

Avaliação do estado de contaminação de solos na envolvente de uma unidade industrial e possíveis soluções

Maria Inês da Encarnação de Sousa

Mestrado de Ciências e Tecnologia do Porto

Departamento de Ciências

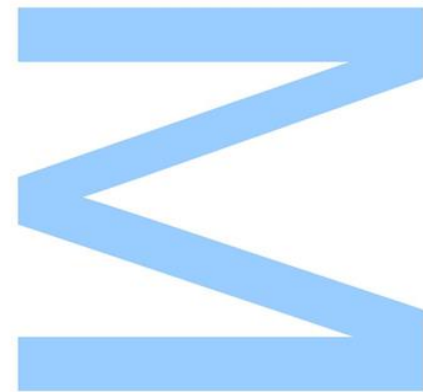
2021

Orientador

Maria da Nazaré Figueiredo P. de Sousa Couto, Investigadora CENSE, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade NOVA de Lisboa

Coorientador

António José Guerner Dias, Professor Doutor, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

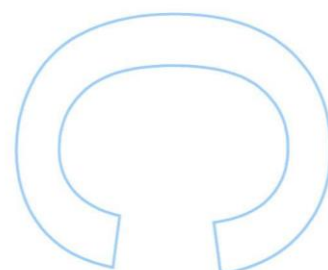
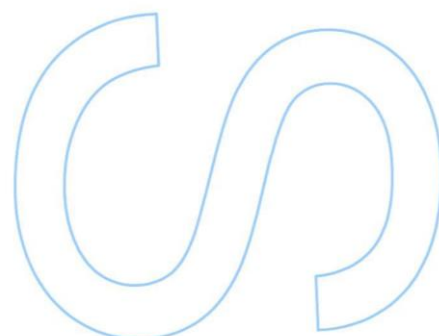
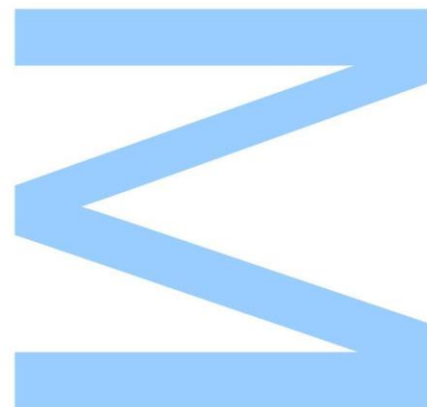




Todas as correções determinadas pelo júri, e só essas, foram efetuadas.

O Presidente do Júri,

Porto, ____/____/____



Agradecimentos

Gostaria de agradecer a contribuição e o apoio de várias pessoas e instituições sem as quais este trabalho não teria sido realizado.

À Professora Doutora Maria da Nazaré Couto por toda a atenção, pelas dicas e conhecimento que transmitiu durante a realização deste trabalho e pela paciência e disponibilidade que sempre teve para tirar as minhas dúvidas e ajudar quando precisava.

Ao Professor Doutor António Guerner Dias pela confiança que depositou em mim, pelo apoio e acompanhamento durante a realização deste relatório.

À CONGEO, Lda. por possibilitar a realização do estágio curricular no âmbito do 2.º ano do Mestrado em Ciências e Tecnologia do Ambiente. E também aos colegas que tive o prazer de conhecer durante o trabalho de campo.

A todos os professores da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto que ao longo destes anos contribuíram para a minha formação académica.

A todos os meus amigos e colegas de curso, que estiveram ao meu lado durante esta fase, dando-me apoio, companheirismo e força.

Por último, à minha família, especialmente aos meus pais e irmão, por todo o apoio ao longo dos anos e por me darem sempre um incentivo em todos os momentos e nunca me deixarem desistir, e também ao meu namorado, por toda a paciência, compreensão, amizade e por todos estes anos juntos nas vitórias e nas derrotas.

Resumo

O solo é um recurso que fornece uma vasta gama de bens e serviços de ecossistema que regulam a vida no planeta. Embora este complexo sistema biogeoquímico seja mais conhecido como um meio que suporta a produção agrícola e florestas, o solo é um componente fundamental de um conjunto diversificado de processos ecológicos, desde o ciclo da água, fluxos de carbono terrestre até ciclos de nutrientes. Contudo, como resultado da expansão urbana e revolução industrial, a contaminação dos solos tornou-se um problema global da atualidade.

O presente relatório de estágio teve como base um estudo, dividido em 2 fases distintas (1ª Fase e 2ª Fase), cujo objetivo foi avaliar o estado de contaminação dos solos. A área em estudo trata-se da envolvente de uma unidade industrial inserida no norte de Portugal. Assim, em cada fase, procedeu-se à execução de poços de amostragem no terreno, previamente definidos, para recolha integral de amostras de solo. Em cada poço de amostragem recolheram-se duas amostras compósitas de solo, uma mais superficial e outra mais profunda. As amostras foram posteriormente enviadas para um laboratório certificado para análise.

Os resultados obtidos da análise aos solos tiveram como valores de referência os constantes nos anexos do Guia Técnico – Valores de Referência para o Solo, adaptados das Normas de Ontário (publicados no documento “Soil, Ground Water and Sediment Standards for Use Under part XV.1 of the Environmental Protection Act”, Ministry of the Environment, April 15, 2011), considerando o uso do solo e os recetores potencialmente expostos.

Após a análise dos resultados das sondagens de amostragem de solos realizadas, na 1ª Fase detetou-se contaminação de pelo menos um contaminante em 6 num total de 9 amostras, sendo que apenas em duas a contaminação existe em profundidade (2,50 m). Os parâmetros que se encontram acima dos valores de referência, para a 1ª Fase, são o cobalto, o cobre, o crómio, o chumbo e o mercúrio, sendo este último o metal mais presente/disperso pela área amostrada. Na 2ª Fase detetou-se contaminação de pelo menos um contaminante em 9 das 12 amostras, e apenas em três a contaminação se encontra em profundidade (2,00 m). Os parâmetros que se encontram acima dos valores de referência, para a 2ª Fase, são o chumbo, o mercúrio e o molibdénio. Após os resultados obtidos, é possível perceber que a área amostrada se encontra contaminada e, por esse motivo, é necessário tomar medidas que solucionem este problema de contaminação. Assim, para remediação de solos é discutida a aplicação de fitorremediação, estabilização e, como alternativa, a escavação do solo para colocação em aterro.

Palavras-chave: Solos; Contaminação do solo; Metais pesados; Remediação do solo; Amostragem.

Abstract

Soil is a resource that provides a wide range of goods and services that regulate life on the planet. Although this complex biogeochemical system is best known as an environment that supports agricultural production and forests, soil is a fundamental component of a diverse set of ecological processes, from the water cycle, terrestrial carbon fluxes to nutrient cycles. However, as a result of urban sprawl and industrial revolution, soil contamination has become a global problem today.

This internship report was based on a study, divided into 2 distinct phases (1st Phase and 2nd Phase), whose objective was to assess the state of soil contamination. The localization under study is the surroundings of an industrial unit located in the north of Portugal. Thus, at each stage, previously defined sampling wells were carried out in the field for the integral collection of soil samples. In each sampling well, two composite soil samples were collected, one shallower and one deeper. The samples were then sent to a certified laboratory for analysis.

The results obtained from the soil analysis had as reference values those contained in the annexes of the Technical Guide - Reference Values for Soil (APA, 2019b), adapted from the Ontario Standards (published in the document "Soil, Ground Water and Sediment Standards for Use Under part XV.1 of the Environmental Protection Act", Ministry of the Environment, April 15, 2011), considering land use and potentially exposed receptors.

After analyzing the results of the soil sampling surveys carried out, in the 1st Phase, contamination of at least one contaminant was detected in 6 out of a total of 9 samples, and only in two did the contamination exist at depth (2.50 m). The parameters that are above the reference values, for the 1st Phase, are cobalt, copper, chromium, lead and mercury, the latter being the most present/dispersed metal in the sampled area. In Phase 2, contamination of at least one contaminant was detected in 9 of the 12 samples, and only in three was the contamination found in depth (2.00 m). The parameters that are above the reference values, for the 2nd Phase, are lead, mercury and molybdenum. After the results obtained, it is possible to see that the sampled area is contaminated and, for this reason, it is necessary to take measures to solve this contamination problem. Thus, for soil remediation, the application of phytoremediation, stabilization and, as an alternative, the excavation of the soil for placement in landfill is discussed.

Índice

| | |
|---|------------|
| <i>Agradecimentos</i> | <i>iv</i> |
| <i>Resumo</i> | <i>v</i> |
| <i>Abstract</i> | <i>vi</i> |
| <i>Índice</i> | <i>vii</i> |
| <i>Índice de Figuras</i> | <i>ix</i> |
| <i>Índice de Tabelas</i> | <i>xi</i> |
| <i>Lista de Abreviaturas e Siglas</i> | <i>xii</i> |
| 1. Introdução | 13 |
| 1.1. Contextualização do Caso em Estudo | 13 |
| 1.2. Objetivos..... | 13 |
| 1.3. Estrutura do Relatório de Estágio | 14 |
| 2. Estado da Arte | 15 |
| 2.1. O Solo | 15 |
| 2.1.1. Definição do Solo..... | 15 |
| 2.1.2. Funções e Serviços de Ecossistema do Solo | 15 |
| 2.2. Contaminação do Solo..... | 16 |
| 2.3. A Problemática dos Metais Pesados..... | 18 |
| 2.3.1. Conceito de Metais Pesados | 18 |
| 2.3.1.1. Chumbo (Pb) | 19 |
| 2.3.1.2. Mercúrio (Hg)..... | 20 |
| 2.3.1.3. Molibdénio (Mo)..... | 20 |
| 2.3.2. Fontes de Metais Pesados | 21 |
| 2.3.3. Consequências na Saúde Humana e no Meio Ambiente | 22 |
| 2.4. Políticas de Prevenção da Contaminação do Solo..... | 23 |
| 2.5. Remediação do Solo..... | 24 |
| 2.5.1. Abordagem Metodológica da Avaliação da Contaminação de um Solo | 24 |
| 2.5.2. Princípios e Objetivos da Remediação de Solos..... | 26 |
| 2.5.3. Remediação <i>In Situ</i> e <i>Ex Situ</i> | 26 |
| 2.5.4. Técnicas de Remediação de Solos..... | 27 |
| 2.5.4.1. Abordagens Físico-químicas de Remediação de Solos | 27 |
| 2.5.4.2. Abordagens Biológicas de Remediação de Solos..... | 29 |

| | | |
|----------|---|----|
| 2.5.4.3. | Abordagens Térmicas de Remediação de Solos | 31 |
| 3. | <i>Caso de Estudo</i> | 32 |
| 3.1. | Enquadramento | 32 |
| 3.2. | Plano de Amostragem | 33 |
| 3.3. | Quantificação dos Contaminantes | 36 |
| 4. | <i>Resultados e Discussão</i> | 38 |
| 4.1. | Resultados obtidos na 1ª Fase | 38 |
| 4.2. | Análise e Discussão dos Resultados obtidos na 1ª Fase | 48 |
| 4.3. | Resultados obtidos na 2ª Fase | 48 |
| 4.4. | Análise e Discussão dos Resultados obtidos na 2ª Fase | 57 |
| 4.5. | Comparação dos Resultados da 1ª Fase e 2ª Fase | 57 |
| 4.6. | Área Avaliada na 1ª Fase e 2ª Fase | 58 |
| 4.7. | Discussão Geral dos Resultados | 62 |
| 4.8. | Propostas de Técnicas de Remediação..... | 63 |
| 5. | <i>Conclusões</i> | 72 |
| 6. | <i>Referências Bibliográficas</i> | 73 |

Índice de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Planta com a localização dos pontos de amostragem dos solos das duas campanhas realizadas (a vermelho a Fase 1 e a laranja a Fase 2)..... | 34 |
| Figura 2 – Equipamento utilizado para recolha de solos. | 35 |
| Figura 3 – Fotos ilustrativas do decorrer dos trabalhos executados | 35 |
| Figura 4 – Amostras de solo para análise laboratorial..... | 36 |
| Figura 5 – Pluma de dispersão superficial (0,5m – 1,5m) para o Cobre (Cu), com referência às concentrações registadas em cada ponto amostrado (valor de referência = 140 mg/kg); apenas as manchas de cor vermelha representam áreas acima do valor de referência..... | 42 |
| Figura 6 – Pluma de dispersão superficial (0,5m – 1,5m) para o Chumbo (Pb), com referência às concentrações registadas em cada ponto amostrado (valor de referência = 45 mg/kg); toda a mancha representada está acima do valor limite de referência. | 43 |
| Figura 7 – Pluma de dispersão superficial (0,5m – 1,5m) para o Crómio (Cr), com referência às concentrações registadas em cada ponto amostrado (valor de referência = 160 mg/kg); apenas a mancha de cor vermelha representa uma área acima do valor de referência. | 44 |
| Figura 8 – Pluma de dispersão superficial (0,5m – 1,5m) para o Mercúrio (Hg), com referência às concentrações registadas em cada ponto amostrado (valor de referência = 0,25 mg/kg); toda a mancha representada está acima do valor limite de referência..... | 45 |
| Figura 9 – Pluma de dispersão profunda (1,5m – 2,5m) para o Mercúrio (Hg), com referência às concentrações registadas em cada ponto amostrado (valor de referência = 0,25 mg/kg); toda a mancha representada está acima do valor limite de referência..... | 46 |
| Figura 10 – Pluma de dispersão superficial (0,5m – 1,5m) para o Zinco (Zn), com referência às concentrações registadas em cada ponto amostrado (valor de referência = 340 mg/kg); apenas a mancha de cor vermelha representa a área acima do valor de referência. | 47 |
| Figura 11 – Pluma de dispersão superficial (0m – 1m) para o Chumbo (Pb), com referência às concentrações registadas em cada ponto amostrado (valor de referência = 45 mg/kg). | 52 |
| Figura 12 – Pluma de dispersão superficial (0m – 1m) para o Mercúrio (Hg), com referência às concentrações registadas em cada ponto amostrado (valor de referência = 0,25 mg/kg). | 53 |

| | |
|---|----|
| Figura 13 – Pluma de dispersão profunda (1m – 2m) para o Mercúrio (Hg), com referência às concentrações registadas em cada ponto amostrado (valor de referência = 0,25 mg/kg). | 54 |
| Figura 14 – Pluma de dispersão superficial (0m – 1m) para o Molibdénio (Mo), com referência às concentrações registadas em cada ponto amostrado (valor de referência = 6,9 mg/kg). | 55 |
| Figura 15 – Pluma de dispersão profunda (1m – 2m) para o Molibdénio (Mo), com referência às concentrações registadas em cada ponto amostrado (valor de referência = 6,9 mg/kg). | 56 |
| Figura 16 – Representação das áreas de solo contaminado, através do polígono a azul, até uma profundidade de 1,50 m na área onde se realizaram os trabalhos da Fase 1 e até uma profundidade de 1,00 m na área onde se realizaram os trabalhos da Fase 2. | 60 |
| Figura 17 – Representação das áreas de solo contaminado, através do polígono a rosa, com uma espessura desde os 1,50 m até 2,50 m na área da Fase 1, e uma espessura entre 1,00 m e 2,00 m na área onde se realizaram os trabalhos da Fase 2. | 61 |

Índice de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Resultado da análise das amostras de solos da 1ª fase de junho de 2020. | 39 |
| Tabela 2 – Resultado da análise das amostras de solos da 2ª fase de janeiro de 2021. | 49 |
| Tabela 3 – Parâmetros para cálculo do volume e da massa de solo a remover. | 62 |
| Tabela 4 – Sugestão de espécies a utilizar no processo de fitorremediação do local contaminado. .. | 66 |
| Tabela 5 – Critério de amostragem para ensaio de lixiviação – 1ª Fase. | 70 |
| Tabela 6 – Estimativa de custos. | 71 |

Lista de Abreviaturas e Siglas

APA – Agência Portuguesa do Ambiente

CBPC – Ligantes de cerâmica de fosfato quimicamente ligado

CES – Casco de ovo industrial

CTC – Capacidade de Troca Catiónica

DIPA – Di-isopropilamina

EDTA – Ácido etilenodiaminotetracético

FAO – Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura

ISRIC – Centro Internacional de Referência e Informação do Solo

ITPS – Painel Técnico Intergovernamental dos Solos

TS – Tioossulfato de amónia

UE – União Europeia

UNEP – Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente

1. Introdução

O solo é um ecossistema essencial que sustenta a entrega de uma gama de bens valiosos e serviços de ecossistema que apoiam, fornecem e regulam a vida no planeta. No entanto, desde a expansão urbana que o solo tem sido utilizado para despejar resíduos, pois considerou-se que, uma vez enterrados e fora de vista, os contaminantes não representariam risco para a saúde humana ou para o meio ambiente e que de alguma forma desapareciam (Swartjes, 2011). Assim, como resultado da nossa qualidade de vida melhorada, das pressões recorrentes da urbanização e infraestruturas, do aumento da produção de alimentos, rações, fibras e combustíveis e da falta de consciência ambiental no passado, a contaminação do solo é um dos principais problemas mundiais na atualidade (Yeung, 2011).

Os metais pesados representam um constituinte onnipresente do meio ambiente em todo o mundo, estando presentes em concentrações amplamente variáveis que, normalmente, têm pouco impacto sobre a saúde humana (Bradl et al., 2005). No entanto, após a revolução industrial, houve um aumento drástico na utilização de metais pesados em variadas tecnologias modernas, provocando riscos e consequências à natureza e ao Homem. A acumulação de metais pesados resulta frequentemente na degradação do solo e da água e no mau funcionamento do ecossistema. Além disso, os metais pesados podem entrar nas cadeias alimentares e, por consequência, causam a contaminação dos alimentos (He et al., 2015).

A contaminação generalizada do solo com metais pesados representa atualmente um dos problemas ambientais mais graves que podem afetar seriamente a qualidade ambiental e saúde humana, sendo imperativo desenvolver e implementar soluções inovadoras para uma eficiente limpeza de locais contaminados com metais pesados (Khalid et al., 2017).

1.1. Contextualização do Caso em Estudo

O presente trabalho surge como o resultado do estágio curricular na empresa CONGEO – Consultores de Geologia, Lda., que foi contratada para analisar o estado de contaminação dos solos na zona circundante de uma unidade industrial, devido a uma suspeita de possível contaminação dos solos originária da atividade industrial.

Este relatório de estágio insere-se no plano de estudos do Mestrado em Ciências e Tecnologia do Ambiente, na área de especialização em Tecnologias de Remediação Ambiental, da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, disciplina de Estágio.

1.2. Objetivos

O objetivo principal do presente trabalho baseia-se na avaliação da contaminação dos solos em torno de uma área industrial.

Como objetivos específicos, relacionados com o objetivo geral, podemos enunciar:

- Avaliar o teor de metais no solo e definir uma pluma de dispersão;
- Compreender a evolução da contaminação em campanhas de amostragem realizadas em dois anos sucessivos;
- Apresentar alternativas para a remediação do solo.

1.3. Estrutura do Relatório de Estágio

O presente relatório de estágio encontra-se dividido em seis capítulos: Introdução, Estado da Arte, Caso de estudo, Resultados e Discussão e, por fim, Conclusão.

No primeiro capítulo é abordada uma introdução geral do tema a ser discutido no trabalho, a contextualização do caso em estudo e os seus objetivos.

O segundo capítulo refere-se ao estado da arte, onde se faz um enquadramento teórico em que são apresentados definições e conceitos no âmbito do tema em estudo, nomeadamente a importância dos solos e a sua contaminação, conceitos de metais pesados e possíveis técnicas de remediação de solos.

No terceiro capítulo apresenta-se o caso em estudo, incluindo o seu enquadramento geográfico, geológico e histórico, e é apresentada a metodologia utilizada para o desenvolvimento do estudo, nomeadamente a amostragem de solo e a quantificação dos contaminantes.

No quarto capítulo são apresentados os resultados e a discussão dos dados obtidos pela metodologia descrita no quarto capítulo.

Por fim, no quinto e último capítulo deste trabalho, são apresentadas as considerações finais do mesmo, obtidas com o desenvolvimento deste estudo e que respondem aos objetivos propostos no primeiro capítulo.

2. Estado da Arte

2.1. O Solo

2.1.1. Definição do Solo

O solo é definido como a camada superior da crosta terrestre transformada por meteorização e processos físicos/químicos e biológicos. É composto por partículas minerais, matéria orgânica, água, ar e organismos vivos organizados em horizontes genéticos do solo (FAO & ITPS, 2015). Na verdade, é um meio extremamente complexo, variável e vivo que integra uma interface entre os elementos da geosfera, da atmosfera, da hidrosfera e, também, da biosfera. Este recurso natural e vital que regula o nosso meio ambiente abriga uma boa percentagem da biodiversidade mundial, constitui o mais vasto depósito terrestre de carbono contendo cerca de duas vezes a quantidade de carbono que se encontra na atmosfera e três vezes a quantidade encontrada na vegetação, contribuindo para regular as emissões de CO₂ e outros gases com efeito de estufa. Além disso, cerca de 95% dos nossos alimentos são direta ou indiretamente produzidos a partir dos nossos solos (ECED, 2019).

A Base de Referência Mundial para Recursos do Solo (FAO & ITPS, 2015) classifica o solo como o material existente nos primeiros dois metros da superfície terrestre em contato com a atmosfera, com exceção de organismos vivos, áreas de gelo contínuo, não cobertas por outro material, e corpos de água de profundidade superior a 2 metros.

Este recurso não renovável é caracterizado pela sua enorme variabilidade, sendo um meio vigorosamente anisotrópico, tanto vertical como horizontalmente, uma vez que as suas propriedades não são homogêneas em nenhuma direção. Exibe também uma estrutura multifásica, repartindo-se pelas fases: sólida que se divide em matéria orgânica e matéria mineral; líquida com água e substâncias dissolvidas; gasosa, dependendo da sua porosidade e espaços entre as partículas que o constituem (Costa et al., 2015). Relativamente à matéria mineral, esta é preponderantemente proveniente de fragmentos de rochas no próprio local, ou em locais mais distantes movidos por ação da água e do vento, e esta fração inorgânica sólida é a que vai maioritariamente definir a textura do solo, pela quantidade de areia, limo e argila (FAO & ITPS, 2015). Quanto à matéria orgânica, é constituída por restos de plantas e animais, excrementos e outros resíduos, em diferentes estados de decomposição (Braga et al., 2005).

2.1.2. Funções e Serviços de Ecossistema do Solo

O solo é um ecossistema essencial que sustenta a entrega de uma gama de bens valiosos e serviços de ecossistema que apoiam, fornecem e regulam a vida no planeta (Millennium Ecosystem Assessment, 2005). Embora este complexo sistema biogeoquímico seja mais conhecido como um meio que apoia a produção agrícola e as florestas, o solo é um componente crucial de um conjunto diversificado de processos ecológicos, desde o ciclo da água, fluxos de carbono terrestre até ciclos de nutrientes. Assim, o bem-estar humano e a nossa economia dependem de uma infinidade de funções do solo (European Environment Agency, 2005).

As principais funções do solo foram identificadas e descritas pela Diretiva-Quadro do Solo, proposta pela União Europeia (CEC, 2006; Frossard et al., 2006):

- Produção de biomassa, incluindo agricultura e silvicultura, garantindo alimentos, energia renovável e matérias-primas, sendo essas funções conhecidas como a base da vida humana e animal;
- Armazenar, filtrar e transformar nutrientes, substâncias e água, influenciando o ciclo da água e contribuindo como um meio de filtração mecânica para compostos;
- Reservatório de biodiversidade, como habitats, espécies e genes. Os solos contêm mais espécies em número e quantidade do que todos os outros biotas juntos. Além disso, os genes de organismos do solo tornam-se cada vez mais importantes para muitos processos tecnológicos, especialmente biotecnológicos e de bioengenharia;
- Atua como uma plataforma física e cultural para a maioria das atividades humanas, como estruturas industriais, habitação, transporte, etc.;
- Fonte de matérias-primas, como, por exemplo, argila, areia, cascalho e minerais em geral, sendo essas matérias-primas a base do desenvolvimento técnico e socioeconómico;
- Atua como um reservatório de carbono, uma vez que a quantidade de carbono é três vezes maior nos solos do que na atmosfera;
- Arquivo do património geológico e arqueológico, formando uma parte essencial da paisagem em que vivemos, e ocultando e protegendo remanescentes paleontológicos e arqueológicos de alto valor.

Os solos são, portanto, cruciais para a mitigação e adaptação às alterações climáticas, produção agrícola e segurança alimentar, preservação da natureza e da biodiversidade, e são a base para a nossa saúde e riqueza. Assim, é responsabilidade da humanidade proteger a integridade dos seus recursos e manter a sua qualidade (EEA, 2005).

No entanto, na Europa como a nível global, os solos têm vindo a degradar-se exponencialmente. O risco de degradação do solo pode derivar de eventos naturais extremos, como chuvas torrenciais de longa duração, causando, por exemplo, erosão, inundações, deslizamentos de terra e outros efeitos adversos. Essas formas de degradação são inequivocamente raras comparadas aos riscos causados pelas interações humanas, por exemplo, por diferentes formas de uso intensivo e não sustentável da terra. Portanto, as atividades humanas podem ser consideradas como as principais causas do risco de degradação do solo (Blum, 2002).

2.2. Contaminação do Solo

Como resultado da nossa qualidade de vida melhorada, das pressões recorrentes da urbanização e infraestruturas, do aumento da produção de alimentos, rações, fibras e combustíveis e da falta de consciência ambiental no passado, a contaminação do solo é um dos principais problemas mundiais na atualidade. O Painel Técnico Intergovernamental dos Solos (ITPS) identificou a

contaminação do solo como a terceira principal ameaça às funções do solo na Europa (FAO & ITPS, 2015).

Segundo a FAO (2018), a única estimativa global da contaminação do solo foi realizada na década de 1990 pelo Centro Internacional de Referência e Informação do Solo (ISRIC) e pelo Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (UNEP), que estimou que 22 milhões de hectares foram afetados pela contaminação (Oldeman et al., 1990). No entanto, a informação mais recente obtida indica que esse número pode subestimar a natureza e a extensão do problema. Temos o exemplo da China, em que, segundo o Ministério de Proteção Ambiental, 16% de todos os solos e 19% dos seus solos agrícolas são classificados como poluídos (CCICED, 2015). Em relação ao Espaço Económico Europeu e aos países cooperantes nos Balcãs Ocidentais, existem aproximadamente 3 milhões de locais potencialmente contaminados (EEA, 2014). Na lista de prioridades nacionais do Superfund dos Estados Unidos da América, estão incluídos mais de 1300 locais poluídos, referindo-se às situações consideradas mais graves (US EPA, 2013). Quanto à Austrália, há uma estimativa de 80 mil locais contaminados (DECA, 2010). Embora estes números sejam apenas informativos para se conseguir compreender os efeitos de certas atividades nos solos, não refletem a extensão completa de toda a contaminação existente no mundo. Nos países em desenvolvimento, a falta de dados e informação remete-nos para um dos maiores problemas globais do mundo, uma vez invisível para toda a comunidade internacional. Após esta visão geral, é manifestamente necessário e urgente realizar uma avaliação global da contaminação do solo (FAO, 2018).

Contaminação do solo refere-se à ocorrência de um produto ou substância química no solo com uma concentração maior do que o expectável para aquele local, o que implica uma série de efeitos adversos em qualquer organismo não direcionado e a deterioração da sua qualidade ou perda das suas funções. Um dos maiores problemas da contaminação do solo é que, maioritariamente, não pode ser avaliada diretamente ou percebida visualmente, tornando-se um perigo oculto, o que faz com que seja necessário desenvolver métodos para a sua deteção (FAO, 2018).

Uma das propriedades vantajosas do solo é a sua capacidade de autodepuração, isto é, a aptidão de amenizar os efeitos negativos consequentes da contaminação graças à sua intensa atividade biótica e à sua capacidade de adsorção. Contudo, se ocorrer uma excessiva acumulação de poluentes, o solo atinge os seus limites de autodepuração e fica saturado, originando danos dificilmente reversíveis (Costa et al., 2015).

A contaminação do solo pode resultar de atividades intencionais e não intencionais. Essas atividades podem incluir a deposição direta de contaminantes no solo, bem como processos ambientais complexos que podem levar à sua contaminação indireta, por exemplo, por meio aquático ou deposição atmosférica (Tarazona, 2014).

Além disso, a contaminação do solo pode ser dividida em dois grupos: pontual e difusa. A contaminação pontual pode ser causada por um evento específico ou por uma série de eventos numa reduzida área, em que são libertadas quantidades excessivas de contaminantes no solo, e a fonte e a

identidade da contaminação são facilmente identificáveis. Geralmente, esta contaminação é provocada por atividades antropogénicas como atividades industriais intensivas, libertação inadequada de resíduos e águas residuais que não foram tratados previamente, mineração, aterros não controlados, aplicação excessiva de agroquímicos, derrames e muitos outros. Por sua vez, a contaminação difusa é aquela que se dispersa numa extensão espacial de larga escala e não possui uma fonte única ou facilmente identificável. Basicamente, ocorre dispersão dos contaminantes e estes vão ser transportados pelo sistema ar-solo-água, envolvendo ensaios muito complexos se se pretender avaliar adequadamente este tipo de contaminação, sendo por esse motivo de difícil análise e rastreio. Exemplos deste tipo de contaminação são numerosos e podem incluir fontes de energia nuclear e atividades de armas, deposição descontrolada de resíduos e efluentes contaminados libertados nas bacias hidrográficas e proximidades, o uso agrícola de fertilizantes e pesticidas, entre outros. Há a acrescentar que muitos dos contaminantes que causam a chamada “contaminação pontual” podem estar também envolvidos na contaminação difusa (FAO, 2018).

Posto isto, é evidente que as atividades antropogénicas causam uma sequência de estragos a nível de solos e não só, que conseqüentemente levam a repercussões no meio ambiente e na vida humana.

2.3. A Problemática dos Metais Pesados

2.3.1. Conceito de Metais Pesados

Os metais pesados representam um constituinte omnipresente do meio ambiente em todo o mundo, estando presentes em concentrações amplamente variáveis que, normalmente, têm pouco impacto sobre o comportamento e a saúde humana (Bradl et al., 2005). No entanto, após a revolução industrial, houve um aumento drástico na utilização de metais pesados em variadas tecnologias modernas, provocando riscos e conseqüências à natureza e ao Homem. A acumulação de metais pesados resulta frequentemente na degradação do solo e da água e no mau funcionamento do ecossistema (He et al., 2015).

O termo “metal pesado” é aplicado a um grande número de oligoelementos industrial e biologicamente importantes. São compostos inorgânicos com elevada densidade e massa atômica > 20 (Ahmad et al., 2015). Os metais pesados incluem níquel (Ni), chumbo (Pb), cádmio (Cd), crómio (Cr), cobre (Cu), cobalto (Co), zinco (Zn), manganês (Mn), alumínio (Al), mercúrio (Hg), molibdénio (Mo), etc. No entanto, existem outros elementos químicos mais leves e considerados metalóides ou semi-metais, mas que também pertencem à classe dos metais pesados, como é o caso do arsénio (As). Podem ser libertados no meio ambiente na forma gasosa, particulada, aquosa ou sólida e emanam de fontes difusas ou pontuais, como já referido. O destino e transporte de um metal pesado no solo depende significativamente da sua forma química e da especiação do metal. Uma vez no solo, os metais pesados são distribuídos em diferentes formas químicas com biodisponibilidade, mobilidade e toxicidade variadas (Buekers, 2007). Essa distribuição é controlada pelas reações, mais especificamente de (i) precipitação e dissolução de minerais, (ii) troca iónica, adsorção e dessorção,

(iii) complexação aquosa, (iv) imobilização e mobilização biológica, e (v) absorção pela planta (Levy et al., 1992).

Outros fatores que podem influenciar a forma, biodisponibilidade, concentração e distribuição de contaminantes metálicos incluem as propriedades físico-químicas do solo, isto é, pH, condutividade elétrica, capacidade de troca catiónica (CTC), mineralogia do solo, condições microbianas e biológicas e presença de ligantes orgânicos e inorgânicos (Minnikova et al., 2017).

A contaminação generalizada do solo com metais pesados representa atualmente um dos problemas ambientais mais graves que podem afetar seriamente a qualidade ambiental e a saúde humana. Consequentemente, é imperativo desenvolver e implementar soluções inovadoras de tecnologias de remediação para uma eficiente limpeza de locais contaminados com metais pesados (Khalid et al., 2017). Os métodos convencionais de remediação para metais pesados são, geralmente, baseados em abordagens físico-químicas, biológicas e térmicas, que podem ser combinadas e usadas para descontaminar e limpar solos contaminados por metais pesados até um nível aceitável e seguro, que irão ser abordadas mais à frente.

2.3.1.1. Chumbo (Pb)

O chumbo, Pb, é um metal não essencial, sem função metabólica e omnipresente no solo. Pertence ao grupo IV e período 6 da tabela periódica com o número atómico 82 e massa atómica de 207,2. É um metal cinza-azulado brilhante, macio, maleável, dúctil, um mau condutor de eletricidade e muito resistente à corrosão (Romero-Freire et al., 2015). A abundância média de Pb na crosta terrestre é estimada em cerca de 15 ppm, principalmente derivada de rochas magmáticas e sedimentos argilosos, sendo o elemento mais abundante entre os metais pesados (Ahmad et al., 2015).

O Pb é considerado, entre os metais pesados, o menos móvel nos solos e, por esse motivo, as propriedades e os constituintes dos solos são os principais fatores que explicam os diferentes níveis de toxicidade do mesmo para os organismos lá presentes (Alloway, 1990). Portanto, a química do Pb nos solos é afetada por três fatores principais (Bradl, 2004):

- Adsorção específica a diferentes fases sólidas;
- Precipitação de compostos moderadamente solúveis;
- Formação de complexos ou quelatos relativamente estáveis com a matéria orgânica do solo.

Nos solos, este metal está associado principalmente a argilominerais, a óxidos de manganês (Mn) e a hidróxidos de ferro (Fe) e alumínio (Al). A presença de óxidos de Mn e Fe pode exercer um papel predominante na adsorção de Pb em solos (Bradl, 2004).

Além disso, o conteúdo de carbonato nos solos desempenha um papel importante no controlo do comportamento do Pb (Bradl et al., 2005). A acumulação e distribuição de Pb também depende do tamanho dos grãos minerais. Também o pH do solo é outro fator importante que contribui para o potencial de retenção de chumbo pela formação de precipitados de Pb em pH alto (Harter, 1983).

Do mesmo modo, a presença de matéria orgânica no solo também desempenha um papel importante na adsorção de chumbo. Esta pode imobilizar o Pb por meio de reações de adsorção específicas. Alguns autores relataram a fixação de Pb pela matéria orgânica do solo como um fator importante, explicando a sua acumulação na camada superior de solos onde o conteúdo de matéria orgânica é mais elevado (Li & Shuman, 1996; Kabata-Pendias, 2000). No entanto, a mobilização do chumbo também pode ser facilitada pela formação de um complexo com matéria orgânica dissolvida (Pinheiro et al., 1999).

2.3.1.2. Mercúrio (Hg)

O mercúrio (Hg) é um elemento químico natural, que se bioacumula e biomagnifica persistentemente no meio ambiente. Pertence ao grupo XII e período 6 da tabela periódica com o número atómico 80 e massa atómica de 200,6. É um metal branco-prateado, que é líquido em temperatura ambiente e um bom condutor de eletricidade, mas um péssimo condutor de calor (Bradl et al., 2005).

As suas propriedades e comportamento químico dependem do estado de oxidação. A maior parte do Hg encontrado na atmosfera é vapor de Hg elementar, enquanto que a maior parte do Hg encontrado no solo, água, sedimentos ou biota está presente na forma de sais inorgânicos e complexos de Hg orgânicos (Bradl et al., 2005).

O destino do Hg em solos e sedimentos depende da forma química do Hg aplicado, reatividade de colóides inorgânicos e orgânicos do solo, pH do solo, tipo de catiões e aniões no complexo de troca, metilação e desmetilação, matéria orgânica do solo e potencial redox. Entre esses fatores que controlam a adsorção de Hg, o pH é o mais importante, uma vez que a carga superficial das partículas do solo quanto a especiação do metal são determinadas principalmente pelo pH, e quando o pH aumenta, a adsorção também aumenta. Além disso, o ião cloreto (Cl^-) tem uma forte afinidade pelo mercúrio, logo é importante para a adsorção do mesmo. A adsorção de Hg também é afetada pela presença de outros ligantes, como sulfato (SO_4^{2-}), e pelo conteúdo de argila e matéria orgânica (Barrow & Cox, 1992).

2.3.1.3. Molibdénio (Mo)

O molibdénio (Mo) é um elemento metálico de transição, de grande dureza e de cor branca-prateada. Para além do mais, é um micronutriente essencial para a maioria dos organismos vivos (Yang & Wang, 2021). Este pertence ao grupo VI e período 5 da tabela periódica com o número atómico 42 e massa atómica de 95,94. A concentração média de Mo na crosta terrestre é de aproximadamente 1 mg.kg^{-1} , mas os valores de concentração variam com o tipo e origem do solo, uma vez que estão associados à geologia das rochas-mãe. Os valores são mais baixos em solos de origem glaciár, areias e argilas, enquanto que os valores

altos podem ser encontrados em solos com material original básico, metamórfico ou granítico (Giussani, 2011).

Em solos, o Mo pode existir em diversas formas. Pode ser fixado na rede cristalina de minerais, adsorvido por minerais primários e secundários e matéria orgânica do solo, em formas que possibilitam trocas iónicas e solúveis em água. Especificando, este elemento é fortemente absorvido em solos por óxidos de ferro e alumínio. A adsorção do mesmo também é dependente do pH e aumenta com a diminuição do pH. A adsorção de Mo está altamente correlacionada com alumínio extraível e ferro (Bradl et al., 2005).

2.3.2. Fontes de Metais Pesados

As fontes de contaminação por metais pesados incluem processos naturais e atividades antropogénicas. Exceto por origens geogénicas incomuns, contaminantes de metais pesados são maioritariamente introduzidos inadvertidamente nos solos por meio de atividades antrópicas como, por exemplo, atividades mineiras, eliminação de resíduos, atividades industriais, utilização de agroquímicos na agricultura, etc. (Liu et al., 2018).

Atividades Industriais

As atividades industriais mais importantes, pelas quais os metais pesados são introduzidos no meio ambiente são a mineração, a combustão de carvão, fluxos de efluentes e deposição de resíduos (Bradl, 2005).

Mineração

Os processos de mineração e moagem de minérios metálicos, juntamente com as indústrias, levaram muitos países a possuir uma ampla distribuição de solos contaminados por metais pesados. Durante o processo de extração, são produzidas grandes quantidades de resíduos que ainda contêm traços de metais pesados que não foram retirados da rocha que engloba o minério. Assim, os resíduos são descartados diretamente nos solos circundantes, resultando na sua contaminação e, por sua vez, a sua disseminação para outros complexos ambientais como canais de água e atmosfera (DeVolder et al., 2003).

Combustão de carvão e petróleo

A combustão de combustíveis fósseis contribui em grande escala, desde o início da revolução industrial, para a libertação de metais pesados para o meio ambiente, principalmente para a atmosfera. É possível gerar energia a partir da combustão do carvão, no entanto este combustível fóssil contém uma série de metais pesados, incluindo mercúrio, chumbo, cádmio, cromo, cobre, cobalto, zinco e níquel, que são descarregados no meio ambiente em forma de vapor, partículas de gases de combustão e cinzas que mais tarde se irão depositar nos solos (Nalbandian, 2012).

Fluxos de efluentes

Os efluentes urbanos (esgoto e industriais) também estão entre as principais fontes potenciais de contaminação de solos por metais. Estes efluentes não tratados possuem uma variedade de poluentes, nomeadamente metais pesados como ferro, cobre, chumbo, zinco, níquel, etc. Certas áreas industriais podem ser poluidoras devido ao armazenamento químico incorreto ou descarga direta de efluentes no solo. Antigamente, as unidades industriais dentro dos limites das cidades metropolitanas descartavam os seus efluentes numa rede de sistema de esgotos da cidade, poluindo o efluente já existente. De seguida, esses efluentes eram lançados em rios e canais que eram utilizados na irrigação de campos agrícolas. Também atualmente, em muitos países subdesenvolvidos ou em desenvolvimento, as estações de tratamento de águas residuais estão ausentes e devido à escassez de água, os efluentes não tratados são diretamente levados pelos agricultores para fins de irrigação. Essa utilização indiscriminada de efluentes representa um sério risco para os terrenos de cultivo devido à grave possibilidade de adição de metais nocivos às cadeias alimentares humanas e animais (Antil, 2012).

Deposição de resíduos

A eliminação inadequada de resíduos acontece em todo mundo em quantidades de milhares de milhões de toneladas anualmente. As fontes mais importantes de metais pesados decorrem não só de resíduos de atividades industriais, especialmente geração de energia e de mineração como já referido acima, como também de atividades agrícolas (estrupe animal) e resíduos domésticos (por exemplo, baterias, pneus, eletrodomésticos). Esses resíduos são frequentemente descartados sem tratamento adequado em aterros antigos ou ilegais, que não atendem aos requisitos necessários para uma deposição segura. Um local para a deposição segura de resíduos deve atender a alguns requisitos básicos como, por exemplo, baixa permeabilidade subterrânea, elevado distanciamento até ao lençol freático, equipado com sistemas de barreira na base e no topo do depósito para evitar propagação dos contaminantes e do lixiviado para o meio ambiente (Bradl, 2005).

No entanto, os resíduos são depositados em aterros onde ocorre lixiviação da contaminação que vai entrar em contato com as águas subterrâneas ou até são queimados em fogueiras e em incineradores, propagando-se a contaminação. Temos o exemplo de telefones, pilhas e baterias depositadas em aterros, elementos estes que têm na sua composição vários metais pesados e, por isso, deveriam ser colocados em locais próprios após utilização (Romero-Freire et al., 2015).

2.3.3. Consequências na Saúde Humana e no Meio Ambiente

Os efeitos prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente associados à exposição a certos metais foram estabelecidos há muito tempo e permanecem uma preocupação constante. A acumulação excessiva de metais pesados nos solos pode causar a deterioração do ecossistema do solo e criar outros problemas ambientais, para além de afetar a nossa cadeia alimentar (Bradl et al., 2005).

O solo é o caminho direto para a contaminação de metais em campos de cultivo, por meio da absorção de raízes. As plantas podem absorver metais pesados, se a biodisponibilidade for alta, em quantidades mais elevadas que os limites máximos permitidos. Assim, a concentração excessiva de metal pesado no tecido vegetal é capaz de induzir vários efeitos tóxicos fisiológicos, morfológicos e bioquímicos, como, por exemplo, interrompendo os seus processos de absorção e transporte de nutrientes e água, alterando o seu metabolismo, reduzindo a fotossíntese e interferindo no seu crescimento (Shahid et al., 2014).

Consequentemente, a utilização prolongada de vegetais e culturas contaminadas com metais pesados pode causar a acumulação contínua em certos órgãos no Homem, causando variados distúrbios nos processos físico-bioquímicos também. Graças à sua alta persistência e natureza não biodegradável, os metais pesados têm potencial de biomagnificação e bioacumulação, induzindo mais exposição para alguns organismos do que o seu nível no meio ambiente. Além disso, estes contaminantes são capazes de induzir efeitos tóxicos, mesmo em níveis muito baixos, devido à ausência de mecanismos de defesa adequados para mitigar esses efeitos e removê-los do corpo, seja em seres humanos, seja em outros organismos vivos. Mais especificamente, podem causar sérios problemas como doenças cardiovasculares, atraso no crescimento, tumores, deficiência cognitiva, anemia crónica, diminuição das defesas imunológicas, danos aos rins, etc. (Järup, 2003; Hédiji et al., 2015). Por exemplo, a exposição ao chumbo foi associada à síntese inadequada de hemoglobina e infeção tumoral, pressão arterial elevada e disfunção do sistema reprodutor (Pourrut et al., 2011).

O consumo de alimentos contaminados com metais pesados é considerado a principal via de exposição humana (mais de 90%) em comparação com o contato dérmico ou inalação (Mombo et al., 2016). Deste modo, nas últimas décadas, esforços contínuos têm sido dedicados ao desenvolvimento de tecnologias que possam sustentar as propriedades naturais intrínsecas do solo com o mínimo de danos económicos e ambientais.

2.4. Políticas de Prevenção da Contaminação do Solo

Na ausência de um quadro legislativo específico para a proteção do solo, foi desencadeada uma estratégia global a nível da União Europeia. A Comissão Europeia, em 2005 e 2006, adotou sete estratégias temáticas relativas a vários parâmetros como, por exemplo, à contaminação atmosférica, ao meio marinho, etc., mas também aos solos. Estas estratégias temáticas participam numa nova abordagem e contém medidas que examinam as relações entre políticas setoriais e impactes ambientais, destinando-se a serem integradas nas políticas e legislação em vigor. Em funcionamento, vão detetar os problemas e propor soluções através de avaliações de impacte ambiental (Comissão Europeia, 2007).

A Estratégia Temática de Proteção do Solo da União Europeia tem o propósito de tratar todos os parâmetros relacionados com a proteção da integridade do solo, tendo em conta também a multiplicidade de situações em cada país e Estado-Membro. Esta estratégia tende a abordar todas as possíveis ameaças que visam prejudicar os serviços do solo e objetiva travar e inverter esse processo

de decadência, promovendo a preservação e a gestão sustentável do solo (FAO & ITPS, 2015). Além disso, também tem como objetivo assegurar que gerações futuras, na UE, disponham de solos saudáveis, em boas condições, e capazes de cumprir com todos os serviços de ecossistemas de que dependem as nossas atividades económicas e saúde humana. Assim, na teoria, cabe aos Estados-Membros identificar as zonas em que existe o risco de degradação do solo assim como locais contaminados, tendo em vista a definição de uma estratégia para reparar os danos causados, com base nos critérios comuns definidos na diretiva (Comissão Europeia, 2007).

A diretiva-quadro sobre o solo pretendia que cada Estado-Membro identificasse as áreas ameaçadas ou problemáticas, mas com poder de decisão na medida em como agir para solucionar esses problemas (Comissão Europeia, 2007). No entanto, esta estratégia nunca foi transposta para uma lei que implicasse e obrigasse os Estados-Membros da União Europeia a cumprir com esta estratégia e, portanto, só alguns e na sua minoria, adotaram-na como uma lei em vigor.

Em Portugal, foi apresentado um projeto legislativo relativo à Prevenção da Contaminação e Remediação dos Solos, o PRoSolos, a 3 de setembro de 2015. Este projeto “visa estabelecer o regime jurídico da 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” (APA, 2006). PRoSolos é de extrema importância para regular e fazer uma gestão dos solos em Portugal, no entanto o projeto continua sem ser publicado após mais de 5 anos e a existência de locais contaminados aumenta, e como consequência aumenta a ameaça para todos os que estão expostos a estes ambientes e a estes locais.

A Agência Portuguesa do Ambiente (APA) publicou vários guias que podem ajudar a prevenir a contaminação de solos e a promover a remediação, tais como: “Valores de Referência” aplicáveis para os níveis de contaminantes presentes nos solos (APA, 2019b); “Plano de Amostragem e de Monitorização” para identificar os contaminantes presentes no solo e na água, através de métodos analíticos (APA, 2019c); “Análise de risco e os critérios de aceitabilidade do risco” para definir os elementos a ser considerados, importantes para tratar futuramente o solo, numa análise de risco para o ambiente e para a nossa saúde (APA, 2019a). Estes guias assumem um papel fundamental para fazer uma avaliação correta da contaminação do solo e consequente a sua remediação caso necessária, no entanto já se esperava que após tantos anos e com vários pareceres positivos à promulgação desta legislação se encontrasse publicada e ativa.

2.5. Remediação do Solo

2.5.1. Abordagem Metodológica da Avaliação da Contaminação de um Solo

Locais onde existam suspeitas ou indícios de que o solo se possa encontrar possivelmente contaminado com substâncias perigosas, deverá ser realizada uma avaliação da qualidade desse solo, e se necessário, tomar medidas de mitigação para atenuar os seus efeitos, por exemplo efetuar a sua

remediação (APA, 2019a). Para otimizar os recursos técnicos e económicos decorrentes da caracterização e da avaliação da contaminação do local, deverá utilizar-se uma metodologia composta por etapas sequenciais, em que toda a informação conseguida em cada passo servirá como apoio para o planeamento e execução do seguinte patamar (Costa et al., 2015).

O primeiro processo na avaliação e gestão de solos poluídos é a avaliação da contaminação através de um plano de amostragem cujo objetivo é identificar e fazer uma quantificação dos contaminantes presentes, através de métodos analíticos, bem como delinear uma primeira distribuição espacial destes, tanto em profundidade como em extensão. Numa fase de avaliação mais detalhada, esta visa otimizar a malha de amostragem, isto é, realizar uma delimitação espacial mais rigorosa da zona contaminada, em profundidade e em extensão (APA, 2019c).

Quanto ao segundo passo, este passa por uma caracterização do potencial risco ao meio ambiente e à saúde humana. Este passo é deveras trabalhoso devido à complexidade da matriz do solo, ao desconhecimento do destino dos contaminantes no solo e à escassa disponibilidade de estudos toxicológicos e integrados. Assim, entende-se que a análise de risco 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” (APA, 2019a).

Considerando a terceira etapa, esta passa por um processo de seleção, implementação e gestão de estratégias de remediação da contaminação do solo, sendo que estas ações visam remediar o problema, incluindo a contenção e a remediação do(s) contaminante(s) (Tavares, 2013). Foram criados limites legais de contaminação do solo que pressupõem um método acordado pela legislação em vigor para avaliar a concentração de substâncias perigosas presentes no solo, que é relevante para decidir se a terceira etapa é necessária. Estes valores de referência foram definidos para os principais contaminantes do solo que se podem explicar como “concentração de um contaminante no solo acima da qual pode haver risco inaceitável para a saúde humana e/ou para o ambiente” e, portanto, a reabilitação do solo objetiva alcançar estes valores de referência, tendo em atenção a sua utilização atual e/ou o seu futuro aprovado. São também utilizados na avaliação da qualidade do solo e para confirmar os resultados alcançados com a remediação (APA, 2019b). Deve ser executado também um plano de monitorização do solo em que consiste avaliar a evolução espacial e temporal da contaminação do solo e dos restantes meios que foram afetados por esta, aferindo a eficácia da remediação efetuada (APA, 2019c).

O faseamento desta abordagem de avaliação de solos e a utilização de métodos que permitem fazer uma caracterização da magnitude e extensão de uma eventual contaminação, favorece a tomada de decisões uma vez que se vai obtendo uma imagem geral da situação progressivamente mais nítida, possibilitando a obtenção de melhores trabalhos de caracterização do solo e de uma melhor relação custo/benefício das ações (Costa et al., 2015).

2.5.2. Princípios e Objetivos da Remediação de Solos

A remediação do solo implica a utilização de uma tecnologia capaz de controlar, confinar, neutralizar, reduzir ou eliminar os contaminantes de modo a proteger a saúde pública e o ambiente, reabilitando o local afetado e possibilitando o seu uso futuro em condições ambientalmente favoráveis (Cameselle et al., 2013). Assim, o objetivo da remediação de solos é tentar que o solo contaminado deixe de constituir um risco inaceitável para o ambiente e para a saúde humana após ser aplicada a técnica, sendo degradados ou removidos o máximo possível de contaminantes (Boopathy, 2000).

De uma forma mais explícita, a remediação pode passar por diferentes resultados em termos de contaminantes nos solos. Esses resultados incluem (Nathanail & Bardos, 2005):

- Destruição/ degradação completa ou substancial dos contaminantes;
- Extração de contaminantes para posterior tratamento ou eliminação;
- Estabilização de contaminantes em formas menos móveis ou tóxicas;
- Separação de materiais não contaminados de materiais contaminados que requerem um tratamento posterior;
- Contenção dos contaminantes de modo a restringir a exposição ao meio ambiente.

A remediação é feita local a local, uma vez que, para cada combinação de poluentes, propriedades do solo, uso de solo, regimes de propriedade e responsabilidade e realidade técnica e económica, são necessárias diferentes técnicas ou combinação de técnicas que sejam mais apropriadas para o local em específico (Swartjes, 2011). Além disso, não é objetivo da remediação um local contaminado retornar ao seu estado original, uma vez que não é economicamente nem tecnicamente viável.

Nas últimas décadas, cientistas e técnicos dedicaram muito esforço ao desenvolvimento de tecnologias inovadoras para a remediação de solos que utilizam princípios físico-químicos, biológicos e térmicos para remover os contaminantes do solo e que são discutidas de seguida (Kuppusamy et al., 2016). Em locais com uma variedade de contaminantes presentes, combinações de diferentes abordagens de tratamento podem oferecer a melhor perspetiva para uma remediação eficaz (Scullion, 2006). A seleção das melhores técnicas disponíveis e do seu sucesso na remediação de um solo contaminado dependerá de vários fatores físicos, económicos, regulatórios e técnicos (Kuppusamy et al., 2016).

2.5.3. Remediação *In Situ* e *Ex Situ*

Uma forma de classificação dos métodos de remediação de solos baseia-se no local de aplicação do tratamento sendo que existem as técnicas *in situ* e *ex situ*. A seleção do modo de operação e técnica a aplicar não é exclusiva, isto é, num solo contaminado podem ser aplicadas em simultâneo técnicas *in situ* como técnicas *ex situ*, conforme as características do solo e o tipo e grau de contaminação (Costa et al., 2015).

Na remediação *in situ*, o solo é tratado no seu local de origem, ou seja, não ocorre mobilização nem remoção deste. Assim, a estrutura do solo permanece intacta e reduz a potencial migração de contaminantes pelos sistemas do solo (Boopathy, 2000). O tratamento *in situ* apresenta diversas vantagens como: facilidade de implementação; menores impactes ambientais; baixos custos associados relativamente às técnicas *ex situ*; não provocam contaminações secundárias já que não há transporte do solo contaminado, etc. No entanto, devido à heterogeneidade do solo, é bastante desafiador conseguir remediação uniforme em toda a área de tratamento e existem muitas incertezas envolvidas durante o processo uma vez que há uma maior dificuldade em controlar a performance da operação (Carberry & Wik, 2001). Existe uma variedade de parâmetros do meio natural do solo que podem interferir com o sucesso do tratamento a utilizar e estas técnicas tendem a consumir um elevado intervalo de tempo. Além disso, há determinados locais que podem não aceitar tratamentos *in situ*, dependendo da utilização futura do solo e também do risco que pode representar para o meio ambiente e para a saúde humana (Reinikainen et al., 2016).

Relativamente às técnicas de remediação *ex situ*, estas envolvem a remoção física do solo contaminado para o processo de tratamento. As técnicas *ex situ* podem ser designadas de *on-site* quando o tratamento se realiza junto da área contaminada e *off-site* quando o material contaminado é escavado e mobilizado para ser tratado num local distinto de onde foi recolhido (Costa et al., 2015). Tal como o tratamento *in situ*, as abordagens *ex situ* também têm as suas vantagens e desvantagens. Estas possibilitam um controlo mais eficaz do processo e fornecem maior uniformidade de tratamento devido à possibilidade de filtrar, homogeneizar e monitorizar os contaminantes, oferecendo uma maior oportunidade para gerir as condições de modo a otimizar a eficiência do tratamento (Scullian et al., 2006; Kuppusamy, et al., 2016). Geralmente, o tempo de tratamento *ex situ* é menor do que *in situ*. No entanto, o custo do tratamento é mais alto pois envolve a escavação e o transporte do material contaminado. É necessário também tomar medidas de prevenção especiais no que toca ao transporte de matéria perigosa pois há risco de dispersão dos contaminantes durante esse processo (Tavares, 2009).

2.5.4. Técnicas de Remediação de Solos

Existem diversas formas de agrupar as tecnologias utilizadas para a remediação de solos, sendo que uma delas é a divisão em abordagens físico-químicas, abordagens biológicas e abordagens térmicas para a remediação de solos contaminados. De seguida, serão apresentadas algumas técnicas agrupadas dentro destes três grupos.

2.5.4.1. Abordagens Físico-químicas de Remediação de Solos

As abordagens físico-químicas aplicam processos físicos que removem os contaminantes do solo, ficando estes concentrados, para de seguida serem tratados ou depositados em aterros. Também aplicam processos químicos que empregam um espectro variado de reações químicas que consistem em destruir, mobilizar e neutralizar os contaminantes. No geral, as técnicas físico-químicas podem ser utilizadas *in situ* e *ex situ* (Nathanail & Bardos, 2005; Silva, 2008).

Escavação de solo

O método de escavação do solo é provavelmente o mais utilizado. Trata-se da escavação do local contaminado, transporte e deposição do material em locais *ex situ* como, por exemplo, aterros e centros de tratamento, para posterior tratamento. São realizadas sondagens e análises químicas do local para delimitar a área a ser escavada. A escavação é conseguida através de meios mecânicos e o transporte por contentores ou camiões providos de proteção especial para prevenir possíveis derrames. Apesar de este método garantir uma percentagem elevada da contaminação eliminada e ser um processo rápido de executar, tem custos elevados de transporte e deposição. Além disso, produz impactes ambientais uma vez que a natureza do solo é alterada e é necessário também repor a quantidade de solo que foi extraído (Costa et al., 2015).

Solidificação/ Estabilização

Este processo é utilizado para tratamento *in situ* de solos contaminados e aplicam-se em casos de contaminação por compostos inorgânicos, uma vez que para pesticidas e compostos orgânicos a sua eficácia é limitada. Assim, os contaminantes são “embrulhados” numa espécie de massa (solidificação), ou então utilizam-se reagentes para criar reações químicas de modo a encapsular e estabilizar os contaminantes, reduzindo a sua mobilidade e evitando a sua migração (estabilização). Esta técnica implica monitorização a longo prazo do local contaminado, e várias precauções estão implícitas pois a utilização posterior do local pode dificultar a capacidade de retenção dos contaminantes (Costa et al., 2015; Xu et al., 2021)

Eletrocinética

A remediação eletrocinética baseia-se na aplicação de uma corrente elétrica direta de baixa intensidade à matriz do solo a ser descontaminada, mediante a introdução de elétrodos. O efeito do campo elétrico é a força motriz que induz a mobilização de contaminantes em direção aos elétrodos, onde são recolhidos, bombeados e tratados. Os elétrodos principais, ânodo e cátodo, são inseridos na matriz do solo, normalmente dentro de um reator que é preenchido com água ou uma solução apropriada para melhorar a remoção de contaminantes. Assim, os contaminantes são acumulados no fluido das câmaras dos elétrodos para, de seguida, serem eliminados (Cameselle & Gouveia, 2018). Este tratamento eletrocinético é baseado em vários fenómenos (Ribeiro & Rodriguez-Maroto, 2006; Cameselle et al., 2013):

- Eletromigração que é definida como o transporte de iões em solução no fluido intersticial da matriz do solo em direção ao elétrodo de carga oposta, isto é, os catiões (iões de carga positiva) vão-se mover em direção ao cátodo (elétrodo negativo), e os aniões (iões de carga negativa) vão-se mover em direção ao ânodo;
- Eletroosmose que é o fluxo líquido de água ou fluido intersticial induzido pelo campo elétrico. Trata-se de um mecanismo de transporte complexo em que transporta para fora da matriz do solo qualquer espécie química em solução;

- Eletroforese que se baseia no movimento de partículas carregadas de tamanho coloidal com a aplicação de um gradiente de potencial, o campo elétrico. As partículas carregadas são atraídas eletrostaticamente para um dos elétrodos e repelidas pelo outro;
- Eletrólise da água que é um fenómeno determinante uma vez que vai modificar as condições de pH observadas. O pH vai alterar-se e criar condições para a redução e oxidação de contaminantes.

Esta técnica de remediação pode ser utilizada tanto *in situ* como *ex situ* e apresenta grande potencial para tratar contaminantes inorgânicos. No entanto, grande porção da experiência depende da capacidade do contaminante estar ou não solubilizado na matriz do solo, uma vez que a técnica tem como princípio movimentar o contaminante ou ajudar a solubilizá-lo para facilitar a sua remoção. A presença de componentes físicas no solo como, por exemplo, rochas e materiais metálicos pode comprometer o processo porque o campo elétrico tornar-se-á heterogéneo, logo não se consegue obter as condições ideais para melhores resultados (Cameselle et al., 2013).

2.5.4.2. Abordagens Biológicas de Remediação de Solos

Quanto às abordagens biológicas de remediação de solos, também conhecidas como processos de biorremediação, consistem na utilização de microrganismos naturais (bactérias, fungos e leveduras) para tratar os contaminantes presentes no solo, transformando-os em substâncias não tóxicas ou menos tóxicas, principalmente em dióxido de carbono, água ou mesmo biomassa (Sims, 1990). A biorremediação depende do crescimento e da atividade microbiana e, por sua vez, dos parâmetros ambientais aplicados que influenciam esse crescimento e a taxa de degradação. Essa taxa à qual os microrganismos degradam os contaminantes é influenciada por diversos fatores, entre os quais presença de oxigénio, pH, temperatura, humidade, tipo e concentração do(s) contaminante(s) e presença de nutrientes (Zouboulis et al., 2019).

De acordo com Andrade et al. (2010), nas últimas décadas, a biorremediação tem sido implementada em grande escala, principalmente pelo facto de ser uma tecnologia limpa e ecológica, por na maior parte das vezes não necessitar de qualquer adição, evitando assim quaisquer danos secundários à natureza, por poder atingir largas escalas e também pelos baixos custos comparativamente com outras técnicas de remediação de solos. Assim, é considerada uma alternativa biotecnológica muito promissora e com grande potencial ao lidar com certos tipos de locais contaminados, podendo ser aplicada *in situ* ou *ex situ*.

Esta forma de remediação, como todas as outras práticas de remediação de solos, acarreta benefícios como consequências, ambas com a imprescindibilidade de avaliação de todos os fatores presentes, internos e externos, do solo contaminado, para que se consiga escolher o procedimento mais adequado e, desta forma, todo o processo seja o mais otimizado possível.

Atenuação natural monitorizada

A atenuação natural refere-se a uma abordagem de remediação *in situ* que visa reduzir as concentrações da contaminação do solo para níveis aceitáveis através de processos naturais. Basicamente, esta técnica assenta no princípio de que os processos naturais podem ser suficientes para atingir os objetivos exigidos, sem ser necessário recorrer a outros métodos mais ativos. É certo que esta abordagem é cuidadosamente vigiada e controlada envolvendo projetos de modelação, amostragem, análise e monitorização, para determinar se a pluma de contaminação continua a diminuir e não se dispersa (EPA, 2004).

Os processos naturais que contribuem para a atenuação natural incluem a diluição, dispersão, adsorção, biodegradação, estabilização química, volatilização, dissolução e estabilização química e bioquímica dos contaminantes em geral. Assim, estes processos atuam para reduzir a toxicidade e mobilidade da contaminação na superfície de um solo. Este método implica custos mais reduzidos e é menos invasivo que outros métodos de remediação, podendo ser também combinado com outras tecnologias de remediação ativas. Contudo, esta técnica detém um tempo de duração mais longo para atingir os resultados pretendidos e existe a possibilidade de a contaminação migrar se o processo for demasiado demorado. Para além do mais, a utilização do terreno deve permanecer restringida para não interferir nos processos naturais a decorrer (Singh & Ward, 2004).

Fitorremediação

A fitorremediação consiste no uso de plantas e dos seus microrganismos associados para remover, degradar, estabilizar e/ou volatilizar poluentes do solo. Esta tecnologia emprega os processos que ocorrem naturalmente nas plantas e na sua rizosfera microbiana, sequestrando e degradando contaminantes orgânicos e inorgânicos, diminuindo a sua biodisponibilidade (Pilon-Smits, 2005). Esta abordagem biológica pode ser aplicada tanto *in situ* como *ex situ*.

A fitorremediação está dividida em diferentes áreas de atuação e, por sua vez, diferentes mecanismos, que incluem (Salt et al., 1998; Tavares, 2013):

- Fitoextração/ fitoacumulação: uso de plantas acumuladoras de contaminantes para remover contaminantes orgânicos e inorgânicos, absorvendo-os através da raiz e concentrando-os nas partes passíveis de colheita;
- Fitotransformação/ fitodegradação: uso de plantas e microrganismos associados para degradar contaminantes, realizando a sua bioconversão em formas menos tóxicas.
- Fitovolatilização: uso de plantas para absorver os contaminantes e volatilizá-los, de forma a serem libertados para a atmosfera;
- Fitoestabilização uso de plantas com capacidade para reduzir a mobilidade e migração de contaminantes, através da produção natural de compostos químicos.

Estas fitotecnologias fazem uso de diferentes propriedades da planta, sendo normalmente utilizadas distintas espécies vegetais para cada uma. Um ponto crucial da eficiência da fitorremediação está relacionada à mobilidade e biodisponibilidade de contaminantes (Ranieri et al., 2021).

Note-se que crescimento rápido, alta biomassa, comportamento competitivo e resistente, tolerância à contaminação, sistemas radiculares extensos e densos são vistas como propriedades favoráveis de plantas utilizadas nesta técnica (Pilon-Smits, 2005). Por exemplo, o sucesso da fitoextração depende estritamente do potencial das plantas em acumular contaminantes na sua biomassa, seja abaixo ou acima do solo, resistir ao stress do metal e produzir altos níveis de biomassa. Além disso, existem diversos aditivos químicos que favorecem a técnica, facilitando a absorção e translocação dos contaminantes, chamando-se fitoextração assistida (Ranieri et al., 2021).

Esta abordagem biológica tem ganho grande recetividade como uma tecnologia alternativa e/ou complementar, económica e não invasiva. Para além de uma fácil implementação e baixa necessidade de manutenção, impõe um papel estabilizador do solo, mitigando a sua erosão. Porém, a remediação do local é limitada à profundidade atingida pela raiz, uma vez que as plantas necessitam de ser capazes de alcançar o contaminante. Além disso, a sua aplicação é mais demorada quando comparada com outros métodos de remediação de solos, e pode ser limitada pela biodisponibilidade dos poluentes (Pilon-Smits, 2005).

2.5.4.3. Abordagens Térmicas de Remediação de Solos

Os tratamentos térmicos tratam-se de processos que utilizam altas temperaturas que variam entre 200°C e os 700°C como principal método para destruir contaminantes presentes no solo. Um dos principais benefícios do tratamento térmico é a velocidade com que a remediação pode ocorrer, permitindo o retorno dos solos tratados ao uso desejado o mais rápido possível. Além disso, oferece maior controlo sobre os parâmetros operacionais. No entanto, esse tratamento também altera inúmeras propriedades do solo que afetam a sua capacidade de funcionamento. Notavelmente, tanto a temperatura de aquecimento quanto o tempo de aquecimento afetam a matéria orgânica do solo, a sua textura e mineralogia, pH, nutrientes disponíveis para as plantas, comunidades biológicas presentes no solo e a sua capacidade para sustentar a vegetação (O'Brien et al., 2018).

De um modo geral, o aumento da temperatura do solo resulta numa maior eficiência de redução de contaminantes, mas também causa impactes mais graves nas suas características. Assim, compreender os efeitos que a remediação térmica implica nas propriedades do solo é vital no processo de recuperação e restauração subsequente, pois os seus efeitos drásticos podem impedir certos usos do solo pós-tratamento. A maior parte dos tratamentos térmicos são realizados *ex situ*, quer em instalações próprias *off-site*, quer no próprio local *on-site*, mas também podem ser realizados *in situ* (Pape et al., 2015; Sierra et al., 2016).

3. Caso de Estudo

3.1. Enquadramento

Enquadramento Geográfico

No que diz respeito ao enquadramento geográfico do caso de estudo, por razões de sigilo, não é possível apresentar dados geográficos que possam permitir a identificação do local da unidade industrial.

A área em estudo insere-se num terreno localizado no Norte de Portugal. A envolvente da área em estudo apresenta-se com predominância de campos agrícolas, em particular a zona a jusante, a sul da área, com presença de algumas áreas de floresta, como eucaliptal e pinhal. Este local está fortemente condicionado pela intervenção humana, particularmente com edifícios destinados à atividade industrial um pouco dispersos pela área, assim como pequenos aglomerados populacionais igualmente dispersos. Além disso, a área em estudo é também provida de bons acessos, especialmente acessos rodoviários.

Enquadramento Geológico

Do ponto de vista da geologia e de acordo com a carta geológica, a área em estudo encontra-se numa zona de rochas magmáticas, composta por granitos alcalinos, tratando-se, neste caso, de um granito de grão médio a grosseiro, por vezes gnáissico. Este tipo de granito, no local da área em estudo, possui um aspeto menos gnáissico, apresenta um grão médio e, com algumas variações de granularidade, constitui assim uma grande mancha granítica de longa extensão.

A Sul e SE do local em estudo, esta mancha granítica está em contacto com uma faixa de terrenos do complexo xisto-granito-migmatito, constituída por migmatitos, gnaisses e micaxistos.

Geomorfologicamente, a região envolvente da área de estudo insere-se numa extensa área de relevo moderado, com cotas que variam entre os 194 m e os 170 m. Quanto à distribuição hidrográfica, as linhas de água drenam segundo as direções das fraturas existentes, segundo uma orientação Norte-Sul e NNE-SSW.

Enquadramento Histórico

A área em estudo trata-se de um local onde se encontra um empreendimento ativo, em que a atividade principal é o fabrico de embalagens de papel reciclado e cartão.

Enquadramento do Estudo

Este projeto teve como objetivo a avaliação do estado de contaminação dos solos do terreno pertencente à entidade empresarial, tendo sido realizado em duas fases distintas.

1ª Fase

A 1ª Fase decorreu durante os dias 3 e 4 de junho de 2020, em que se desenvolveu um conjunto de trabalhos para a realização de uma recolha de amostras de solos. Assim, foram realizados 9 poços de amostragem ambiental, até uma profundidade máxima que variou entre os 1,50 m e os 2,50 m, onde se procedeu à recolha integral de amostras para, posteriormente, serem analisadas em laboratório certificado. Verificou-se que os níveis de contaminantes estavam acima dos valores de referência utilizados.

2ª Fase

A 2ª Fase decorreu no dia 18 de janeiro de 2021 e o terreno analisado é complementar ao terreno avaliado na 1ª fase, localizado a sul do mesmo. Esta fase surgiu no seguimento da deteção visual de acumulação de água com coloração e odor a jusante da unidade industrial, junto ao seu limite sul, após a manutenção das caldeiras e descarga das águas na rede pluvial. O procedimento de amostragem e análise dos solos recolhidos foi o mesmo que se utilizou na 1ª Fase. Foram realizados 12 poços de amostragem ambiental, até uma profundidade máxima que variou entre 1,00 m e 2,00 m.

Esta fase tem como objetivo definir com maior pormenor a área de contaminação identificada e delimitada nos trabalhos de junho de 2020 e, assim, obter uma cobertura geral da zona alvo de estudo, até ao limite sul dos terrenos pertencentes à unidade industrial, de forma a comparar com a 1ª fase.

3.2. Plano de Amostragem

Os locais onde se realizaram os poços e a recolha de amostras de solos foram previamente definidos entre a CONGEO e os responsáveis da entidade empresarial. Estes locais foram dispostos numa malha regular e distribuída ao longo da área alvo de estudo de forma a dar uma cobertura global da zona e conseqüente complemento ao estudo anterior. Na figura 1 observa-se a planta com a localização dos pontos de amostragem/local de realização de poços de sondagens ambientais das duas fases (fase realizada em junho de 2020 e a executada, em janeiro de 2021).

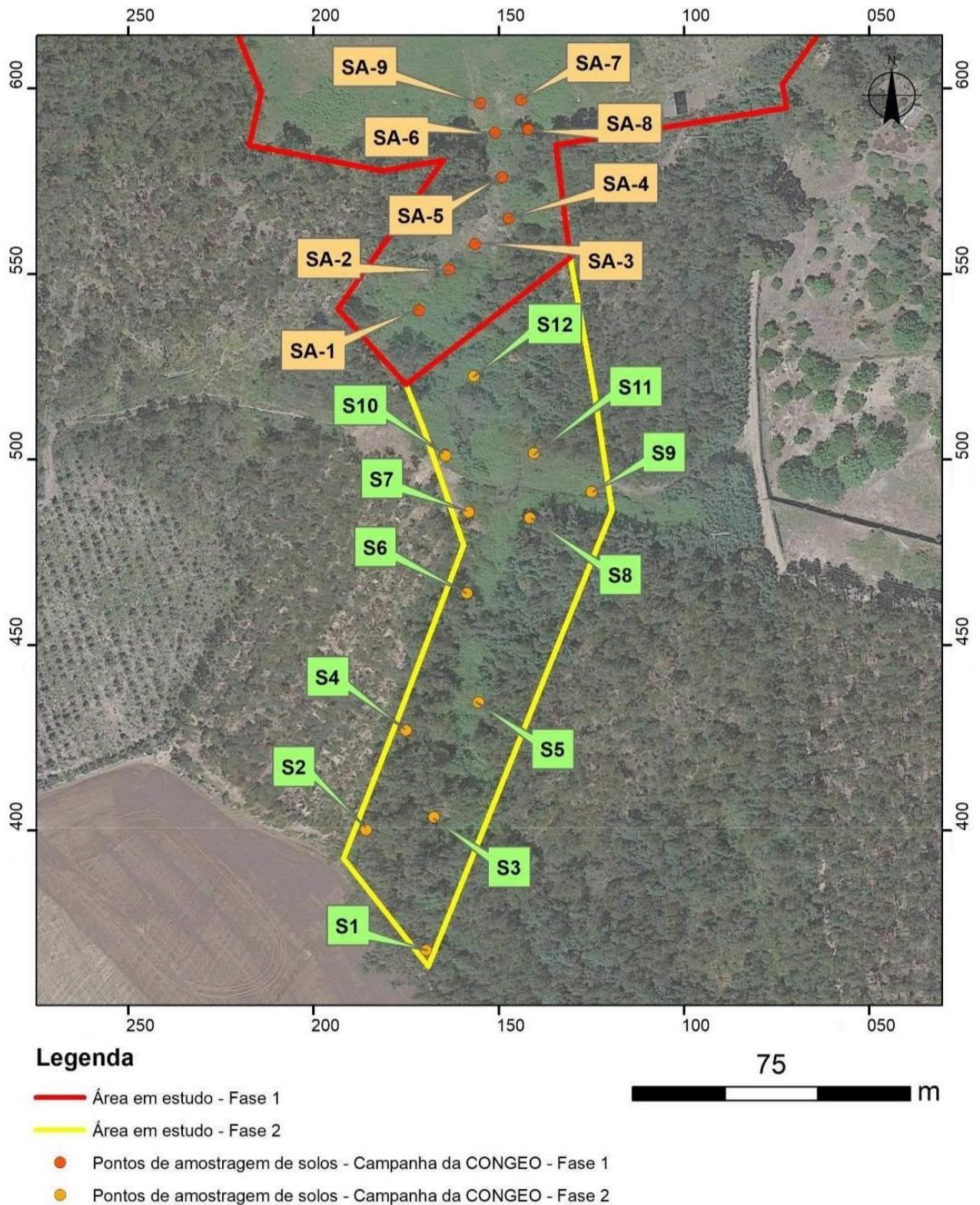


Figura 1 – Planta com a localização dos pontos de amostragem dos solos das duas campanhas realizadas (a vermelho a Fase 1 e a laranja a Fase 2).

A recolha de solos foi realizada utilizando para o efeito uma máquina retroescavadora para a abertura dos poços e posterior recolha de amostras nos intervalos definidos. A figura 2 mostra o equipamento utilizado.



Figura 2 – Equipamento utilizado para recolha de solos.

Após a abertura dos poços (numerados e identificados), a recolha da amostra foi efetuada usando uma pá (vulgo pá de jardinagem), tendo sido recolhidas as amostras de solo para um recipiente transparente devidamente identificado, o que facilita deste modo a inspeção visual imediata do solo recolhido in situ. Além disso, as amostras de solo foram colocadas dentro de uma caixa térmica para conservação até chegada ao laboratório, seguido de posterior análise.



Figura 3 – Fotos ilustrativas do decorrer dos trabalhos executados

Assim, para a 1ª Fase, os trabalhos realizados consistiram na execução de 9 poços de amostragem ambiental, tendo sido definido atingir uma profundidade média da ordem de 2,50 m, com recolha integral de uma amostra de solo atravessado. Contudo, em função do aparecimento do maciço

rochoso granítico mais à superfície, em alguns poços apenas foi possível atingir a profundidade de 1,50 m e, em um deles, apenas foi atingida a profundidade de 1,0 m de escavação.

Para a 2ª Fase, os trabalhos realizados consistiram na execução de 12 poços de amostragem ambiental, tendo sido definir uma profundidade média da ordem de 2,50 m, com recolha integral de uma amostra de solo atravessado. Contudo, pelo mesmo motivo da 1ª Fase, apenas foi atingida a profundidade de 2,00 m de escavação.

Após a abertura dos poços, procedeu-se à recolha de duas amostras compósitas de solo por poço, em que uma das amostras é mais superficial – entre 0,50 m e 1,50 m de profundidade para a 1ª Fase, e entre 0,00 m e 1,00 m de profundidade para a 2ª Fase – e a outra amostra é mais profunda – entre 1,50 m e 2,50 m para a 1ª Fase, e entre 1,00 m e 2,00 m para a 2ª Fase. As amostras foram posteriormente enviadas para um laboratório certificado para análise.

O conceito de amostra compósita deve-se ao facto de as amostragens serem efetuadas ao longo de um canal vertical, em que a homogeneidade do material é evidente nos recipientes (Figura 4). De salientar que todo o protocolo de amostragem foi pensado e definido pela CONGEO.



Figura 4 – Amostras de solo para análise laboratorial.

3.3. Quantificação dos Contaminantes

Relativamente à quantificação dos contaminantes nas amostras recolhidas, o mesmo processo foi utilizado para as duas fases. Optou-se por analisar um conjunto de 16 metais e todos os parâmetros que integram o *pack* dos clorobenzenos (grupo de compostos altamente poluentes e de elevada perigosidade para o ambiente e saúde humana). Este protocolo analítico permite aferir a natureza e grau de contaminação de amostras de solo e que, de acordo com as boas práticas e normativos nacionais e internacionais, incluem a análise para a determinação das concentrações dos seguintes parâmetros:

- Metais (Sb, As, Ba, Be, Cd, Cr, Co, Cu, Hg, Pb, Mo, Ni, Se, Sn, V, Zn);
- monoclorobenzeno;

- 1,2-diclorobenzeno;
- 1,3-diclorobenzeno;
- 1,4-diclorobenzeno;
- 1,2,3-triclorobenzeno;
- 1,2,4-triclorobenzeno;
- 1,3,5-triclorobenzeno
- 1245+1235 -tetraclorobenzeno
- 1,2,3,4-tetraclorobenzeno
- Pentaclorobenzeno
- Hexaclorobenzeno;

Para a deteção de metais utilizou-se o método analítico da norma europeia ISO 17294-2 e para avaliar a concentração de clorobenzenos aplicou-se a técnica GC-MS (Cromatografia Gasosa com Deteção por Espectrometria de Massa).




4. Resultados e Discussão

4.1. Resultados obtidos na 1ª Fase

Como valores de referência para as amostras de solo, adotaram-se os constantes nos anexos do Guia Técnico – Valores de Referência para o Solo (APA, 2019b) adaptados das Normas de Ontário (publicados no documento “*Soil, Ground Water and Sediment Standards for Use Under part XV.1 of the Environmental Protection Act*”, *Ministry of the Environment, April 15, 2011*) considerando o uso do solo e os recetores potencialmente expostos. Deste modo, foram utilizados como valores de referência os constantes na Tabela C (solos pouco profundos) do referido documento, tendo como pressupostos, o uso do solo para a agricultura e ocupação industrial/comercial. Este guia técnico da APA foi desenvolvido para a assistência aos proprietários de terrenos contaminados na tomada de decisões, no que se refere à qualidade dos solos e à avaliação das condições ambientais dos terrenos, de modo a determinar a necessidade de implementar medidas de remediação.

O programa analítico definido para esta campanha de recolha de solos, forneceu o extrato dos resultados que se apresentam na Tabela 1.

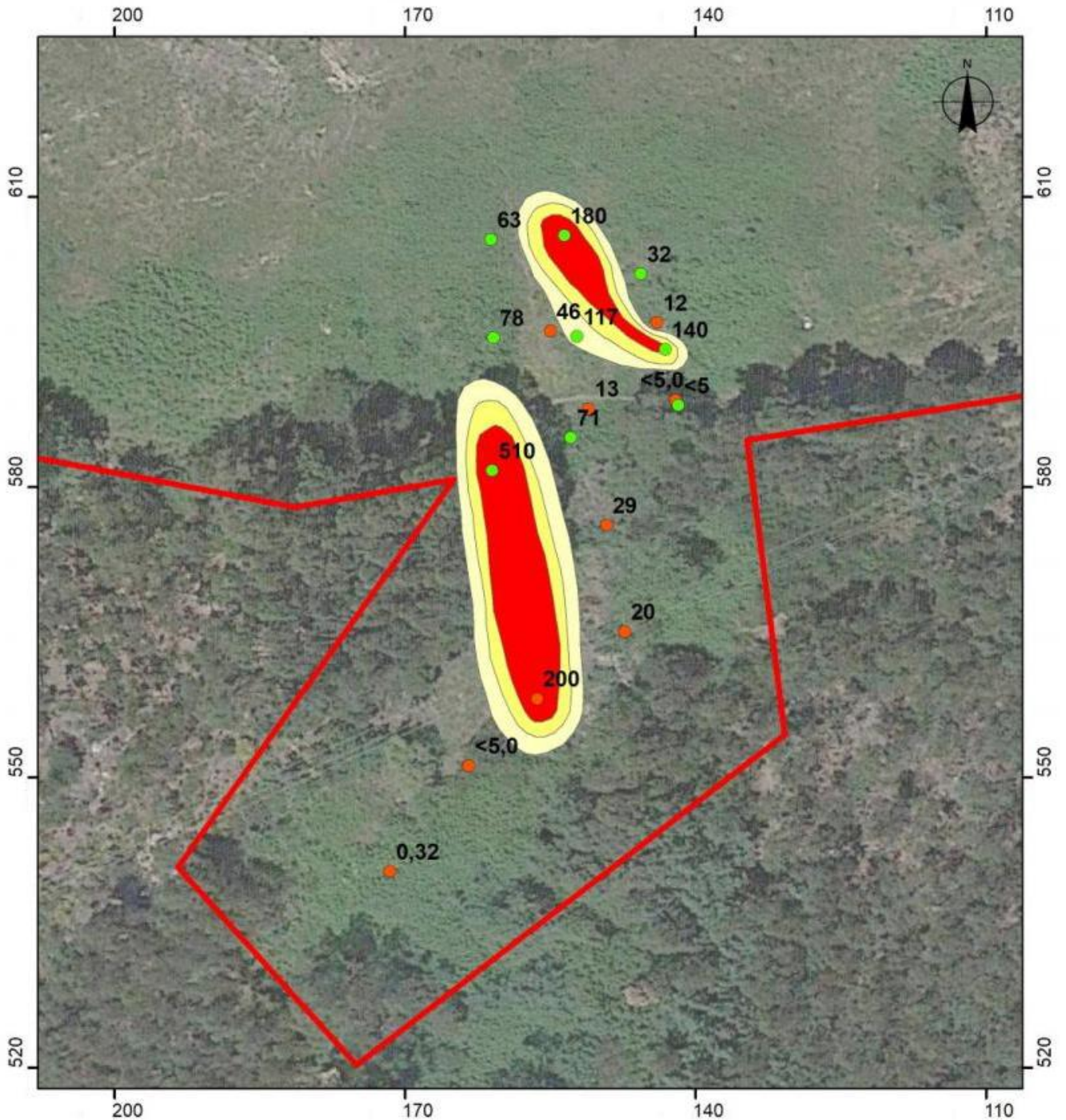
Nas subseqüentes tabelas, foi utilizada a seguinte codificação de cores:

-  sem cor – resultado acima do limite de quantificação e abaixo dos valores limite e de referência;
-  laranja – resultados que atingem e excedem metade dos valores limite de referência (APA, 2019b).
-  vermelho – resultados que excedem os valores limite e de referência (APA, 2019b);

Com os resultados analíticos obtidos, apresentados na Tabela 1, decidiu-se representar cartograficamente as anomalias identificadas, sob a forma de pluma de dispersão de contaminante, para os seguintes elementos:

- Cobre (Cu) superficial (até 1,50m);
- Chumbo (Pb) superficial (até 1,50m);
- Crómio (Cr) superficial (até 1,50m);
- Mercúrio (Hg) superficial (até 1,50m) e profundo (entre 1,50m e 2,50m);
- Zinco (Zn) superficial (até 1,50m).

Nas figuras 5 a 10, é possível observar as plumas interpretativas para a dispersão de contaminantes da 1ª fase de junho de 2020, para os metais referidos. Estas plumas representam as anomalias principais e com maior dispersão. Embora também tenham sido identificadas anomalias (valores de referência para o Solo (APA, 2019b)) noutros elementos químicos (como é o caso do molibdénio ou do cobalto), mas que são anomalias localizadas em torno de um único ponto de amostragem e, como tal, não se considera necessária a sua representação cartográfica, pois, nesse ponto de amostragem SA-1, ocorrem anomalias noutro elemento químico que já se encontra representado de forma cartográfica.



Legenda

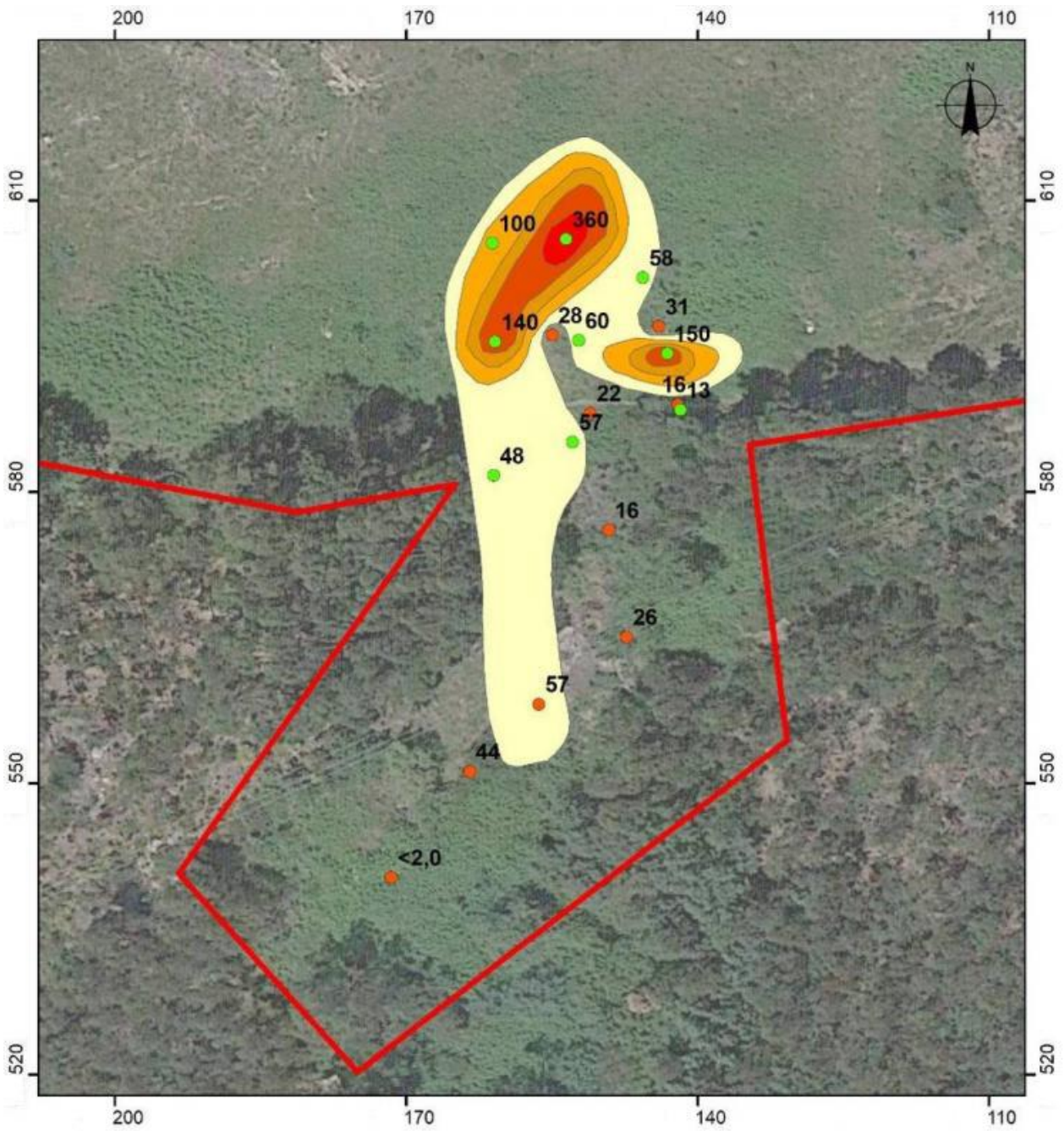
- Área em estudo
- Pontos de amostragem de solos - Campanha da CONGEO

Pluma de dispersão (0,5 m - 1,5 m) de cobre

- 100 ≤ Cu < 120
- 120 ≤ Cu < 140
- Cu ≥ 140

30 m

Figura 5 – Pluma de dispersão superficial (0,5m – 1,5m) para o Cobre (Cu), com referência às concentrações registadas em cada ponto amostrado (valor de referência = 140 mg/kg); apenas as manchas de cor vermelha representam áreas acima do valor de referência.



Legenda

- Área em estudo
- Pontos de amostragem de solos - Campanha da CONGEO

Pluma de dispersão (0,5 m - 1,5 m) de chumbo

- 45 ≤ Pb < 75
- 75 ≤ Pb < 105
- 105 ≤ Pb < 135
- 135 ≤ Pb < 165
- Pb ≥ 165

Figura 6 – Pluma de dispersão superficial (0,5m – 1,5m) para o Chumbo (Pb), com referência às concentrações registadas em cada ponto amostrado (valor de referência = 45 mg/kg); toda a mancha representada está acima do valor limite de referência.

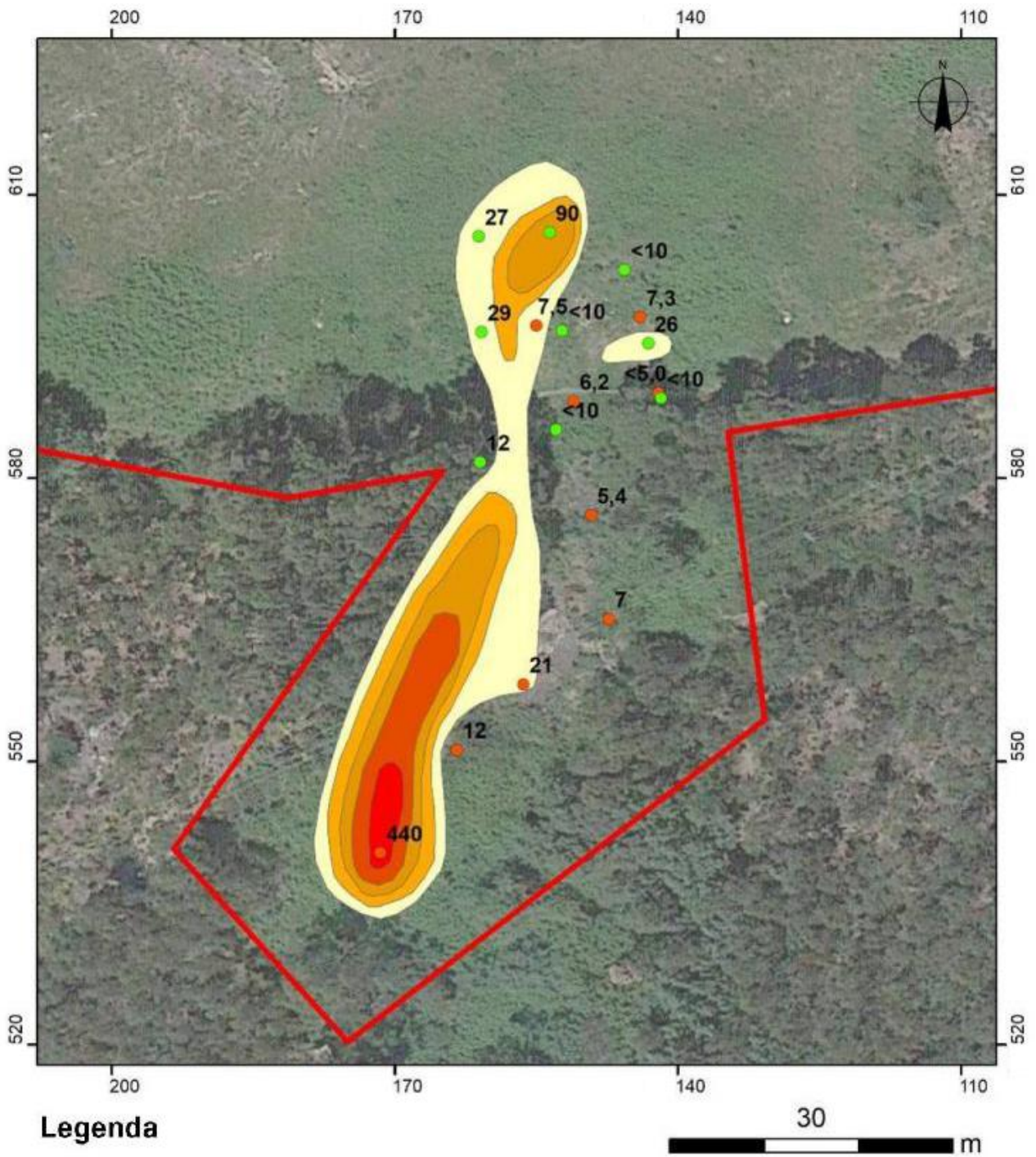
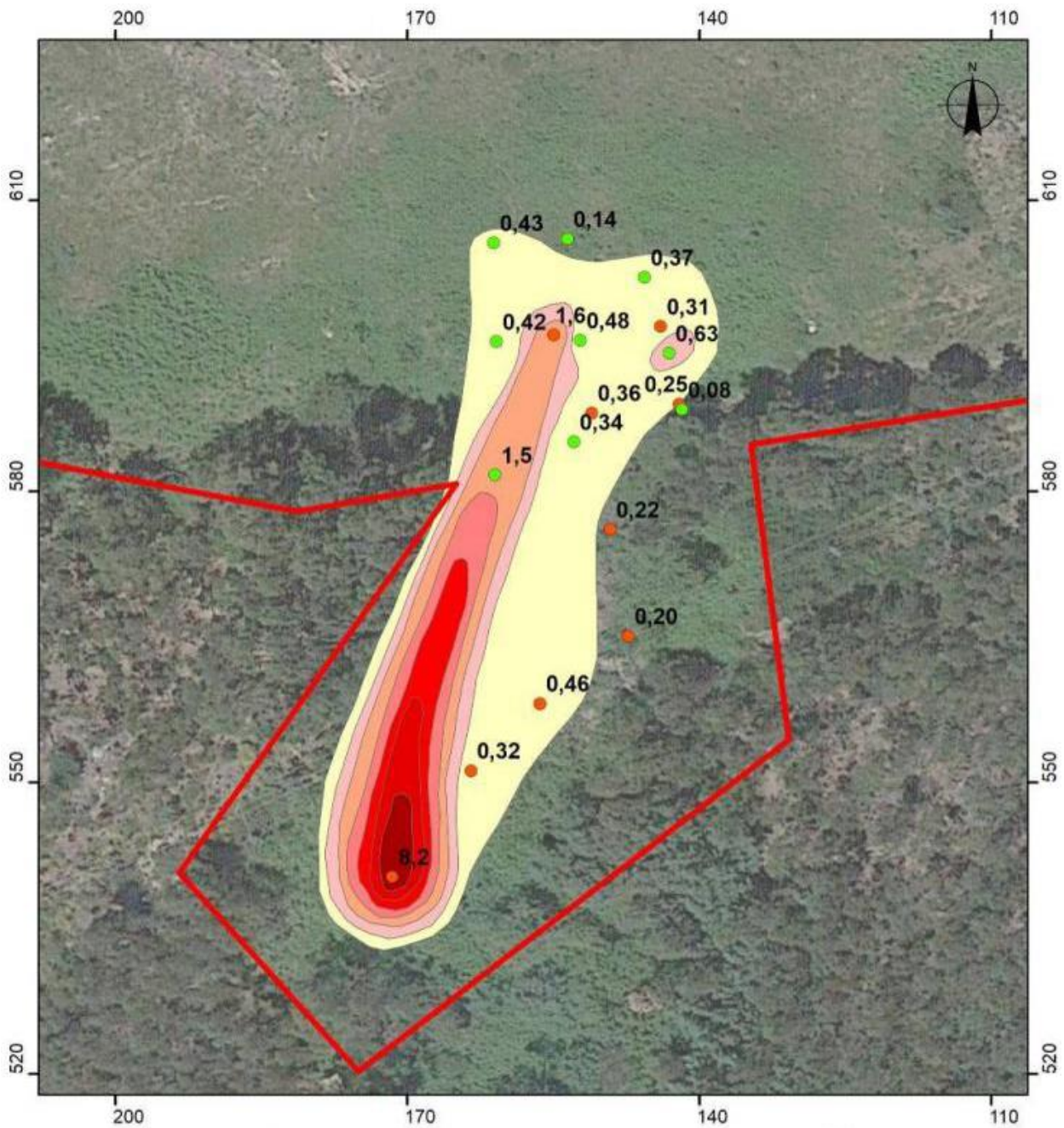


Figura 7 – Pluma de dispersão superficial (0,5 m – 1,5m) para o Crómio (Cr), com referência às concentrações registadas em cada ponto amostrado (valor de referência = 160 mg/kg); apenas a mancha de cor vermelha representa uma área acima do valor de referência.



Legenda

- Área em estudo
- Pontos de amostragem de solos - Campanha da CONGEO

Pluma de dispersão (0,5 m - 1,5 m) de mercúrio

- $0.25 \leq Hg < 0.5$
- $0.5 \leq Hg < 1.0$
- $1.0 \leq Hg < 2.0$
- $2.0 \leq Hg < 4.0$
- $4.0 \leq Hg < 6.0$
- $6.0 \leq Hg < 8.0$
- $Hg \geq 8.0$

30

m

Figura 8 – Pluma de dispersão superficial (0,5m – 1,5m) para o Mercúrio (Hg), com referência às concentrações registadas em cada ponto amostrado (valor de referência = 0,25 mg/kg); toda a mancha representada está acima do valor limite de referência.

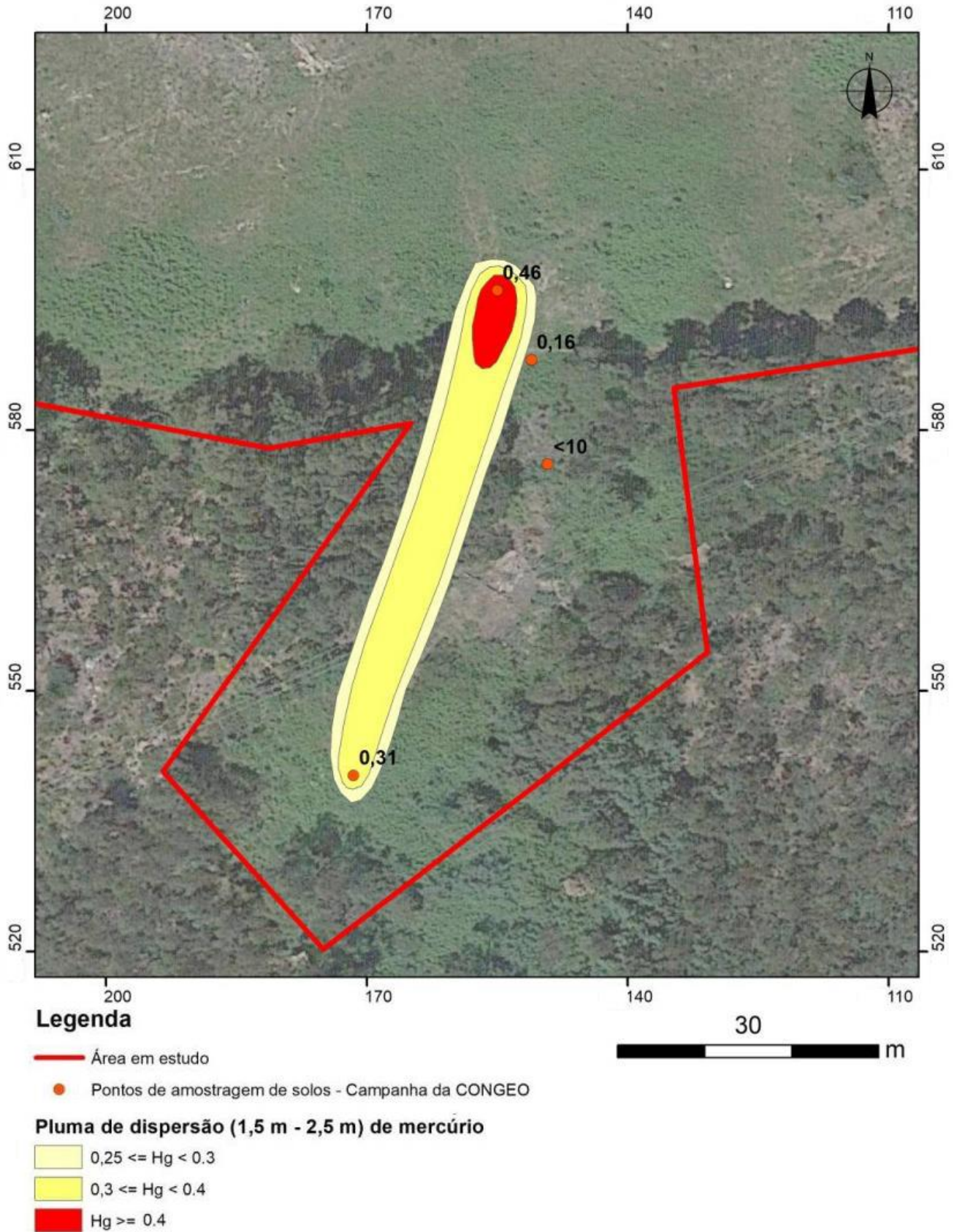
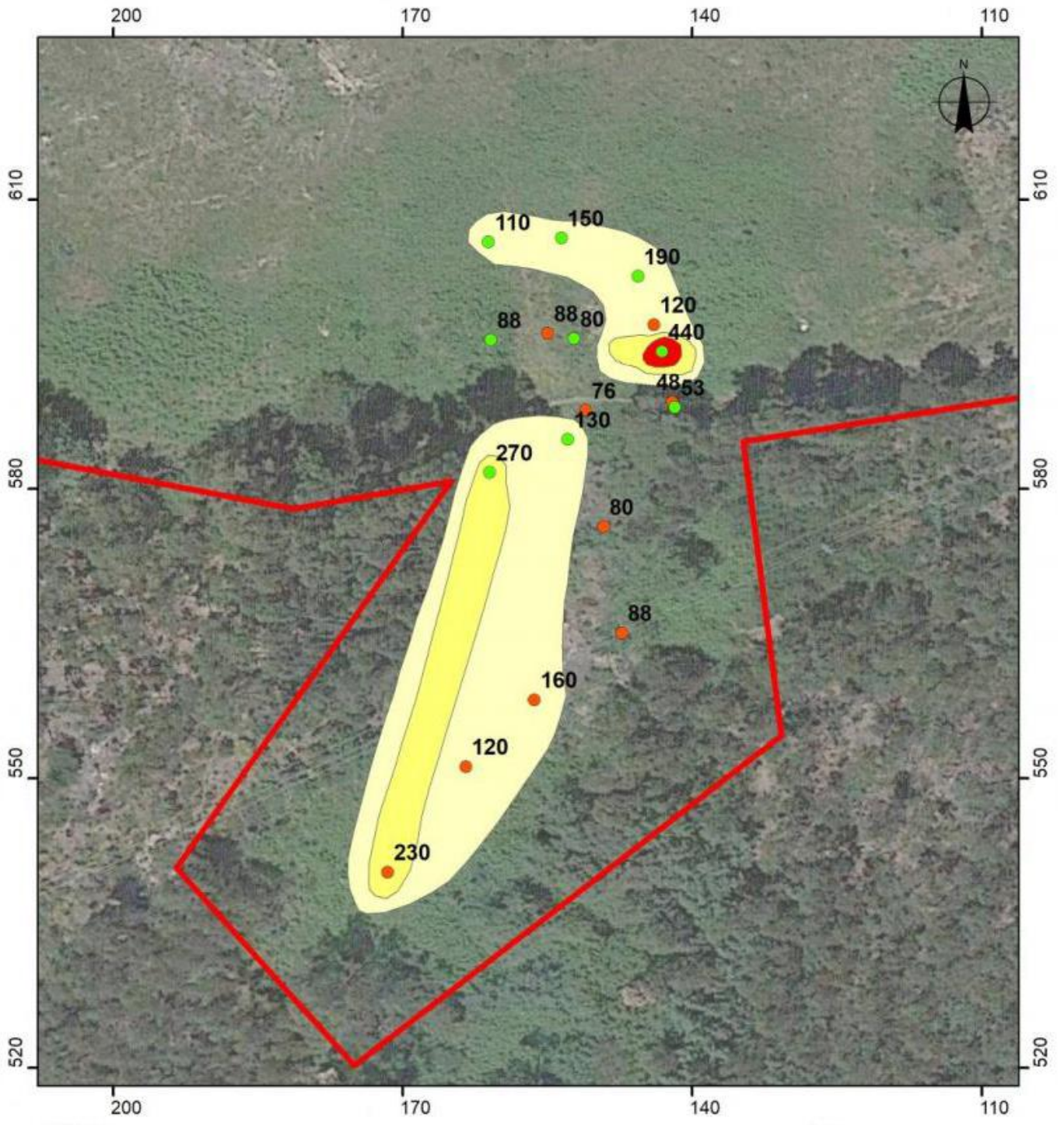


Figura 9 – Pluma de dispersão profunda (1,5m – 2,5m) para o Mercúrio (Hg), com referência às concentrações registadas em cada ponto amostrado (valor de referência = 0,25 mg/kg); toda a mancha representada está acima do valor limite de referência.



Legenda

- Área em estudo
- Pontos de amostragem de solos - Campanha da CONGEO

Pluma de dispersão (0,5 m - 1,5 m) de zinco

- 100 ≤ Zn < 200
- 200 ≤ Zn < 340
- Zn ≥ 340

Figura 10 – Pluma de dispersão superficial (0,5m – 1,5m) para o Zinco (Zn), com referência às concentrações registadas em cada ponto amostrado (valor de referência = 340 mg/kg); apenas a mancha de cor vermelha representa a área acima do valor de referência.

4.2. Análise e Discussão dos Resultados obtidos na 1ª Fase

Após os resultados obtidos, verifica-se que para os metais:

- Os parâmetros que se apresentam acima dos valores de referência (APA, 2019b) são o cobalto, o cobre, o crômio, o chumbo e o mercúrio;
- O local de amostragem onde foi encontrado maiores níveis de contaminação é o local onde foi efetuada a sondagem SA-1; os solos desta sondagem mostram anomalias em Cobalto (Cb), Crômio (Cr), Mercúrio (Hg) e Molibdênio (Mo), para as amostras realizadas até 1,50 m de profundidade; Destes elementos químicos, apenas permanece como anomalia em profundidade (1,50 m até 2,50 m) o Mercúrio (Hg), mas num valor bastante inferior ao obtido na amostra mais superficial; os valores aqui destacados são superiores aos valores de referência (APA, 2019b);
- Em relação ao elemento Chumbo (Pb), foram registadas concentrações superiores aos valores de referência no ponto de amostragem SA-3, sendo que no ponto SA-2 foi registado uma concentração próxima do valor limite de referência, ambas as anomalias foram para as amostras mais superficiais (entre 0,5 m – 1,5 m);
- No que se refere às concentrações do elemento Cobre (Cu), apenas foram registadas concentrações superiores aos valores de referência no ponto de amostragem (SA-3) e, igualmente, no intervalo e amostragem mais superficial (0,5 m – 1,5 m);
- Quanto ao Mercúrio (Hg), este elemento químico é o que apresenta maior dispersão na área, estando presente em todas as amostras superficiais das nove sondagens realizadas; em relação aos valores de referência, as concentrações obtidas nas amostras mais superficiais (0,5 m – 1,5 m), os valores são ultrapassados nos pontos de amostragem SA-1, SA-2, SA-3, SA-6, SA-7, SA-8 e SA-9, sendo que para as amostras a nível mais profundo (1,5 m – 2,5 m), também se registaram concentrações superiores aos valores de referência nos pontos de amostragem SA-1 e SA-9;
- Quanto aos restantes elementos analisados, regra geral, as concentrações não excederam os valores de referência, sendo que, em muitas situações, as concentrações foram inferiores ao limite de quantificação do método analítico utilizado;
- Tendo em conta os dados obtidos, também é perceptível que nos locais em que o terreno permitiu amostragem a maior profundidade, regista-se uma clara atenuação da contaminação, uma vez que os valores obtidos nos níveis mais profundos são sempre inferiores aos valores superficiais para os mesmos parâmetros.

4.3. Resultados obtidos na 2ª Fase

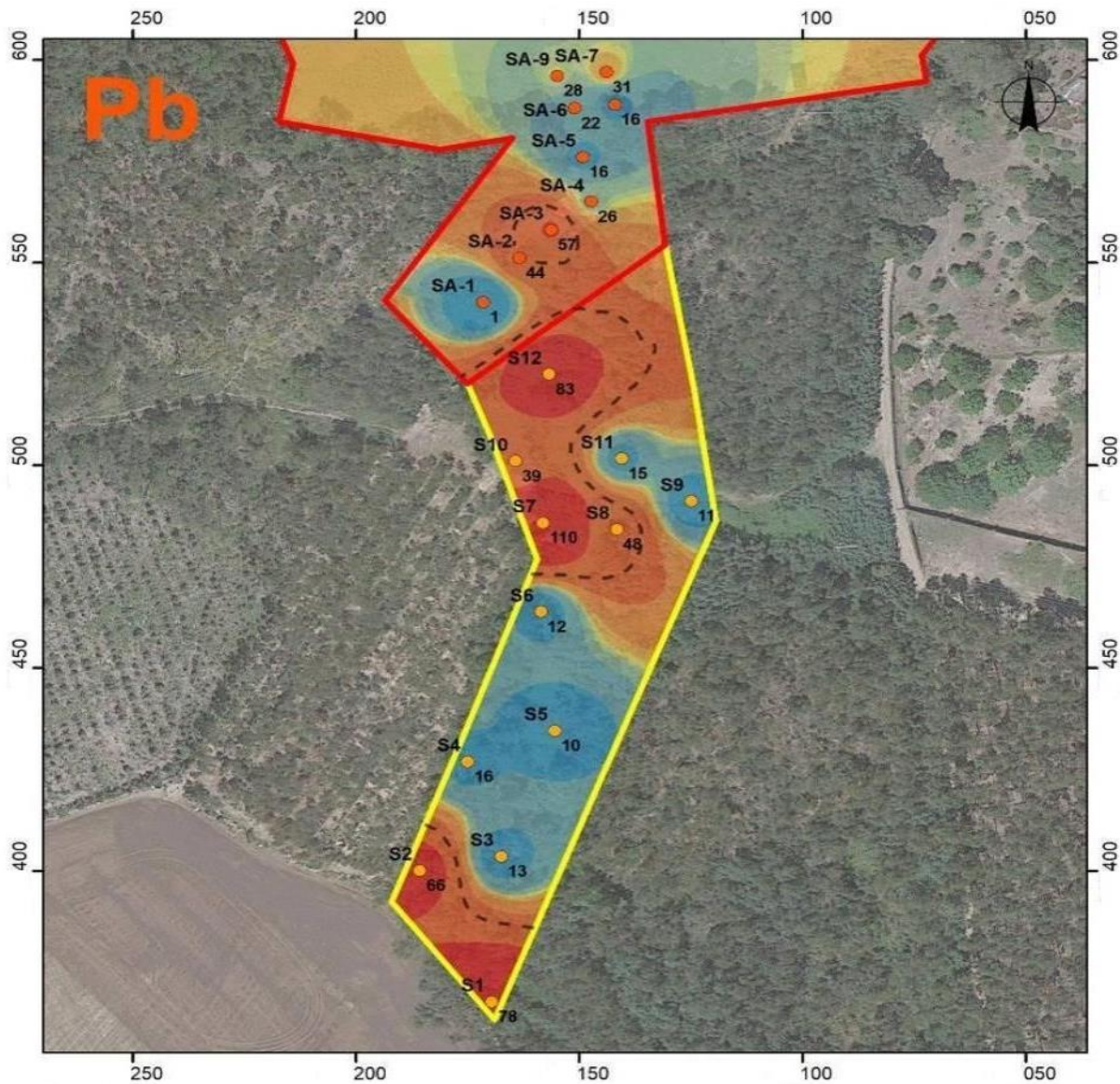
Na Tabela 2, é possível observar os resultados obtidos da 2ª Fase, face à amostragem de solos. A codificação de cores utilizada é a mesma que foi utilizada na tabela anterior.

| | Parâmetros | Unidades | S7 | S7-1 | S8 | S8-1 | S9 | S9-1 | S10 | S10-1 | S11 | S11-1 | S12 | S12-1 | Valor Referência APA | |
|--------------------------------------|------------------------------------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----------------------|----------------|
| | | | | | | | | | | | | | | | Uso agrícola | Uso industrial |
| | Massa Seca | % (w/w) | 90,1 | 91,0 | 79,8 | 86,9 | 84,6 | 88,3 | 87,1 | 85,1 | 82,5 | 84,1 | 79,6 | 80,9 | - | - |
| Metals | Antimónio | mg/kg | <2,0 | <2,0 | <2,0 | <2,0 | <2,0 | <2,0 | <2,0 | <2,0 | <2,0 | <2,0 | <2,0 | <2,0 | 7,5 | 40 |
| | Arsénio | mg/kg | <5,0 | <5,0 | 7,4 | 5,5 | 8,5 | <5,0 | 6,8 | 6,7 | 9,3 | 14 | <5,0 | <5,0 | 11 | 18 |
| | Bário | mg/kg | 65 | <15 | 97 | 38 | 25 | 20 | 57 | 31 | 43 | 24 | 52 | <15 | 390 | 670 |
| | Berílio | mg/kg | <1,0 | <1,0 | 1,1 | <1,0 | 1,1 | 1 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | 1 | <1,0 | <1,0 | 4 | 8 |
| | Cádmio | mg/kg | <0,40 | <0,40 | <0,40 | <0,40 | <0,40 | <0,40 | <0,40 | <0,40 | <0,40 | <0,40 | <0,40 | <0,40 | 1 | 1,9 |
| | Crómio | mg/kg | 23 | <5,0 | 12 | <5,0 | <5,0 | <5,0 | 6,1 | <5,0 | <5,0 | <5,0 | 25 | <5,0 | 160 | 160 |
| | Cobalto | mg/kg | <5,0 | <5,0 | <5,0 | <5,0 | <5,0 | <5,0 | <5,0 | <5,0 | <5,0 | <5,0 | <5,0 | <5,0 | 22 | 80 |
| | Cobre | mg/kg | 130 | <5,0 | 87 | 5,4 | <5,0 | <5,0 | 26 | <5,0 | 110 | 43 | 98 | 12 | 140 | 230 |
| | Mercúrio | mg/kg | <0,10 | <0,10 | 0,39 | <0,10 | 0,82 | <0,10 | <0,10 | <0,10 | 0,42 | 0,27 | 0,12 | <0,10 | 0,25 | 3,9 |
| | Chumbo | mg/kg | 110 | <10 | 48 | 12 | 11 | 11 | 39 | 12 | 15 | 14 | 83 | 14 | 45 | 120 |
| | Molibdénio | mg/kg | 2,5 | <1,5 | 12 | 8,7 | <1,5 | <1,5 | 2,6 | <1,5 | 12 | 6,8 | 3,1 | <1,5 | 6,9 | 40 |
| | Níquel | mg/kg | <5,0 | <5,0 | <5,0 | <5,0 | <5,0 | <5,0 | <5,0 | <5,0 | <5,0 | <5,0 | <5,0 | <5,0 | 100 | 270 |
| | Selénio | mg/kg | <2,0 | <2,0 | <2,0 | <2,0 | <2,0 | <2,0 | <2,0 | <2,0 | <2,0 | <2,0 | <2,0 | <2,0 | 2,4 | 5,5 |
| | Estanho | mg/kg | <5,0 | <5,0 | <5,0 | <5,0 | <5,0 | <5,0 | <5,0 | <5,0 | <5,0 | <5,0 | <5,0 | <2,0 | - | - |
| | Vanádio | mg/kg | 11 | <5,0 | 11 | 8,4 | 7 | 5,6 | 5,6 | <5,0 | 6,7 | <5,0 | 6,4 | <5,0 | 86 | 86 |
| Zinco | mg/kg | 130 | 60 | 240 | 140 | 40 | 67 | 88 | 40 | 110 | 57 | 110 | 64 | 340 | 340 | |
| Hidrocarbonetos Voláteis Halogenados | monoclorobenzeno | mg/kg | <0,020 | <0,020 | <0,020 | <0,020 | <0,020 | <0,020 | <0,020 | <0,020 | <0,020 | <0,020 | <0,020 | <0,020 | 2,4 | 2,4 |
| | 1,2-diclorobenzeno | mg/kg | <0,020 | <0,020 | <0,020 | <0,020 | <0,020 | <0,020 | <0,020 | <0,020 | <0,020 | <0,020 | <0,020 | <0,020 | 1,2 | 6,8 |
| | 1,3-diclorobenzeno | mg/kg | <0,020 | <0,020 | <0,020 | <0,020 | <0,020 | <0,020 | <0,020 | <0,020 | <0,020 | <0,020 | <0,020 | <0,020 | 4,8 | 9,6 |
| | 1,4-diclorobenzeno | mg/kg | <0,020 | <0,020 | <0,020 | <0,020 | <0,020 | <0,020 | <0,020 | <0,020 | <0,020 | <0,020 | <0,020 | <0,020 | 0,083 | 0,2 |
| Clorobenzenos | 1,2,3-triclorobenzeno | mg/kg | <0,0010 | <0,0010 | <0,0010 | <0,0010 | <0,0010 | <0,0010 | <0,0010 | <0,0010 | <0,0010 | <0,0010 | <0,0010 | <0,0010 | - | - |
| | 1,2,4-triclorobenzeno | mg/kg | 0,014 | <0,0010 | <0,0010 | <0,0010 | <0,0010 | <0,0010 | 0,0019 | <0,0010 | 0,0041 | 0,0016 | 0,0076 | <0,0010 | 0,36 | 3,2 |
| | 1,3,5- triclorobenzeno | mg/kg | <0,0010 | <0,0010 | <0,0010 | <0,0010 | <0,0010 | <0,0010 | <0,0010 | <0,0010 | <0,0010 | <0,0010 | <0,0010 | <0,0010 | - | - |
| | <u>1245+1235 – tetraclorobenzó</u> | mg/kg | <0,0020 | <0,0020 | <0,0020 | <0,0020 | <0,0020 | <0,0020 | <0,0020 | <0,0020 | <0,0020 | <0,0020 | 0,0021 | <0,0020 | - | - |
| | 1,2,3,4 – Tetraclorobenzeno | mg/kg | <0,0010 | <0,0010 | <0,0010 | <0,0010 | <0,0010 | <0,0010 | <0,0010 | <0,0010 | <0,0010 | <0,0010 | <0,0010 | <0,0010 | - | - |
| | Pentaclorobenzeno | mg/kg | 0,0039 | <0,0010 | 0,0011 | <0,0010 | <0,0010 | <0,0010 | <0,0010 | <0,0010 | <0,0010 | <0,0010 | 0,0035 | <0,0010 | - | - |
| | hexaclorobenzeno | mg/kg | 0,092 | <0,0010 | 0,014 | <0,0010 | <0,0010 | <0,0010 | 0,0042 | <0,0010 | 0,0014 | 0,0012 | 0,038 | 0,0031 | 0,52 | 0,66 |
| | Soma clorobenzenos | mg/kg | 0,11 | <0,0080 | 0,018 | <0,0080 | <0,0080 | <0,0080 | <0,0080 | <0,0080 | <0,0080 | <0,0080 | 0,051 | <0,0080 | - | - |

Com os resultados analíticos obtidos, apresentados na Tabela 2, decidiu-se representar cartograficamente as anomalias identificadas, sob a forma de pluma de dispersão de contaminante, para os seguintes elementos:

- Chumbo (Pb) superficial (até 1,00m);
- Mercúrio (Hg) superficial (até 1,00m) e profundo (até 2,00m);
- Molibdénio (Mo) superficial (até 1,00m) e profundo (até 2,00m).

Nas Figuras 11 a 15, é possível observar as plumas interpretativas para a dispersão dos contaminantes, para os metais referidos. Estas são as anomalias principais e com maior dispersão. Embora também tenham sido identificadas anomalias (APA, 2019b) em outros elementos químicos (como é o caso do arsénio, apenas em uma situação), mas que são anomalias localizadas em torno de um único ponto de amostragem ou que correspondem a valores de fundo natural e, como tal, não se considera necessária a sua representação cartográfica.



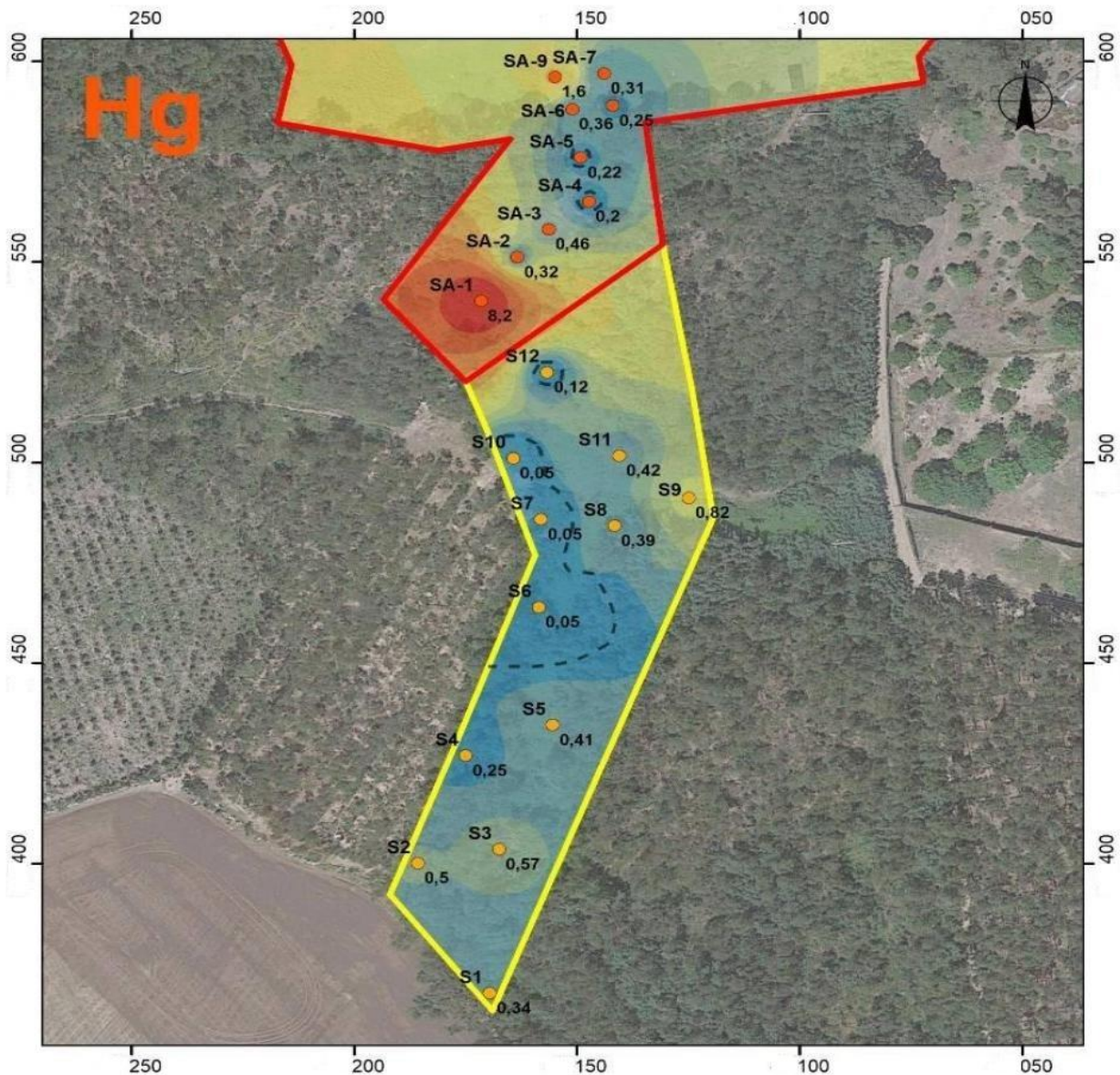
Legenda

- Área em estudo - Fase 1
- Área em estudo - Fase 2
- Pontos de amostragem de solos - Campanha da CONGEO - Fase 1
- Pontos de amostragem de solos - Campanha da CONGEO - Fase 2
- - - Limite de referência para uso de solo agrícola - 45 mg/kg

Valores de concentração (mg/kg) de chumbo para amostras (0m-1m)

| |
|-------------|
| 1,09 - 19,2 |
| 19,3 - 25,1 |
| 25,2 - 27,1 |
| 27,2 - 27,7 |
| 27,8 - 27,9 |
| 28 - 28,5 |
| 28,6 - 30,5 |
| 30,6 - 36,4 |
| 36,5 - 54,5 |
| 54,6 - 110 |

Figura 11 – Pluma de dispersão superficial (0m – 1m) para o Chumbo (Pb), com referência às concentrações registadas em cada ponto amostrado (valor de referência = 45 mg/kg).



Legenda

- Área em estudo - Fase 1
- Área em estudo - Fase 2
- Pontos de amostragem de solos - Campanha da CONGEO - Fase 1
- Pontos de amostragem de solos - Campanha da CONGEO - Fase 2
- - - Limite de referência para uso de solo agrícola - 0,25 mg/kg

Valores de concentração (mg/kg) de mercúrio para amostras (0m-1m)

| | |
|--|---------------|
| | 0,05 - 0,322 |
| | 0,323 - 0,491 |
| | 0,492 - 0,595 |
| | 0,596 - 0,763 |
| | 0,764 - 1,04 |
| | 1,05 - 1,48 |
| | 1,49 - 2,19 |
| | 2,2 - 3,33 |
| | 3,34 - 5,19 |
| | 5,2 - 8,18 |

Figura 12 – Pluma de dispersão superficial (0m – 1m) para o Mercúrio (Hg), com referência às concentrações registadas em cada ponto amostrado (valor de referência = 0,25 mg/kg).

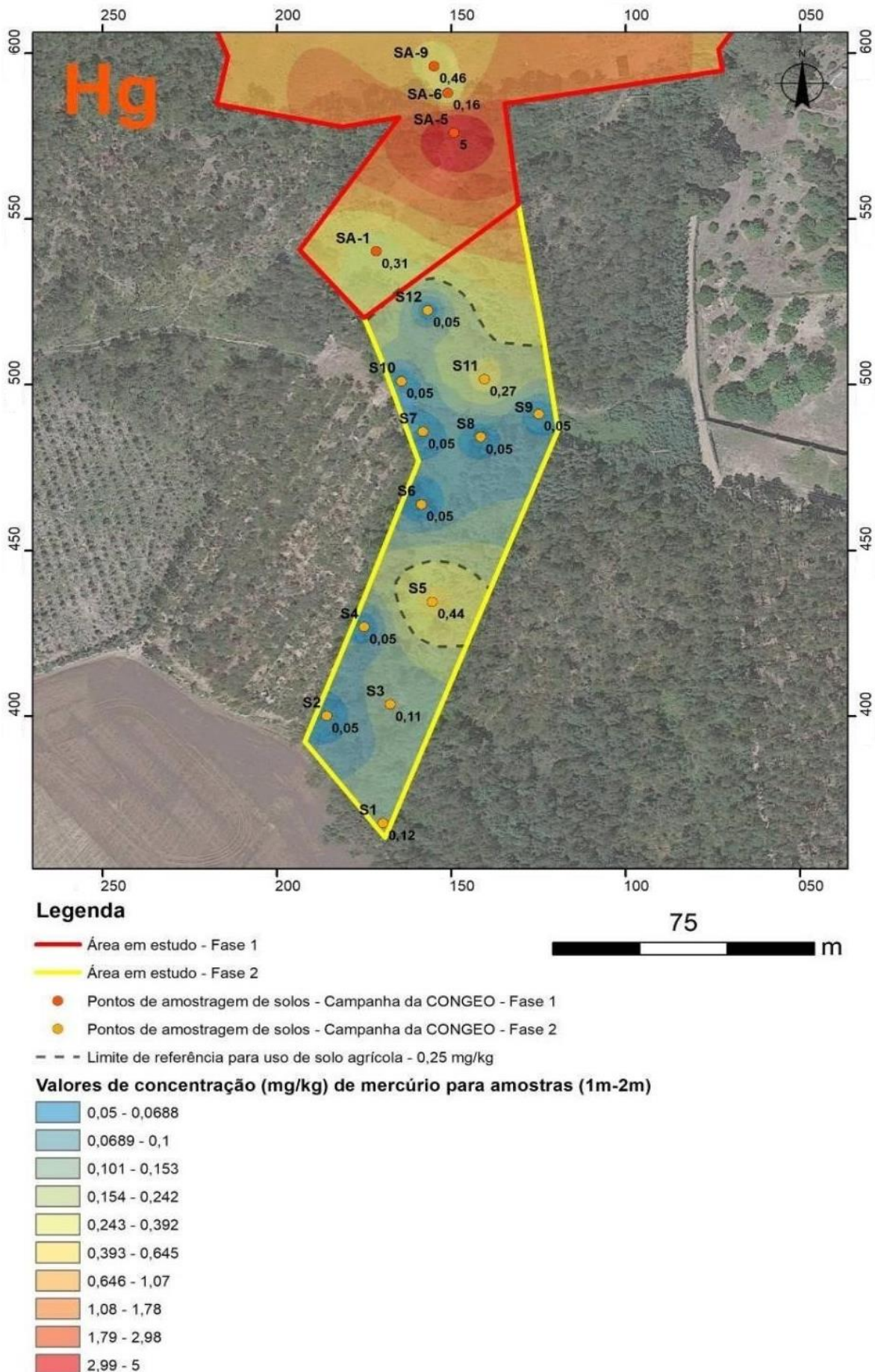
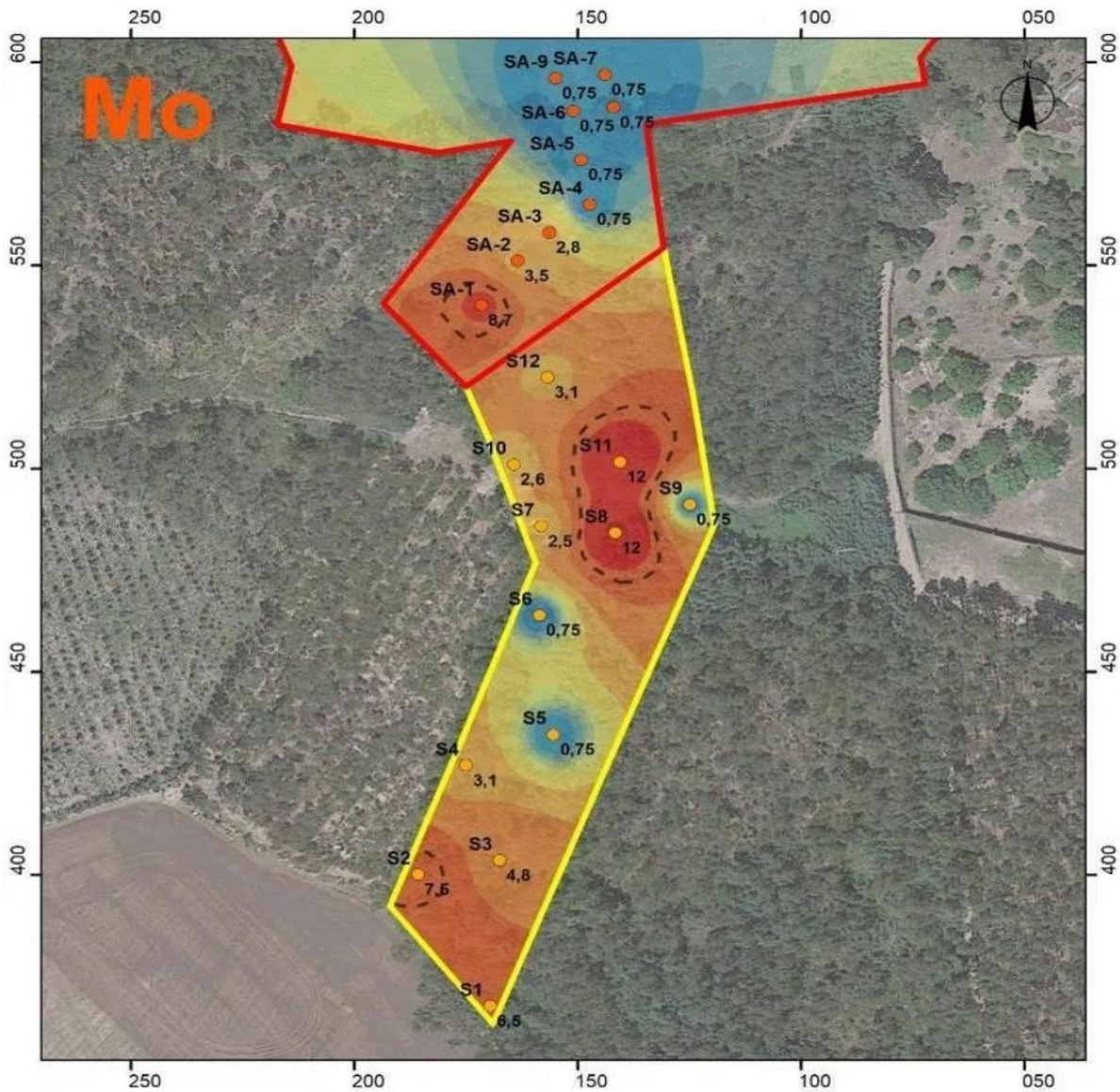


Figura 13 – Pluma de dispersão profunda (1m – 2m) para o Mercúrio (Hg), com referência às concentrações registadas em cada ponto amostrado (valor de referência = 0,25 mg/kg).



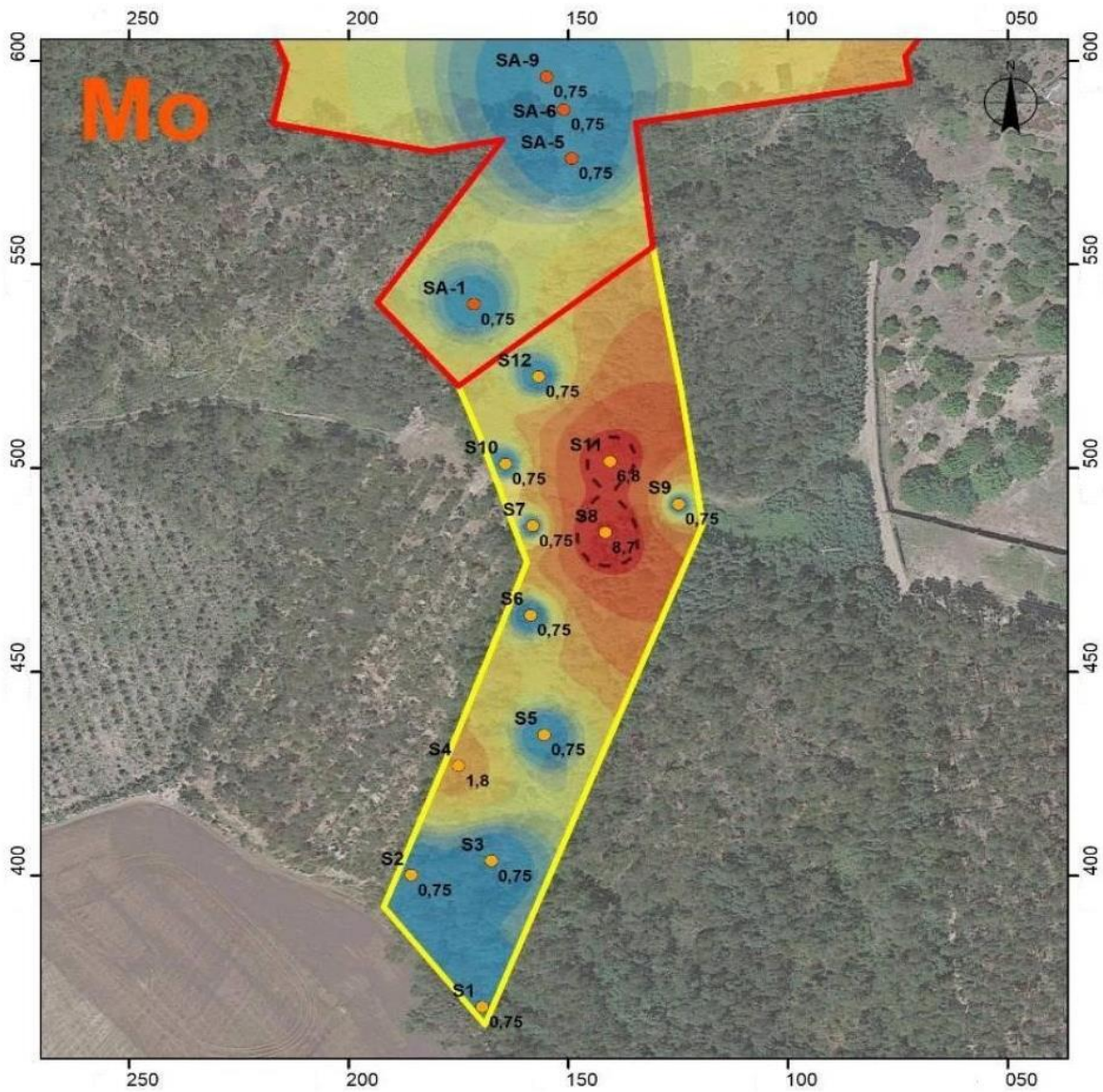
Legenda

- Área em estudo - Fase 1
- Área em estudo - Fase 2
- Pontos de amostragem de solos - Campanha da CONGEO - Fase 1
- Pontos de amostragem de solos - Campanha da CONGEO - Fase 2
- - - Limite de referência para uso de solo agrícola - 6,9 mg/kg

Valores de concentração (mg/kg) de molibdénio para amostras (0m-1m)

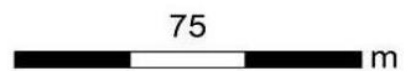
| |
|-------------|
| 0,75 - 1,13 |
| 1,14 - 1,36 |
| 1,37 - 1,5 |
| 1,51 - 1,74 |
| 1,75 - 2,11 |
| 2,12 - 2,72 |
| 2,73 - 3,7 |
| 3,71 - 5,29 |
| 5,3 - 7,85 |
| 7,86 - 12 |

Figura 14 – Pluma de dispersão superficial (0m – 1m) para o Molibdénio (Mo), com referência às concentrações registadas em cada ponto amostrado (valor de referência = 6,9 mg/kg).



Legenda

- Área em estudo - Fase 1
- Área em estudo - Fase 2
- Pontos de amostragem de solos - Campanha da CONGEO - Fase 1
- Pontos de amostragem de solos - Campanha da CONGEO - Fase 2
- - - Limite de referência para uso de solo agrícola - 6,9 mg/kg



Valores de concentração (mg/kg) de molibdénio para amostras (1m-2m)

| | |
|--|---------------|
| | 0,75 - 0,9 |
| | 0,901 - 0,979 |
| | 0,98 - 1,02 |
| | 1,03 - 1,1 |
| | 1,11 - 1,25 |
| | 1,26 - 1,53 |
| | 1,54 - 2,07 |
| | 2,08 - 3,09 |
| | 3,1 - 5,03 |
| | 5,04 - 8,69 |

Figura 15 – Pluma de dispersão profunda (1m – 2m) para o Molibdénio (Mo), com referência às concentrações registadas em cada ponto amostrado (valor de referência = 6,9 mg/kg).

4.4. Análise e Discussão dos Resultados obtidos na 2ª Fase

Após uma análise cuidada dos resultados obtidos, é possível afirmar o seguinte:

- Das doze sondagens realizadas e amostradas, foi detetada contaminação de pelo menos um contaminante em 9 sondagens (S1, S2, S3, S5, S7, S8, S9, S11 e S12), sendo que, na S5, S8 e S11, a contaminação persiste em profundidade, apesar de mais atenuada;
- Não foi detetada qualquer tipo de contaminação nas sondagens S4, S6 e S10;
- Os locais de amostragem em piores condições de contaminação correspondem às sondagens: S1 (anomalias em Hg e Pb); S2 (anomalias em Hg, Pb e Mo); S8 (anomalias em Hg, Pb e Mo) e S11 (anomalias em Hg e Mo e também As na amostra de maior profundidade), sempre nos níveis superficiais (0,00 m a 1,00 m de profundidade), registando-se um decréscimo acentuado em maior profundidade (1,00 m a 2,00 m de profundidade);
- Em relação ao elemento Chumbo (Pb), foram registadas concentrações superiores aos valores de referência nos pontos de amostragem S1, S2, S7, S8 e S12, sempre no nível mais superficial amostrado (entre 0,00 m e 1,00 m de profundidade);
- No que se refere ao elemento Mercúrio (Mg), este é o metal que apresenta maior dispersão na área, estando presente como contaminante em sete das sondagens realizadas (S1, S2, S3, S5, S8, S9 e S11) no nível mais superficial, ocorrendo, também, em concentrações acima do valor de referência da APA nas amostras S5-1 e S11-1, sendo estas amostras de maior profundidade (entre 1,00 m e 2,00 m);
- Quanto ao elemento Mo, apenas foram registadas concentrações superiores aos valores de referência nos pontos de amostragem S2, S8 e S11, sendo que foi detetado este metal em valores acima do valor de referência da APA na amostra S8-1 (profundidade de 1,0 a 2,0 m), apesar de se verificar a descida da sua concentração quando se compara com o valor no nível superficial;
- Em relação ao elemento Arsénio (As), foi registado somente numa situação (S11-1), com um valor superior ao valor de referência, situação que, contudo, é considerada expectável tendo em conta o enquadramento geológico da área;
- Quanto aos restantes elementos analisados, regra geral, as concentrações não excederam os valores de referência, sendo que, em muitas situações, as concentrações foram inferiores ao limite de quantificação do método analítico utilizado.

4.5. Comparação dos Resultados da 1ª Fase e 2ª Fase

Comparando os resultados das duas campanhas, observa-se o seguinte:

- Arsénio (As) – Verifica-se a presença regular de As na generalidade dos pontos amostrados nas duas campanhas, mas não ultrapassando, com exceção da amostra S11-1, os valores de referência. Assim, considera-se que os valores encontrados correspondem aos valores do fundo geoquímico regional (“background”) em As, que é relativamente comum e natural em grande parte dos terrenos da região Norte de Portugal;

- Cobalto (Co) – O Co apresenta valores abaixo do limite de quantificação em todas as amostras colhidas em janeiro de 2021; de referir que, na campanha de 2020, este metal só ocorreu acima dos valores de referência numa única sondagem (SA-1);
- Cobre (Cu) – O Cu aparece regularmente em praticamente todas as amostras, sobretudo nos níveis mais superficiais, embora com concentrações abaixo dos valores de referência, sendo exceção a amostra SA-3 (2020); de notar que as amostras da campanha de 2021 apresentam mais situações em que o Cu ocorre em valor superior a 50% do valor de referência da APA;
- Chumbo (Pb) – O Pb, à semelhança do Hg, aparece com grande dispersão nas diferentes campanhas e, várias vezes, acima dos valores limite de referência;
- Crómio (Cr) – O Cr também aparece regularmente nas diversas amostras, embora apenas numa das sondagens de 2020 (SA-1) a sua concentração seja verdadeiramente problemática; na amostragem de 2021 não foram registados valores de Cr acima dos valores de referência e, nos níveis mais profundos, nota-se um decréscimo para valores inferiores aos limites de quantificação;
- Mercúrio (Hg) – O Hg, já referido anteriormente, é um dos elementos químicos que aparece de forma dispersa em toda a área amostrada e, na generalidade dos casos, acima dos valores limite de referência; contudo, verifica-se que os resultados da campanha agora elaborada apresentam, genericamente ou em termos médios, valores de concentração mais baixos do que os da 1ª campanha;
- Molibdénio (Mo) – O Mo aparece em várias amostras, mas apenas na sondagem SA-1 da campanha anterior ultrapassa os valores de referência; esta situação é mais comum na presente campanha;
- Zinco (Zn) – Finalmente, o Zn aparece de forma constante em todas as amostras, no entanto sem ultrapassar os limites de referência.

4.6. Área Avaliada na 1ª Fase e 2ª Fase

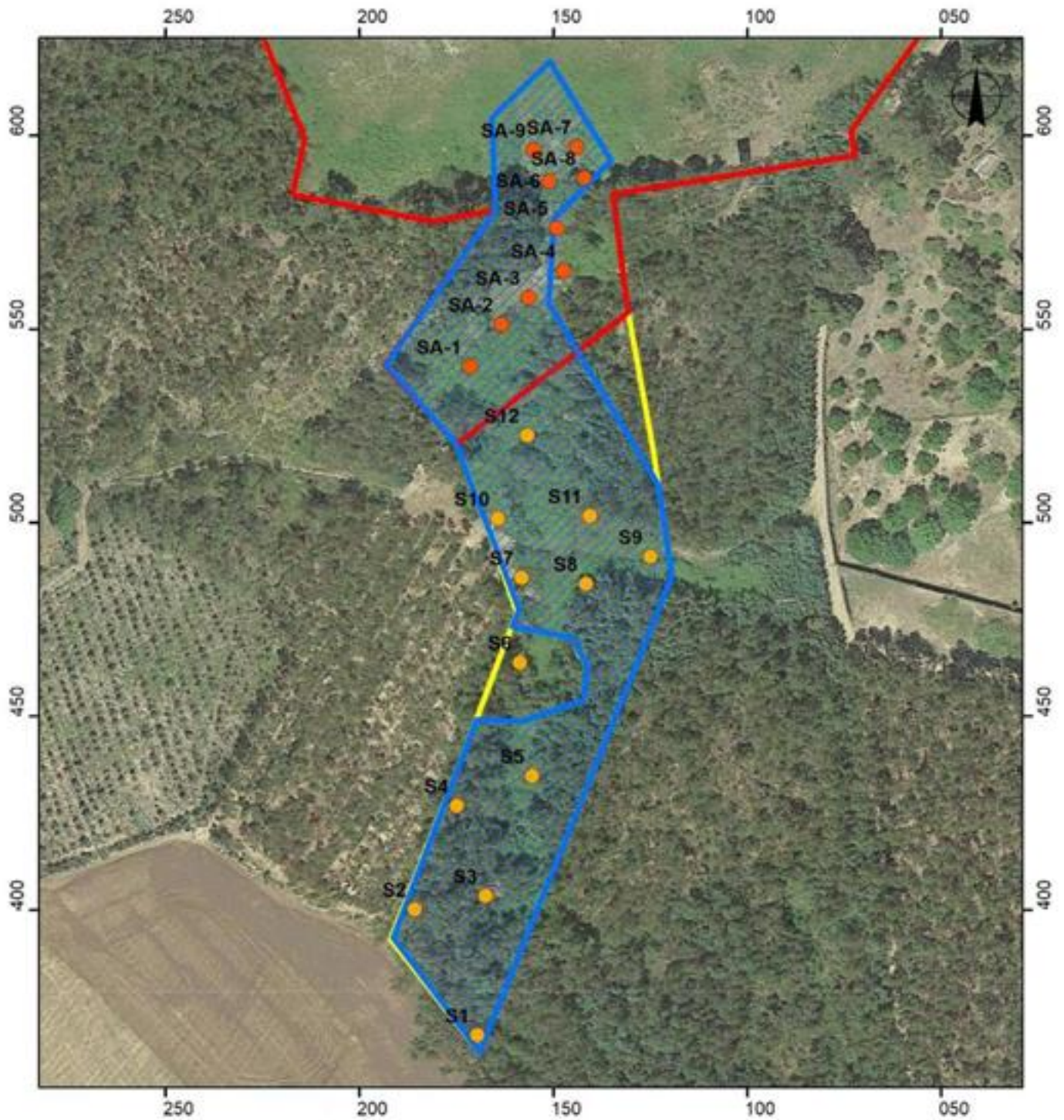
Com base nos resultados obtidos e após avaliação das plumas de contaminantes, foi possível, de acordo com as figuras seguintes, estabelecer a delimitação da área onde foram identificados solos contaminados referentes aos intervalos de amostragem e, conseqüentemente, uma estimativa hipotética do volume de solos que se encontra contaminado, considerando, para tal, um nível mais superficial bem como um nível mais profundo. Enquanto na 1ª Fase se considera uma profundidade máxima de 2,50 m, na 2ª Fase do estudo, a amostragem não ultrapassou, em média, os 2,00 m de profundidade, sendo esta a espessura do solo existente na área prospetada nesta fase.

A forma dos polígonos, apresentados nas figuras 16 e 17, corresponde a uma representação meramente interpretativa, baseada nos dados obtidos com as duas campanhas de prospeção realizadas. Deverá ser tido em conta que a amostragem, bem como a conseqüentemente interpretação, se encontra limitada pela área pertencente à entidade empresarial, nada garantindo que a possível contaminação esteja apenas limitada aos terrenos da entidade empresarial.

Na figura 16 representa-se a contaminação superficial (entre os 0,00 m e os 1,50 m para a 1ª Fase e entre os 0,00 m e 1,00 m para a 2ª Fase), estando representada a área global que se encontra contaminada, seja com apenas um elemento, seja com vários elementos.

Por sua vez, na figura 17, representa-se a contaminação profunda (entre os 1,50 m e os 2,50 m para a 1ª Fase e entre os 1,00 m e os 2,00 m para a 2ª Fase), estando representados três pequenos polígonos onde os solos se encontram mais contaminados, contaminação esta que corresponde, nestes casos, aos metais mercúrio (Hg) e molibdénio (Mo).

Considerando, então, a 1ª Fase e a 2ª Fase dos trabalhos, em termos de intervenção, teríamos áreas tal como as que se ilustram então na figura 16 e na figura 17.



Legenda

- Área em estudo - Fase 1
- Área em estudo - Fase 2
- Pontos de amostragem de solos - Campanha da CONGEO - Fase 1
- Pontos de amostragem de solos - Campanha da CONGEO - Fase 2
- Limite de área com solos a remover (0,0 m - 1,5 m) - Fase 1 e Fase 2

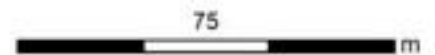


Figura 16 – Representação das áreas de solo contaminado, através do polígono a azul, até uma profundidade de 1,50 m na área onde se realizaram os trabalhos da Fase 1 e até uma profundidade de 1,00 m na área onde se realizaram os trabalhos da Fase 2.

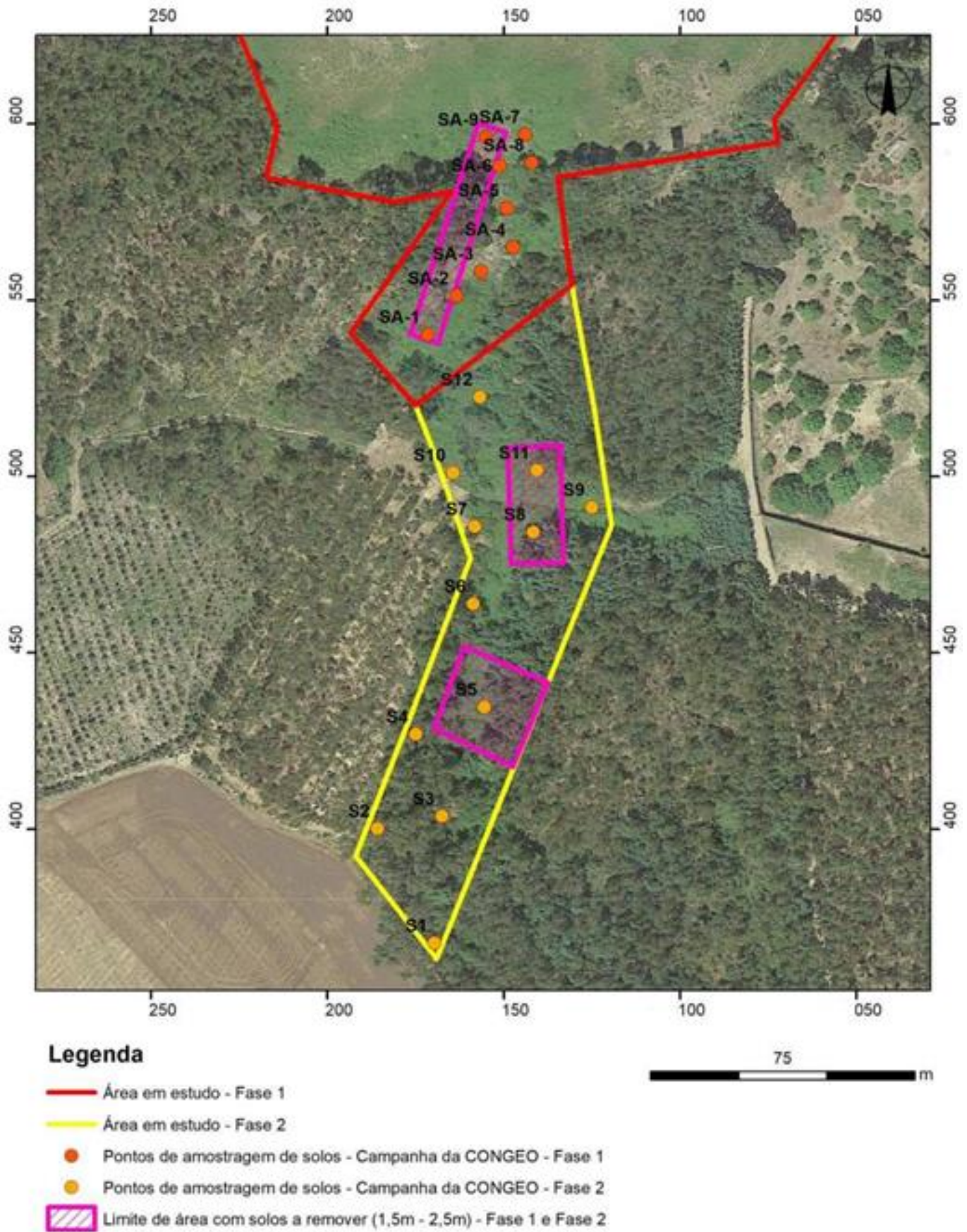


Figura 17 – Representação das áreas de solo contaminado, através do polígono a rosa, com uma espessura desde os 1,50 m até 2,50 m na área da Fase 1, e uma espessura entre 1,00 m e 2,00 m na área onde se realizaram os trabalhos da Fase 2.

De acordo com os polígonos definidos na figura 16 e na figura 17, e tendo em conta que os solos amostrados na 1ª Fase e na 2ª Fase apresentam diferentes espessuras, respetivamente e em termos médios, cerca de 2,50 m e 2,00 m, o volume e a massa total de solos a remover para os níveis mais superficiais será o que se apresenta na tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros para cálculo do volume e da massa de solo a remover.

| | Cotas desde a superfície (m) | Espessura (m) | Área (m²) | Volume (m³) | Massa (*) (t) |
|---------------|-------------------------------------|----------------------|-----------------------------|-------------------------------|----------------------|
| Fase 1 | 0,00 m a 1,50 m | 1,50 | 2.432,80 | 3.649,20 | 5.473,80 |
| | 1,50 m a 2,50 m | 1,00 | 514,40 | 514,40 | 771,60 |
| Fase 2 | 0,00 m a 1,00 m | 1,00 | 5.445,70 | 5.445,70 | 8.168,55 |
| | 1,00 m a 2,00 m | 1,00 | 1.133,40 | 1.133,40 | 1.700,10 |
| TOTAL | | | | 10.742,70 | 16.114,05 |

(*) – considerando uma massa específica para o solo de 1,5 ton/m³, que pode ser por excesso, uma vez que parte do solo apresenta uma camada superficial de brita.

Em face dos valores apresentados, mesmo admitindo que o valor considerado para a massa específica (1,5 ton/m³) possa ser considerado excessivo, obtém-se um volume de material contaminado que é da ordem de 10.742,70 m³, correspondentes a 16.114,05 ton. Um valor aceitável poderia ser de 1,25 ou 1,3 ton/m³. É possível verificar que a área e volume contaminados é muita vasta e, portanto, é necessário aplicar soluções com base neste parâmetro, de modo a ser viável a solução a aplicar.

4.7. Discussão Geral dos Resultados

De um modo geral, os parâmetros que se apresentam acima dos valores de referência (APA, 2019b) são o Pb, o Hg, o Mo e, numa situação pontual e possivelmente relacionado com o fundo regional, o As. À semelhança dos resultados das amostragens anteriores, o Hg é o metal mais presente e disperso pela área amostrada. Isto deve-se ao facto de, como foi referido anteriormente, o Hg ser muito móvel e, portanto, poder dispersar-se tanto verticalmente como horizontalmente como se pode verificar nas plumas de dispersão, podendo chegar aos lençóis freáticos, aumentando o problema da contaminação. Além disso, os resultados obtidos para o Mo são relativamente piores na 2ª campanha. Este elemento químico pode ser utilizado, entre outras aplicações, como pigmento e daí, admitirmos que a sua origem possa ser industrial. Refira-se, ainda, que na região (5 ou 6 km a noroeste da área) estão registadas minas de grafite, minério que, dada a sua baixa dureza, era muitas vezes confundido com minério de Mo (a molibdenite). Quanto ao Pb, este aparece disperso um pouco por toda a área nos resultados das duas campanhas, contudo, os resultados da campanha agora elaborada apresentam, genericamente ou em termos médios, valores de concentração mais altos do que os da

1ª campanha, sendo os limites de referência ultrapassados em quase metade das amostras mais superficiais da 2ª fase. Por este motivo, é necessário tomar medidas para solucionar a contaminação dos solos.

Tendo em conta os dados obtidos, também é perceptível que existe uma clara atenuação da contaminação em profundidade, uma vez que os valores obtidos nos níveis mais profundos são quase sempre inferiores aos valores superficiais para os mesmos parâmetros.

Pela análise das plumas de dispersão e pelos valores de contaminação a elas associado, é possível inferir que a contaminação se está a deslocar para jusante, muito provavelmente por arrastamento tendo em conta a drenagem superficial natural potenciada pela contínua descarga das águas residuais; a resolução desta situação permitiria, seguramente, atenuar a contaminação e, muito provavelmente, colocá-la em valores abaixo dos limites de referência;

Assim, considera-se que a contaminação identificada terá origem industrial, ou seja, na atividade que aqui se desenvolve ou se desenvolveu no passado.

4.8. Propostas de Técnicas de Remediação

Perante esta análise em face do exposto e considerando o solo como sendo de ocupação florestal, que se enquadra na classe dos solos de utilização agrícola, para as duas profundidades pode-se sugerir três medidas/ intervenções possíveis:

MEDIDA A – Fitorremediação *in situ*, com a adição de agentes quelantes;

MEDIDA B – Estabilização do solo *in situ*, por meio de adição de agentes estabilizadores;

MEDIDA C – Escavação e remoção do solo nas áreas consideradas e até às profundidades definidas, de acordo com o apresentado na tabela 3, e encaminhamento/direcionamento para o destino final adequado, isto é, um aterro de resíduos inertes.

MEDIDA A

Esta medida trata-se da aplicação de uma técnica biológica *in situ* utilizando plantas para remediar solos contaminados, ou seja, plantas capazes de realizar fitorremediação. A utilização de plantas para reduzir a disseminação de metais pesados no solo é um tratamento benéfico uma vez que a planta é uma bomba movida a energia solar e pode hiperacumular e fitoextrair os metais pesados que estão a causar contaminação no terreno. Assim, para se optar por esta solução, deve ser adotada uma sequência de processos.

Para começar, é necessário investigar e compreender quais as espécies vegetais mais adequadas a utilizar, isto é, apropriadas às condições locais e que sejam capazes de extrair os contaminantes presentes, neste caso Pb, Hg e Mo. A eficiência da fitorremediação depende de vários fatores da planta e do solo, como as propriedades físico-químicas do solo, a biodisponibilidade dos metais no solo, exsudatos microbianos vegetais e a capacidade dos organismos vivos de absorver, acumular, sequestrar, translocar e desintoxicar metais (Khalid et al., 2016).

Começando pelo Hg, este é o contaminante mais presente e móvel no solo e, portanto, merece maior ênfase e prioridade em relação aos outros contaminantes. No entanto, as peculiaridades da sua natureza química e o seu comportamento no sistema solo-planta complicam seriamente o trabalho nessa direção. Para reforçar isso, o grupo de plantas capaz de acumular este elemento ainda é extremamente pequeno (Ranieri et al., 2020).

Ranieri et al. (2020) realizou uma revisão bibliográfica sobre o possível tratamento de Hg em solos, através de fitoextração e adição de agentes quelantes. O Hg, por ser um elemento tóxico, é frequentemente armazenado nas raízes das plantas como um mecanismo de defesa, dificultando a fitoextração. Segundo Ericksen & Gustin (2004), mais de 95-99% do Hg absorvido pelas raízes permanece nelas e não é translocado para as folhas. De forma a melhorar este aspeto, a adição de químicos ao solo pode promover a biodisponibilidade de Hg para tornar a acumulação em plantas muito mais eficaz. Esses químicos, denominados por agentes quelantes, também possibilitam uma maior tolerância da planta a metais pesados (Makarova et al., 2021). Um agente quelante típico, talvez do grupo dos mais conhecidos, é o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA). Este agente quelante sintético é muito eficaz em formar complexos com os metais no solo, no entanto é um quelante não seletivo e, portanto, pode formar um forte complexo com uma variedade de metais. Em solos contaminados por metais, a aplicação deste composto aumenta a solubilidade dos mesmos ao dissolver as suas ligações com as partículas do solo e, por sua vez, pode levar à lixiviação dos contaminantes para horizontes mais profundos do solo, e até para águas subterrâneas, propagando-se a contaminação, como demonstra o estudo de Smolińska & Król (2012). Como alternativa, nos últimos anos tem sido explorada o uso de novos aditivos em vez de agentes quelantes típicos, como tiosulfato de amónia (TS) para o caso do Hg.

Brassica juncea e *Helianthus annuus* foram testadas como potenciais fitoextratoras em solo contaminado com mercúrio, com a adição de TS. Verificou-se que *B. juncea* mostrou um maior potencial de fitoextração em comparação com *H. annuus*, sem qualquer aditivo químico (grupo de controlo). Com a aplicação de TS, o Hg fitoextraído aumentou significativamente em comparação com o teste sem TS, sendo esse aumento de 132% na espécie *B. juncea*. De notar que a aplicação de aditivos químicos implica um maior custo sobre a técnica de remediação e uma monitorização pontual mais ativa (Cassina et al., 2012)⁵.

Também Pedron et al. (2011) realizou um estudo cujo objetivo foi investigar a possibilidade de utilização de plantas para a remoção de Hg de um solo industrial contaminado, aumentando a bioacessibilidade do metal, através da adição de TS. As espécies de plantas selecionadas foram *Brassica juncea* e *Poa annua*. No grupo de controlo, a maior concentração de Hg encontrada na parte aérea da planta foi em *B. juncea*. Na parte da raiz, a concentração de Hg era cerca de 13 vezes maior em *B. juncea* do que em *P. annua*. Com a adição de TS em baixas concentrações, este promoveu a absorção de Hg na parte aérea das plantas, atingindo valores que foram cerca de 70 vezes maior para *B. juncea* e 400 vezes maior para *P. annua*. No caso das raízes, também aumentou em grande nível os valores de concentração de Hg extraído, sendo maiores do que nas partes áreas.

Relativamente ao Pb, este metal pouco móvel é bastante insolúvel e possui uma forte associação com matéria orgânica e minerais presentes no solo, como já foi referido anteriormente. Portanto, se o objetivo é remover este metal do solo, é necessário torná-lo móvel. Para facilitar esse processo, a adição de agentes quelantes mostrou ser bastante eficaz no que toca ao Pb (Shen et al., 2002; Arshad et al., 2020).

Arshad et al. (2020) realizou um estudo que teve como objetivo avaliar o potencial comparativo de agentes quelantes como EDTA e di-isopropilamina (DIPA) no aumento da fitoextração de Pb por *Pelargonium hortorum*. DIPA é uma amina alifática de álcool isopropílico usada principalmente em aplicações industriais, mais precisamente em produtos de cosmética e de cuidados da pele (Stott & Kleinert, 2008) e o seu propósito neste estudo é consequente do objetivo em encontrar aditivos alternativos ao EDTA, que aumentem de forma eficiente a fitodisponibilidade do Pb e tenham preocupações ambientais mínimas. A espécie *Pelargonium hortorum* foi escolhida pela sua capacidade de acumular Pb, comprovada no estudo anterior do mesmo autor (Manzoor et al., 2018). Verificou-se que a solubilidade de Pb no solo foi aumentada em 0,3 vezes após a aplicação de EDTA em comparação com DIPA, usando a mesma concentração de cada aditivo (10 mmol kg^{-1}). Além disso, a concentração de Pb encontrada nas partes aéreas foi 0,8 vezes maior após a aplicação de EDTA, em comparação com DIPA. No geral, a aplicação de EDTA e DIPA no tratamento aumentou a captação de Pb em 5,3 e 2,5 vezes, em comparação com o grupo de controlo. Assim, é perceptível que o EDTA obteve um melhor desempenho no aumento da absorção de Pb e é, portanto, mais eficiente no aumento da fitorremediação de Pb do que o DIPA. No entanto, uma vez que os valores de DIPA demonstram que este aditivo também é capaz de aumentar a solubilidade de Pb no solo e aumentar a capacidade de captação para Pb em *P. hortorum*, pode ser utilizado como uma alternativa ambientalmente correta para a fitoextração de Pb aprimorada.

Por fim, o Mo, à semelhança do Pb, também é um metal pouco móvel e, sendo um micronutriente essencial para as plantas, não existem hiperacumuladoras para este metal. No entanto, Ghazaryan et al. (2021) realizou um estudo que teve como objetivo identificar a capacidade de acumulação de Mo e o potencial de fitoextração de *Melilotus officinalis* e *Amaranthus retroflexus* bem como a influência de EDTA na eficácia da fitoextração. Verificou-se que, apesar de ser uma espécie com alta produção de biomassa, *A. retroflexus* em comparação a *M. officinalis* é menos adaptada ao cultivo em solos contaminados com Mo. Assim, *M. officinalis* obteve maior capacidade de acumular os metais pesados nas raízes, em comparação com *A. retroflexus*. Nos ensaios com adição de EDTA, não houve impacto significativo na acumulação de Mo nas plantas, pelo que se concluiu que este não melhora a disponibilidade de Mo e, portanto, não é razoável usar compostos quelantes adicionais para a fitoextração do mesmo nestas espécies.

A seleção de uma planta apropriada é um requisito crucial para uma fitorremediação eficiente, isto é, uma planta com capacidade de acumular vários metais de forma significativa, com alta produção de biomassa, tendo uma vida útil curta e de fácil colheita (Maiti et al., 2004). Posto isto, sugere-se a utilização das plantas referidas nos estudos apresentados e que estão presentes na Tabela 4. Contudo,

são necessários estudos preliminares, com o objetivo de compreender se as espécies se vão adequar ao local em questão, quais as condições do local que possam interferir no seu crescimento, perceber se as raízes das mesmas atingem a profundidade pretendida, se estas se conseguem adequar às espécies que já lá existem, quais as condições climáticas, etc.

Tabela 4 – Sugestão de espécies a utilizar no processo de fitorremediação do local contaminado.

| | Hg | Pb | Mo |
|----------------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| Espécies a utilizar | <i>Brassica juncea</i> | <i>Pelargonium hortorum</i> | <i>Melilotus officinalis</i> |
| Agente Quelante | TS | DIPA | - |

É certo que ainda não existe nenhuma planta hiperacumuladora de Hg, como referido, e, por isso, sugere-se a utilização da técnica de fitoextração assistida quimicamente para o caso deste elemento. Além disso, existem diversas plantas hiperacumuladoras de Pb, como é o caso da *Sesbania drummondii* (Ranieri et al., 2021). No entanto, a maioria das espécies hiperacumuladoras não são adequadas para a aplicação de fitorremediação no campo, devido à sua pequena produção de biomassa e crescimento lento. Como alternativa, sugere-se a utilização da espécie de alta biomassa *Pelargonium hortorum* com adição de DIPA. Caso se proceda a esta técnica, sugere-se primeiro a realização de um estudo com o objetivo de avaliar a toxicidade de DIPA para os microorganismos presentes no solo.

Para o Mo, sugere-se a plantação de uma sementeira de *Melilotus officinalis*, sem adição de agentes quelantes. No futuro, seria interessante que houvesse investimento em agentes quelantes que facilitem a solubilidade de Mo nos solos.

De notar que se deve, primeiramente, proceder à escarificação dos solos na área que se pretende recuperar, precedida da remoção da brita que foi depositada no local. A realização de um estudo preliminar que permita avaliar a adaptação e eficiência de cada espécie sugerida no local contaminado é necessário, antes de se proceder à plantação. Finalizado este processo e obtendo resultados positivos e com algumas garantias, é viável então proceder-se à plantação da sementeira em toda a área a recuperar. Esta técnica requer monitorização pontual para avaliar o estado de contaminação dos solos e perceber se o processo está a correr como o exetável.

Esta tecnologia baseada em plantas é operacionalmente simples, esteticamente preferível e amplamente aceite. Trata-se de uma tecnologia não invasiva e ecologicamente correta, uma vez que não se recorre a procedimentos físicos que podem afetar as propriedades do solo. Em termos de custos, em comparação com a medida B e C, esta é menos dispendiosa. No entanto, esta técnica é bastante demorada, podendo perlongar até anos para o solo ficar realmente descontaminado e sem

risco de afetação. Além disso, a remediação do local é limitada à profundidade atingida pela raiz, uma vez que as plantas necessitam de ser capazes de alcançar o contaminante (Pilon-Smits, 2005).

MEDIDA B

Esta medida consiste em estabilizar o solo contaminado com metais pesados, através da adição de agentes estabilizadores. Como o próprio método diz, não se trata de uma tecnologia para remover os contaminantes, mas sim transformá-los em uma forma menos móvel e tóxica, ou seja, menos biodisponível, através de processos físicos e químicos. Com esta tecnologia pretende-se reduzir a capacidade de migração dos contaminantes, impedindo que estes alastrem no terreno e possivelmente contaminem o lençol freático. São várias as reações que governam a retenção de metais no solo tais como reações de adsorção, complexação, troca iónica ou precipitação (Nejad et al., 2018). Além disso, existe uma variedade de fatores que influenciam o desempenho da estabilização do metal como, por exemplo, as condições do solo, geoquímica do elemento, tempo de tratamento, bem como os tipos e taxas dos produtos utilizados como estabilizadores (Xu et al., 2021).

A estabilização do solo depende então da adição de estabilizadores exógenos aos solos. A seleção e combinação adequadas dos mesmos são consideradas como a base principal, que determina o sucesso da aplicação desta tecnologia. No entanto, cada material de estabilização apresenta vantagens e desvantagens distintas na aplicação, com base nos seus princípios de funcionamento. Nos últimos anos, muitos agentes estabilizadores foram amplamente investigados para a prática de remediação de solos contaminados com metais pesados e, portanto, existe uma variabilidade bastante extensa de orgânicos e inorgânicos (Xu et al., 2021).

Alguns materiais inorgânicos como minerais de argila, materiais de cal, fosfatos e até resíduos industriais têm sido amplamente utilizados como agentes estabilizadores eficientes na remediação de solos, devido às suas excelentes capacidades para reter metais pesados através de vários mecanismos como anteriormente referidos. Vários materiais de cal têm sido extensivamente estudados para a estabilização de metais pesados em solos poluídos e, entre os materiais de cal atuais, a cal é o estabilizador de metal mais antigo e mais utilizado. Vários estudos relataram que a aplicação de cal aos solos pode não só aumentar consideravelmente o pH do solo, mas também promover a precipitação de carbonatos, óxidos ou hidróxidos de metal e, subsequentemente, diminuir a solubilidade do metal (Shi et al., 2019; Gong et al., 2021).

Minerais de argila são conhecidos como eliminadores naturais de contaminantes de metais pesados no solo, mas a sua capacidade de absorção é muito limitada e as suas taxas de aplicação são bastante altas na remediação do solo. Como minerais de argila, temos o exemplo de sepiolita, bentonita, paligosquita, etc. (Cao et al., 2018). Jing et al. (2019) utilizaram um composto de resíduo de estruvita/ diatomita (MAP @ Dia) para a estabilização de Pb em solos contaminados e verificaram que este mineral de argila se mostrou eficaz para a imobilização deste elemento. A concentração de chumbo móvel foi reduzida de 269,61 mg/kg para 78,26 mg/kg, e o chumbo residual aumentou para 53,14% no solo após a aplicação de MAP @ Dia.

Nos últimos anos, também os compostos de fosfato provaram ser um material estabilizador eficaz para a remediação de solos contaminados com metais, através da formação de precipitados de fosfato de metal. Por exemplo, Osborne et al. (2015) adicionaram uma solução de fosfato monopotássico a dois solos contaminados com Pb e verificaram que, através de um teste de lixiviação, as concentrações de Pb extraível foram reduzidas de 10 mg/ kg para 3 mg/kg em um dos solos, e no outro solo de 200 mg/kg para 52 mg/ kg. Contudo, uma desvantagem é que a adição de níveis altos de compostos de fosfato pode causar eutrofização por libertação excessiva de fósforo nos corpos de água (Park et al., 2011).

No estudo de Kim et al. (2017), utilizaram-se vários ligantes de cerâmica de fosfato quimicamente ligado (CBPC) para o tratamento simultâneo de cinco metais pesados que considerou os mais tóxicos (Hg, Pb, As, Cr e Cd). Apenas se vai referir os resultados para o Hg e para o Pb, uma vez que são os contaminantes presentes no estudo em questão. A tecnologia de CBPC é utilizada para a estabilização e solidificação de resíduos perigosos. Assim, este estudo utilizou vários ligantes de CBPC: fosfato de potássio e magnésio (MKP), fosfato de cálcio-sódio (CNP), fosfato de magnésio/ cálcio-potássio (M/ C-KP), fosfato de magnésio / cálcio-sódio (M / C-NP), fosfato de magnésio-potássio/ sódio (MK/ NP) e cálcio-potássio/ fosfato de sódio (C-K/ NP), que tiveram como objetivo testar as suas habilidades para estabilizar os cinco metais pesados presentes em resíduos. Verificou-se que todos os ligantes de CBPC exibiram altas taxas de estabilização perto de 100% para o Pb (~99,72%). Além disso, os ligantes CK/ NP e M/ C-KP foram os mais eficazes na estabilização do Hg (99,72 e 97,46%, respetivamente). Em particular, o ligante de cerâmica M/ C-KP apresentou o maior nível de estabilização para os metais pesados (Hg 97,46% e Pb 99,85%). Assim, é possível afirmar que o ligante de cerâmica fosfato de magnésio/ cálcio-potássio (M/ C-KP) mostrou ser bastante eficaz no que toca a estabilização destes dois metais. No entanto, este estudo foi realizado em escala de laboratório e para resíduos e, portanto, não se sabe como seria o comportamento deste ligante no solo e se a sua percentagem de eficácia seria a mesma.

Também, recentemente, resíduos industriais de baixo custo têm sido amplamente reciclados e utilizados como estabilizadores de metal, não só para melhorar a reciclagem de resíduos, mas também para reduzir os custos do tratamento dos mesmos. Pei et al. (2017) estudaram os efeitos combinados de resíduo de vinagre, escória de aço inoxidável e carvão velho para imobilizar Pb em solos contaminados e verificaram que o uso combinado destes resíduos diminuiu a concentração de Pb biodisponível.

Quanto à aplicação de materiais orgânicos no solo, compostos como *biochar* e lodo de esgoto podem contribuir significativamente para melhorar as propriedades físico-químicas e biológicas do solo, aumentar o teor de nutrientes e, também, para reduzir a biodisponibilidade e toxicidade do metal em solos contaminados por meio de diferentes mecanismos de estabilização (Alam et al., 2020). *Biochar* trata-se de um material preto de granulação fina, poroso e rico em carbono, formado a partir de muitos tipos diferentes de materiais de biomassa como, por exemplo, estrume animal, resíduos agrícolas, resíduos de colheitas e biossólido, que foi considerado eficiente na remediação de solos

contaminados com metais. No entanto, a eficiência de estabilização de metais pelo biochar é fortemente influenciada pelas suas propriedades e reatividade, como pH alcalino, tipo de matéria-prima, condições de pirólise em que foi formado, composição, estrutura microporosa e área de superfície (Lu et al. 2018; Matin et al., 2020). Além disso, Soares et al. (2015) avaliaram a capacidade de um composto obtido por co-compostagem de casca de ovo industrial (CES) em imobilizar Pb em um solo contaminado. Verificaram que o composto CES elevou o pH do solo para valores superiores a 6 e reduziu então a fração móvel de Pb no solo, em mais de 95%, mostrando ser bastante eficaz como estabilizador.

Resumidamente, existem diversos materiais que podem ser eficazes na estabilização de um solo contaminado com metais pesados. Uma vez que o solo é um meio heterogéneo, existem muitos parâmetros que podem interferir na estabilização do mesmo e, por isso, sugere-se primeiramente um estudo que avalie pormenorizadamente as suas características, incluindo o pH, de modo a facilitar a escolha do agente a utilizar na estabilização. Após o tratamento do solo, métodos de monitorização e avaliação de campo são necessários para avaliar a eficácia desta técnica. A avaliação dos efeitos de estabilização para os metais pesados concentra-se principalmente nos seguintes quatro pontos de vista: mudanças nas propriedades do solo, por exemplo, na sua estrutura; avaliação física; extração química; riscos de ecotoxicidade para os organismos presentes no ecossistema (Xu et al., 2021).

As vantagens desta tecnologia baseiam-se no baixo custo presente, uma vez que os reagentes são amplamente disponíveis e baratos, e podem ser aplicados a uma variedade de contaminantes. Além disso, apresentam uma percentagem de eficácia bastante alta e possuem curtos períodos de tratamento. No entanto, este método não destrói ou remove os contaminantes, ou seja, os contaminantes ficam presentes no solo. Portanto, algumas partículas de contaminantes podem ser libertadas durante o processo de tratamento (Xu et al., 2021).

MEDIDA C

A escavação e remoção do solo para ser colocado como “resíduo” em aterro é a técnica de remediação de solos mais simples por meio da qual o solo contaminado é removido do seu local original e transportado para um aterro seguro. Segundo Liu et al. (2018), foi o método mais utilizado antes de 1984 nos EUA. Um aterro sanitário seguro trata-se de uma estrutura projetada com revestimentos impermeáveis, sistema de colheita e monitorização de lixiviados, de modo a evitar potenciais vazamentos e contaminação das águas subterrâneas (Liu et al., 2018).

Na 1ª Fase procedeu-se a dois ensaios de lixiviação, em laboratório, utilizando duas amostras homogeneizadas dos solos recolhidos nos poços ambientais (uma dos solos superficiais e outra dos solos mais profundos), com o objetivo de determinar o destino a dar aos solos que venham a resultar da escavação da área, como se pode verificar na Tabela 5. Do ensaio de lixiviação, analisou-se o eluato que daí resultou, no sentido de determinar a presença dos elementos que compõe a Tabela nº 2 do Decreto-Lei n.º 183/2009.

Tabela 5 – Critério de amostragem para ensaio de lixiviação – 1ª Fase.

| Referência da amostra | Intervalo de amostragem | Critério da amostragem |
|-----------------------|-------------------------|---|
| A-1 Superficial | 0,00 m - 1,50 m | Amostra compósita com todas as amostras obtidas a estas profundidades |
| A-2 Profunda | 1,50 m - 2,50 m | Amostra compósita com todas as amostras obtidas a estas profundidades |

Os resultados analíticos obtidos no ensaio de lixiviação foram compilados e interpretados de acordo com o enquadramento normativo nacional, que estabelece os critérios de admissão de resíduos em aterro, no Decreto-Lei n.º 183/2009. Desta forma, é possível determinar qual o tipo de aterro para onde os resíduos resultantes da escavação da área em estudo podem/devem ser encaminhados. Assim, os resultados adquiridos estão de acordo com os valores limite para serem admitidos num aterro para resíduos inertes, logo é aceite que o solo seja classificado como um resíduo e depositado em aterro.

Quanto à 2ª Fase, tendo em conta os resultados obtidos nesta campanha de amostragem e o conhecimento adquirido nas campanhas anteriores, entendeu-se que não seria necessário nesta fase a realização de ensaios de lixiviação, uma vez que os resultados da 2ª Fase são, genericamente, menos graves do que os da 1ª Fase. Contudo, propõe-se a execução dos mesmos, de modo a verificar e a confirmar que os solos desta campanha também se possam considerar como resíduos e serem depositados em aterro, uma vez que existe amostragem em quantidade suficiente para o fazer.

Supondo que o resultado do ensaio de lixiviação da 2ª Fase permite, também, que o solo contaminado seja depositado em aterro de resíduos inertes, temos então um volume total de solo contaminado de, aproximadamente, 10.742,70 m³, o que equivale a 16.114,05 toneladas. Em função dos valores obtidos, podemos apresentar uma estimativa dos custos associados ao encaminhamento dos solos contaminados para o destino final adequado, considerando a possibilidade de os mesmos serem depositados num aterro para resíduos inertes. A estimativa de custos apresenta-se na Tabela 5. Os custos unitários estão dependentes do tarifário empregue em cada aterro pelo que, os valores constantes na Tabela 5 são meramente indicativos.

Tabela 6 – Estimativa de custos.

| Solos Contaminados | | Destino Final | Custo Unitário (€) ⁽²⁾ /ton | Custo Total (€) |
|--------------------|----------------------|----------------------------|---|--------------------|
| (m ³) | (ton) ⁽¹⁾ | | | |
| 10.742,70 | 16.114,05 | Aterro de resíduos inertes | 2.50 | 40.285,13 |

Notas:

(1) Peso específico estimado em 1,50 ton/m³ (considerando a presença de uma brita na parte mais superficial do solo)

(2) Os custos incluem:

i) Deposição em destino final adequado (preço de acordo com alguns dos aterros na área de influência deste projeto);

Os custos não incluem:

ii) Escavação dos solos a transportar;

iii) Transporte dos solos contaminados até ao destino final.

De salientar que, conforme a legislação nacional, de acordo com o Decreto-Lei n.º 82-D/2014, artigo 16º que altera o artigo 58º do Decreto-Lei n.º 178/2006, para além do custo unitário por tonelada, poderá acrescer a taxa de gestão de resíduos (TGR) para resíduos depositados em aterro – operação de eliminação D1, que de acordo com os princípios gerais previstos no presente Decreto-Lei e nos instrumentos de planeamento em vigor, para o ano de 2021 o valor é de 22,0 € por tonelada de resíduo.

Apesar de esta técnica de remediação do solo contaminado ser de implementação imediata, num curto prazo de tempo, com efeito comprovado após a sua execução, podemos prever que fica algo dispendiosa, uma vez que é uma grande quantidade de terreno a tratar. Além disso, esta intervenção não é garantia de que o problema ficasse completamente resolvido, uma vez que as áreas analisadas correspondem às áreas que são pertença da entidade empresarial, verificando que nos limites, ou próximo dos limites destas áreas, a concentração da contaminação sugere a sua dispersão para lá desses limites. Ainda há a acrescentar que se trata de um processo agressivo ao meio ambiente, não sendo ecologicamente saudável para o meio envolvente e o seu ecossistema, levando à perda de certos serviços de ecossistema. Caso esta medida seja adotada, numa perspetiva futura seria interessante fazer uma avaliação de impacte, por exemplo, quais seriam as perdas relativamente a serviços de ecossistema, tanto sociais, como económicos e ecológicos.

5. Conclusões

O presente trabalho permitiu compreender o estado de contaminação dos solos da área amostrada, pertencente a uma unidade industrial, através de um plano de amostragem definido pela CONGEO. Finalmente, foi possível concluir que:

- Na área amostrada existe um problema de contaminação por metais pesados;
- Entre a 1ª Fase e a 2ª Fase verifica-se, genericamente, uma diminuição na concentração dos metais considerados mais problemáticos (cobalto, cobre, crómio e mercúrio) verificando-se, contudo, um agravamento, ainda que relativamente ligeiro, nas concentrações de dois metais (chumbo e molibdénio);
- Atualmente, os parâmetros que se apresentam acima dos valores de referência utilizados são Pb, Hg e Mo;
- Hg é o metal mais presente e disperso pela área amostrada;
- Existe uma clara atenuação da contaminação em profundidade na área amostrada;
- A contaminação está a deslocar-se para jusante;
- É necessário tomar medidas para solucionar este problema de contaminação apresentado.

Considera-se então que a contaminação identificada terá origem industrial. Assim, face ao exposto e considerando o solo como sendo de ocupação florestal, foram apresentadas três medidas de intervenção possíveis para a remediação dos solos: fitorremediação assistida por agentes quelantes; estabilização do solo com agentes químicos; escavação do solo e deposição em aterro. Cabe à entidade empresarial decidir qual medida utilizar, após as vantagens e desvantagens apresentadas por cada uma das técnicas. Como perspetivas futuras, sugere-se:

- Numa vista geral, a realização de um plano de análise de risco de modo a compreender qual o potencial destes contaminantes causarem efeitos adversos na saúde humana e no meio ambiente, com objetivo de facilitar a decisão de adotar uma técnica para remediar o solo contaminado;
- Caso se opte pela fitorremediação, seria interessante investigar a possibilidade de se plantar espécies arbóreas, ao invés de espécies herbáceas.
- Caso se opte pela escavação do solo e colocação em aterro, é necessário ter em conta que muitos serviços de ecossistema estarão em causa. Assim, uma avaliação de impacto para esta técnica seria uma mais valia na toma de uma decisão.

6. Referências Bibliográficas

- Ahmad, W., Najeeb, U., & Zia, M. H. (2015). Soil Contamination with Metals. *Soil Remediation and Plants*, 37–61.
- Alam, M., Hussain, Z., Khan, A., Khan, M. A., Rab, A., Asif, M., ... & Muhammad, A. (2020). The effects of organic amendments on heavy metals bioavailability in mine impacted soil and associated human health risk. *Scientia Horticulturae*, 262, 109067.
- Alloway, B. J. (1990). Soil processes and the behaviour of metals. *Heavy metals in soils.*, 7-28.
- Andrade, J. D. A., Augusto, F., & Jardim, I. C. S. F. (2010). Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados. *Eclética química*, 35(3), 17-43.
- Antil, R. S. (2012). Impact of sewage and industrial effluents on soil-plant health. *Industrial waste*, 53-54.
- APA. (2006). *PR₀SOLOS – Projeto Legislativo Relativo à Prevenção da Contaminação e Remediação dos Solos*. Relatório de Consulta Pública. Agência Portuguesa do Ambiente.
- APA. (2019a). *Análise de Risco e Critérios de Aceitabilidade do Risco*. Agência Portuguesa do Ambiente. Solos Contaminados – Guia Técnico.
- APA. (2019b). *Valores de Referência para o Solo*. Agência Portuguesa do Ambiente. Solos Contaminados – Guia Técnico.
- APA. (2019c). *Plano de Amostragem e Plano de Monitorização do Solo*. Agência Portuguesa do Ambiente. Solos Contaminados – Guia Técnico.
- Arshad, M., Naqvi, N., Gul, I., Yaqoob, K., Bilal, M., & Kallerhoff, J. (2020). Lead phytoextraction by *Pelargonium hortorum*: comparative assessment of EDTA and DIPA for Pb mobility and toxicity. *Science of The Total Environment*, 748, 141496.
- Barrow, N. J., & Cox, V. C. (1992). The effects of pH and chloride concentration on mercury sorption. II. By a soil. *Journal of Soil Science*, 43(2), 305-312.
- Blum, W. E. (2002). Environmental protection through sustainable soil management, a holistic approach. *Sustainable Land Management–Environmental Protection–A Soil Physical Approach.–Advances in Geoecology*, 35, 1-8.
- Boopathy, R. (2000). Factors limiting bioremediation technologies. *Bioresource technology*, 74(1), 63-67.
- Bradl, H. B. (2004). Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of colloid and interface science*, 277(1), 1-18.

Bradl, H. B. (2005). Sources and origins of heavy metals. In *Interface science and technology* (Vol. 6, pp. 1-27). Elsevier.

Bradl, H., Kim, C., Kramar, U., & Stüben, D. (2005). Interactions of heavy metals. In *Interface science and technology* (Vol. 6, pp. 28-164). Elsevier.

Braga, B., Hespanhol, I., Conejo, J. G. L., Mierzwa, J. C., de Barros, M. T. L., Spencer, M., ... & Eiger, S. (2005). *Introdução à engenharia ambiental: o desafio do desenvolvimento sustentável*. Pearson Prentice Hall.

Buekers, J. (2007). Fixation of cadmium, copper, nickel and zinc in soil: kinetics, mechanisms and its effect on metal bioavailability.

Cameselle, C., & Gouveia, S. (2018). Electrokinetic remediation for the removal of organic contaminants in soils. *Current Opinion in Electrochemistry*, 11, 41-47.

Cameselle, C., Gouveia, S., Akretche, D. E., & Belhadj, B. (2013). Advances in electrokinetic remediation for the removal of organic contaminants in soils. *Organic Pollutants-Monitoring, Risk and Treatment*, 210-229.

Cao, X., Hu, P., Tan, C., Wu, L., Peng, B., Christie, P., & Luo, Y. (2018). Effects of a natural sepiolite bearing material and lime on the immobilization and persistence of cadmium in a contaminated acid agricultural soil. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(22), 22075-22084.

Carberry, J. B., & Wik, J. (2001). Comparison of ex situ and in situ bioremediation of unsaturated soils contaminated by petroleum. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 36(8), 1491-1503.

Cassina, L., Tassi, E., Pedron, F., Petruzzelli, G., Ambrosini, P., & Barbaferi, M. (2012). Using a plant hormone and a thioligand to improve phytoremediation of Hg-contaminated soil from a petrochemical plant. *Journal of hazardous materials*, 231, 36-42.

CCICED. (2015). *Special Policy Study on Soil Pollution Management*. China Council for International Cooperation on Environment and Development.

CEC. Commission of the European Communities. (2006). *Communication from the Commission to the Council, the European Parliament, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions. Thematic Strategy for Soil Protection*. COM 231 Final, Brussels.

Comissão Europeia. (2007). *Protecção do solo – Uma nova política para a EU*.

Costa, C., Brito, G., Vendas, D., Lopes, M., & Caramelo, A. (2015). Associação Portuguesa de Empresas de Tecnologias Ambientais (Apemeta). Brochura Técnica – Solos Contaminados. *O problema e as Soluções de Remediação*.

DECA. (2010). *Assessment Levels for Soil, Sediment and Water.* , p. 56. No. 4. Australia, Department of Environment and Conservation.

DeVolder, P. S., Brown, S. L., Hesterberg, D., & Pandya, K. (2003). Metal bioavailability and speciation in a wetland tailings repository amended with biosolids compost, wood ash, and sulfate. *Journal of Environmental Quality*, 32(3), 851-864.

ECED. (2019) *Soil*. European Commission's Environment Department (Disponível em: https://ec.europa.eu/environment/soil/index_en.htm)

EEA. (2005). *The European environment: State and outlook 2005*. European Environment Agency. European Communities.

EEA. (2014). *Progress in management of contaminated sites*. European Environment Agency.

EPA. (2004). *How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites A Guide for Corrective Action Plan Reviewers*, US Environmental Protection Agency. (EPA 510-R-04-002)

Ericksen, J. A., & Gustin, M. S. (2004). Foliar exchange of mercury as a function of soil and air mercury concentrations. *Science of the Total Environment*, 324(1-3), 271-279.

FAO & ITPS. (2015). *Status of the World's Soil Resources (SWSR). Main Report, Food and Agriculture Organization of the United Nations and Intergovernmental Technical Panel on Soils, Rome, Italy*.

FAO. (2018). *Soil pollution: a hidden reality*. Food and Agriculture Organization of the United Nations.

Frossard, E., Blum, W. E., & Warkentin, B. P. (Eds.). (2006). *Function of soils for human societies and the environment*. Geological Society of London.

Ghazaryan, K. A., Movsesyan, H. S., Minkina, T. M., Sushkova, S. N., & Rajput, V. D. (2021). The identification of phytoextraction potential of *Melilotus officinalis* and *Amaranthus retroflexus* growing on copper-and molybdenum-polluted soils. *Environmental geochemistry and health*, 43(4), 1327-1335.

Giussani, A. (2011). Molybdenum in the environment and its relevance for animal and human health.

Gong, L., Wang, J., Abbas, T., Zhang, Q., Cai, M., Tahir, M., ... & Di, H. (2021). Immobilization of exchangeable Cd in soil using mixed amendment and its effect on soil microbial communities under paddy upland rotation system. *Chemosphere*, 262, 127828.

Harter, R. D. (1983). Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc, and nickel. *Soil Science Society of America Journal*, 47(1), 47-51.

He, Z., Shentu, J., Yang, X., Baligar, V. C., Zhang, T., & Stoffella, P. J. (2015). Heavy metal contamination of soils: sources, indicators and assessment.

Hédiji, H., Djebali, W., Belkadhi, A., Cabasson, C., Moing, A., Rolin, D., ... & Chaïbi, W. (2015). Impact of long-term cadmium exposure on mineral content of *Solanum lycopersicum* plants: consequences on fruit production. *South African Journal of Botany*, 97, 176-181.

Järup, L. (2003). Hazards of heavy metal contamination. *British medical bulletin*, 68(1), 167-182.

Jing, H. P., Wang, X., Xia, P., & Zhao, J. (2019). Sustainable utilization of a recovered struvite/diatomite compound for lead immobilization in contaminated soil: potential, mechanism, efficiency, and risk assessment. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(5), 4890-4900.

Kabata-Pendias, A. (2000). *Trace elements in soils and plants*. CRC press.

Khalid, S., Shahid, M., Niazi, N. K., Murtaza, B., Bibi, I., & Dumat, C. (2017). A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils. *Journal of Geochemical Exploration*, 182, 247-268.

Kim, H. T., & Lee, T. G. (2017). A simultaneous stabilization and solidification of the top five most toxic heavy metals (Hg, Pb, As, Cr, and Cd). *Chemosphere*, 178, 479-485.

Kuppusamy, S., Palanisami, T., Megharaj, M., Venkateswarlu, K., & Naidu, R. (2016). In-situ remediation approaches for the management of contaminated sites: a comprehensive overview. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Volume 236*, 1-115.

Levy, D. B., Barbarick, K. A., Siemer, E. G., & Sommers, L. E. (1992). *Distribution and partitioning of trace metals in contaminated soils near Leadville, Colorado* (Vol. 21, No. 2, pp. 185-195). American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America.

Li, Z., & Shuman, L. M. (1996). Heavy metal movement in metal-contaminated soil profiles. *Soil Science*, 161(10), 656-666.

Liu, L., Li, W., Song, W., & Guo, M. (2018). Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: Principles and applicability. *Science of the Total Environment*, 633, 206-219.

Lu, H. P., Li, Z. A., Gasco, G., Mendez, A., Shen, Y., & Paz-Ferreiro, J. (2018). Use of magnetic biochars for the immobilization of heavy metals in a multi-contaminated soil. *Science of the Total Environment*, 622, 892-899.

Maiti, R. K., PIÑERO, J. L. H., & OREJA, J. A. G. (2004). Plant Based Bioremediation and Mechanisms of Heavy Metal. *Proc. Indian natn Sci Acad. B70 No, 1*, 1-12.

Makarova, A., Nikulina, E., Tsirulnikova, N., Avdeenkova, T., & Pishchaeva, K. V. (2021). Potential of S-containing and P-containing complexones in improving phytoextraction of mercury by *Trifolium repens* L. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 28(5), 3037-3048.

Manzoor, M., Gul, I., Silvestre, J., Kallerhoff, J., & Arshad, M. (2018). Screening of indigenous ornamental species from different plant families for Pb accumulation potential exposed to metal gradient in spiked soils. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 27(5), 439-453.

Matin, N. H., Jalali, M., & Buss, W. (2020). Synergistic immobilization of potentially toxic elements (PTEs) by biochar and nanoparticles in alkaline soil. *Chemosphere*, 241, 124932.

Millennium Ecosystem Assessment (2005). *Ecosystems and Human Well-being: Synthesis*. Island Press, Washington, DC.

Minnikova, T. V., Denisova, T. V., Mandzhieva, S. S., Kolesnikov, S. I., Minkina, T. M., Chaplygin, V. A., ... & Bauer, T. V. (2017). Assessing the effect of heavy metals from the Novochoerkassk power station emissions on the biological activity of soils in the adjacent areas. *Journal of Geochemical Exploration*, 174, 70-78.

Mombo, S., Foucault, Y., Deola, F., Gaillard, I., Goix, S., Shahid, M., ... & Dumat, C. (2016). Management of human health risk in the context of kitchen gardens polluted by lead and cadmium near a lead recycling company. *Journal of soils and sediments*, 16(4), 1214-1224.

Nalbandian, H. (2012). Trace element emissions from coal. *IEA Clean Coal Centre*, 601.

Nathanail, C. P., & Bardos, R. P. (2005). *Reclamation of contaminated land*. John Wiley & Sons.

Nejad, Z. D., Jung, M. C., & Kim, K. H. (2018). Remediation of soils contaminated with heavy metals with an emphasis on immobilization technology. *Environmental geochemistry and health*, 40(3), 927-953.

O'Brien, P. L., DeSutter, T. M., Casey, F. X., Khan, E., & Wick, A. F. (2018). Thermal remediation alters soil properties—a review. *Journal of environmental management*, 206, 826-835.

Oldeman, L. R., Hakkeling, R. T. A., & Sombroek, W. G. (1990). *World map of the status of human-induced soil degradation: an explanatory note*. International Soil Reference and Information Centre.

Osborne, L. R., Baker, L. L., & Strawn, D. G. (2015). Lead Immobilization and Phosphorus Availability in Phosphate-Amended, Mine-Contaminated Soils. *Journal of environmental quality*, 44(1), 183-190.

Pape, A., Switzer, C., McCosh, N., & Knapp, C. W. (2015). Impacts of thermal and smouldering remediation on plant growth and soil ecology. *Geoderma*, 243, 1-9.

Park, J. H., Bolan, N., Megharaj, M., & Naidu, R. (2011). Comparative value of phosphate sources on the immobilization of lead, and leaching of lead and phosphorus in lead contaminated soils. *Science of the Total Environment*, 409(4), 853-860.

Pedron, F., Petruzzelli, G., Barbafieri, M., Tassi, E., Ambrosini, P., & Patata, L. (2011). Mercury mobilization in a contaminated industrial soil for phytoremediation. *Communications in soil science and plant analysis*, 42(22), 2767-2777.

Pei, G., Li, Y., Zhu, Y., Shi, W., & Li, H. (2017). Immobilization of lead by application of soil amendment produced from vinegar residue, stainless steel slag, and weathered coal. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(28), 22301-22311.

Pilon-Smits, E. (2005). Phytoremediation. *Annu. Rev. Plant Biol.*, 56, 15-39.

Pinheiro, J. P., Mota, A. M., & Benedetti, M. F. (1999). Lead and calcium binding to fulvic acids: salt effect and competition. *Environmental science & technology*, 33(19), 3398-3404.

Pourrut, B., Shahid, M., Dumat, C., Winterton, P., & Pinelli, E. (2011). Lead uptake, toxicity, and detoxification in plants. *Reviews of environmental contamination and toxicology volume 213*, 113-136.

Ranieri, E., Moustakas, K., Barbafieri, M., Ranieri, A. C., Herrera-Melián, J. A., Petrella, A., & Tommasi, F. (2020). Phytoextraction technologies for mercury-and chromium-contaminated soil: a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 95(2), 317-327.

Reinikainen, J., Sorvari, J., & Tikkanen, S. (2016). Finnish policy approach and measures for the promotion of sustainability in contaminated land management. *Journal of environmental management*, 184, 108-119.

Ribeiro, A. B., & Rodriguez-Maroto, J. M. (2006). Electroremediation of heavy metalcontaminated soils. Processes and applications. *Trace Elements in the Environment: Biogeochemistry, Biotechnology and Bioremediation. Taylor & Francis, CRC Press, Florida, USA*, 341-368.

Romero-Freire, A., Peinado, F. M., & Van Gestel, C. A. M. (2015). Effect of soil properties on the toxicity of Pb: Assessment of the appropriateness of guideline values. *Journal of Hazardous Materials*, 289, 46-53.

Salt, D. E., Smith, R. D., & Raskin, I. (1998). Phytoremediation. *Annual review of plant biology*, 49(1), 643-668.

Scullion, J. (2006). Remediating polluted soils. *Naturwissenschaften*, 93(2), 51-65.

Shahid, M., Pourrut, B., Dumat, C., Nadeem, M., Aslam, M., & Pinelli, E. (2014). Heavy-metal-induced reactive oxygen species: phytotoxicity and physicochemical changes in plants. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Volume 232*, 1-44.

Shen, Z. G., Li, X. D., Wang, C. C., Chen, H. M., & Chua, H. (2002). Lead phytoextraction from contaminated soil with high-biomass plant species. *Journal of environmental quality*, 31(6), 1893-1900.

Shi, L., Guo, Z., Peng, C., Xiao, X., Feng, W., Huang, B., & Ran, H. (2019). Immobilization of cadmium and improvement of bacterial community in contaminated soil following a continuous

amendment with lime mixed with fertilizers: a four-season field experiment. *Ecotoxicology and environmental safety*, 171, 425-434.

Sierra, M. J., Millán, R., López, F. A., Alguacil, F. J., & Cañadas, I. (2016). Sustainable remediation of mercury contaminated soils by thermal desorption. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(5), 4898-4907.

Silva, M. S. C. R. P. D. (2008). *Avaliação e remediação de zona contaminada por hidrocarbonetos* (Doctoral dissertation, FCT-UNL).

Sims, R. C. (1990). Soil remediation techniques at uncontrolled hazardous waste sites. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 40(5), 704-732.

Singh, A., & Ward, O. P. (Eds.). (2004). *Applied bioremediation and phytoremediation* (Vol. 1). Springer Science & Business Media.

Smolińska, B., & Król, K. (2012). Leaching of mercury during phytoextraction assisted by EDTA, KI and citric acid. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 87(9), 1360-1365.

Soares, M. A., Quina, M. J., & Quinta-Ferreira, R. M. (2015). Immobilisation of lead and zinc in contaminated soil using compost derived from industrial eggshell. *Journal of environmental management*, 164, 137-145.

Stott, W. T., & Kleinert, K. M. (2008). Effect of diisopropanolamine upon choline uptake and phospholipid synthesis in Chinese hamster ovary cells. *Food and chemical toxicology*, 46(2), 761-766.

Swartjes, F. A. (Ed.). (2011). *Dealing with contaminated sites: from theory towards practical application*. Springer Science & Business Media.

Tarazona, J. V. (2014). Pollution, Soil. *Encyclopedia of Toxicology*, pp. 1019–1023. Elsevier.

Tavares, S. D. L. (2013). Técnicas de remediação. *Embrapa Solos-Capítulo em livro científico (ALICE)*.

US EPA. 2013. *Protecting and restoring land: Making a visible difference in Communities*. OSWER FY13 end of year accomplishments report. , p. 47.

Xu, D. M., Fu, R. B., Wang, J. X., Shi, Y. X., & Guo, X. P. (2021). Chemical stabilization remediation for heavy metals in contaminated soils on the latest decade: Available stabilizing materials and associated evaluation methods-A critical review. *Journal of Cleaner Production*, 128730.

Yang, P. T., & Wang, S. L. (2021). Sorption and speciation of molybdate in soils: Implications for molybdenum mobility and availability. *Journal of Hazardous Materials*, 408, 124934.

Yeung, A. T. (2011). Milestone developments, myths, and future directions of electrokinetic remediation. *Separation and Purification Technology*, 79(2), 124-132.

Zouboulis, A. I., Moussas, P. A., & Psaltou, S. G. (2019). Groundwater and soil pollution: Bioremediation.