39	<LOD	21	<LOD	13	4578	46	57	9	755	19	8113	63	11642	86
OA34_100_200	<LOD	40	<LOD	20	<LOD	13	3908	42	58	9	870	20	8194	64	11031	84
OA38_0_100	<LOD	17	<LOD	19	<LOD	14	1433	22	<LOD	7	70	8	1487	18	30707	200
OA38_0_100	<LOD	17	<LOD	19	<LOD	13	1689	24	<LOD	7	85	8	1595	19	33541	219
OA38_0_100	<LOD	18	<LOD	19	<LOD	14	1541	24	<LOD	8	76	8	1603	20	30688	212
OA38_0_100	<LOD	17	<LOD	20	<LOD	14	1650	25	<LOD	7	69	8	1499	19	30196	205
OA38_0_100	<LOD	18	<LOD	18	<LOD	13	1451	23	<LOD	7	75	8	1575	20	30231	207
OA40_0_100	<LOD	17	<LOD	19	<LOD	13	881	15	25	5	242	10	1895	19	1712	19
OA40_0_100	<LOD	18	<LOD	18	<LOD	13	972	16	29	5	283	11	1993	21	1701	19
OA40_0_100	<LOD	18	<LOD	18	<LOD	13	1084	16	33	5	221	9	2131	20	2074	21
OA40_0_100	<LOD	18	<LOD	18	<LOD	13	1014	16	36	5	215	9	2206	21	1742	19
OA40_0_100	<LOD	18	<LOD	18	<LOD	13	1217	18	32	5	273	10	2073	21	2109	22
OA40_100_300	<LOD	17	<LOD	18	<LOD	15	966	17	21	5	1227	22	1712	19	6711	51
OA40_100_300	<LOD	17	<LOD	19	<LOD	16	841	15	27	5	1212	21	1864	20	6225	47
OA40_100_300	<LOD	18	<LOD	19	<LOD	16	826	15	19	5	1502	24	2009	21	6565	50
OA40_100_300	<LOD	17	<LOD	18	<LOD	16	726	15	17	5	1579	26	1624	19	5975	48
OA40_100_300	<LOD	17	<LOD	18	<LOD	17	727	14	21	5	1099	21	1683	19	6303	49
OA45_0_200	78	15	<LOD	20	<LOD	10	1788	24	26	6	239	10	2901	27	3835	34
OA45_0_200	57	15	<LOD	20	<LOD	10	1755	24	26	6	225	10	2978	28	3589	33
OA45_0_200	<LOD	22	<LOD	19	<LOD	10	2056	26	38	6	302	12	2809	27	3591	33
OA45_0_200	<LOD	22	<LOD	19	<LOD	10	2233	27	36	6	215	10	2879	27	3784	33
OA45_0_200	56	15	<LOD	20	<LOD	10	1952	25	29	6	247	11	2972	28	3627	33
OA46_0_100	<LOD	16	<LOD	19	<LOD	14	1741	22	32	5	690	15	1710	18	3256	28
OA46_0_100	<LOD	17	<LOD	18	<LOD	14	1689	22	38	5	635	15	1866	20	3194	29
OA46_0_100	<LOD	16	<LOD	17	<LOD	14	1504	20	32	5	587	14	1636	18	2887	27
OA46_0_100	<LOD	16	<LOD	18	<LOD	14	1833	22	28	4	650	15	1760	18	3009	27
OA46_0_100	<LOD	16	<LOD	18	<LOD	14	1569	20	31	5	588	14	1743	18	2926	26

Legenda:  
 <LOD - Concentração  
 abaixo do limite de  
 detecção