



MESTRADO EM ENGENHARIA DE MINAS E GEO-AMBIENTE

Estudo da Dispersão de Metais Pesados na Envoltória de uma Central Termoelétrica a Carvão

Quinzé Viana de Carvalho

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

Orientadora: Professora Maria de Lurdes Proença de Amorim Dinis

Coorientador: Professor António Manuel Antunes Fiúza

Outubro de 2012

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MINAS

Mestrado em Engenharia de Minas e Geo-Ambiente

Dissertação

Estudo da Dispersão de Metais Pesados na Envolvente de uma Central Termoelétrica a Carvão

Quinzé Viana de Carvalho

Outubro de 2012

Orientadora:

Doutora Maria de Lurdes Proença de Amorim Dinis

Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia de Minas

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Coorientador:

Doutor António Manuel Antunes Fiúza

Professor Catedrático do Departamento de Engenharia de Minas

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

MESTRADO EM ENGENHARIA DE MINAS E GEO-AMBIENTE 2011/2012

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MINAS

Tel. +351-22-508 196

Fax +351-22-508 1448

e-mail: minas@fe.up.pt

Editado por:

FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO

Rua Dr. Roberto Frias

4200-465 PORTO

Portugal

Tel. +351-22-508 1400

Fax +351-22-508 1440

Site: <http://www.fe.up.pt>

Reproduções parciais deste documento serão autorizadas na condição que seja mencionado o Autor e feita referência a Mestrado em Engenharia de Minas e Geo-Ambiente - 2011/2012 - Departamento de Engenharia de Minas, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2012.

As opiniões e informações incluídas neste documento representam unicamente o ponto de vista do respetivo Autor, não podendo o Editor aceitar qualquer responsabilidade legal ou outra em relação a erros ou omissões que possam existir.

Este documento foi produzido a partir de versão eletrónica fornecida pelo respetivo Autor.

Desenvolvido no âmbito do Projeto: Modelação da dispersão na atmosfera dos elementos radioativos e dos metais originada por uma central térmica de carvão, financiado por Fundos FEDER através do Programa Operacional Fatores de competitividade - COMPETE (Programa Operacional Fatores de Competitividade) e por Fundos Nacionais através da FCT - Fundação para a Ciência e Tecnologia, FCOMP01-0124-FEDER-009745, FCT referência: PTDC/ECM/100735/2008.

Resumo

As emissões atmosféricas resultantes da queima de combustíveis fósseis, sólidos ou gasosos, são uma fonte de vários poluentes e produtos químicos, nomeadamente dióxido de enxofre, óxido de nitrogénio e matéria particulada. Além da periculosidade inerente ao tamanho da matéria particulada, estas têm associados diversos metais pesados tais como o As, Cr, Cd, Pb, Zn, Ni, etc., que podem sofrer transporte após a sua emissão na atmosfera e posteriormente serem depositadas nos solos. A contaminação do solo devido à deposição de materiais provenientes das emissões atmosféricas e a sua dispersão nos solos pode originar impactos negativos a nível ambiental e de saúde pública.

Este trabalho teve como objetivo estudar a dispersão dos metais pesados no solo na zona envolvente de uma central termoelétrica e que teoricamente podem ter tido origem nas emissões das chaminés desta central. Para o efeito escolheu-se como local de estudo a central termoelétrica de Sines.

Foram realizadas medições da concentração de cerca de 20 elementos *in situ* em duas campanhas de amostragem sazonais. A área de amostragem foi dividida em duas subáreas circulares centradas nas duas chaminés da central termoelétrica de Sines representando aproximadamente 740 km² de território. A primeira corresponde a uma área de menor dimensão, delimitada por um círculo de raio com 6 km, com uma malha de amostragem mais densa, pois abrange regiões predominantemente urbanas e suburbanas. A segunda, corresponde a uma área de maior dimensão delimitada pelos círculos com raios de 6 e de 20 km, com zonas de predominância rural.

Os valores obtidos para a concentração dos metais pesados no solo foram comparados com valores limites da legislação Holandesa, uma vez que em Portugal não existe legislação própria e específica. Pretendeu-se identificar quais os metais pesados cuja concentração se encontra cima do limite legal. Apenas foram selecionados o arsénio, o chumbo e o zinco, quer pela sua toxicidade, quer pela possibilidade de terem origem nas emissões das chaminés da central termoelétrica. Por outro lado, outros metais pesados tipicamente associados a emissões atmosféricas

resultantes da queima do carvão, tais como o Cr e Cd, não foram detetados em número significativo para poderem ser incluídos nesta análise.

Esta análise consistiu no tratamento estatístico e geoestatístico para averiguar quer a variabilidade espacial, considerando a distância entre o ponto de amostragem e a fonte de emissão, quer a variabilidade sazonal relativamente ao período em que foram realizadas as campanhas de amostragem.

Os resultados obtidos mostram que na primeira campanha de amostragem os valores da concentração dos metais apresentaram valores mais elevados do que na segunda campanha. Estes resultados podem estar diretamente ligados ao facto de a segunda campanha de amostragem ter sido realizada durante um período de chuva intensa com uma elevada humidade dos solos, o que pode ter influenciado os resultados uma vez que o equipamento usado é sensível à humidade. Por outro lado, a central esteve parada durante um mês durante a segunda campanha de amostragem o que pode ter influenciado os resultados indiretamente.

Observou-se também que a dispersão dos metais segue a direção predominante do vento e que a área de amostragem delimitada pelos círculos de 6 e de 20 km, corresponde à área de maior influência em que foram registrados valores mais elevados da concentração.

Palavras-chave: Central termoelétrica a carvão, metais pesados, deposição e contaminação de solos.

Abstract

Atmospheric emissions due fossil fuels combustion, solids or gas, are a source of several type of pollutants and chemical products such as sulfur dioxide, nitrogen oxide and particulate matter. Beside the hazardous effects inherent to particulate matter's size, they have associated several heavy metals such as As, Cr, Cd, Pb, Zn, Ni, etc., that can be transported after their emission into the atmosphere and later on be deposited in soil. Soil contamination due to atmospheric emissions and consequently deposition in soil, may cause negative impacts in the environment and be a public health concern.

This work aims to study the dispersion of heavy metals in soil in the vicinity of a coal-fired power plant that theoretically may have been originated by their stacks emissions. Sines coal-fired power plant was chosen as a case study.

About 20 elements *in situ* were measured in soil during two seasonal sampling campaigns. The sampling area was divided into two circular subareas centered in the stacks of Sines coal-fired power plant and it represents an area of 740 km², approximately. The first sampling area corresponds to a smaller area within a 6 km radius circle, with denser sampling and urban and suburban characteristics. The second one corresponds to a bigger area delimited by the circles with 6 and 20 km radius and it is predominantly a rural area.

The obtained results for concentrations of heavy metals in soil were compared with the legal limits adopted from the Dutch legislation. The intention was to identify the heave metals with concentration above the legal limits. Three heavy metals were selected for a detailed analysis: arsenic, lead and zinc, both for their toxicity and the possibility of being originated by stacks emissions of this coal-power plant. On the other hand, others heavy metals usually associated with coal combustions emissions such as Cr and Cd, weren't detected in a significant amount to be included and used in this analysis.

This analysis consisted in statistical and geostatistical studies to ascertain whether spatial variability, considering the distance between the sampling points and

the emission source location, and seasonal variability regarding the period in which the sampling campaigns were carried out.

The results show that metal's concentration was higher in the second sampling campaign than in the first one. These results may be directly related to the fact the second sampling campaign was carried out under intense rainy conditions and high soil moisture, which may have influenced the results as the equipment used is sensitive to soil's moisture. On the other hand, the coal power plant was not fully working during the second sampling campaign and this may have indirectly influenced the results.

It was also observed that the dispersion of the metals concentration follows the prevail wind direction and that the larger area, delimited by the 6 and 20 km circles, is the area with higher influence where the higher concentration values were registered.

Key words: Coal-fired power plants, heavy metals, deposition and soil contamination.

*Aos meus pais, Manuel Jorge e Alzira Maria, pelo amor e educação que me deram; a
minha namorada, Janete e a minha filha Joyce pelo amor e confiança.*

Agradecimentos

Aproveito a oportunidade para agradecer aos meus pais pela força e dedicação que me proporcionaram ao longo de todo este percurso académico, pelos conselhos e contributos que me serviram de inspiração para a conclusão desta etapa.

À Professora Doutora Maria de Lurdes Proença de Amorim Dinis, orientadora desta dissertação, pelos seus conselhos valiosos e assertados, pela amizade e disponibilidade demonstrada.

Ao Professor Doutor António Manuel Antunes Fiúza, coorientador desta dissertação, por me ter concedido um trabalho de investigação de grande interesse e relevância, pela disponibilidade e amizade demonstrada ao longo deste trabalho de dissertação.

À minha namorada, pela tolerância, carinho e motivação que demonstrou nos momentos mais difíceis e sobretudo, pela forma como ao final do dia conseguia fazer-me sorrir após um dia de trabalho árduo.

Para finalizar, a todos que de certa forma colaboraram e apoiaram-me de forma direta ou indireta, na realização deste trabalho.

Índice

Resumo	III
Abstract.....	V
Agradecimentos.....	IX
Índice	XI
Índice de Figuras	XV
Índice de Tabelas.....	XVII
Abreviaturas.....	XIX
Capítulo 1	1
1.1. Introdução	1
1.2. Objetivos.....	2
1.3. Estrutura da dissertação	3
Capítulo 2	5
2.1. Enquadramento do estudo.....	5
2.1.1. Cinzas de carvão.....	7
2.1.2. Efeitos ambientais	8
2.2. Metais pesados e seus efeitos no solo	10
Capítulo 3	13
3.1. Caracterização de área de estudo	13
3.1.1. Evolução demográfica.....	15
3.1.2. Geologia e geomorfologia da região	16
3.1.3. Condições climáticas.....	17
3.2. Central Termoelétrica de Sines.....	17
Capítulo 4	23
4.1. Metodologias.....	23
4.2. Área de amostragem.....	24

4.3. Processo de Amostragem	27
4.4. Legislação Holandesa.....	30
4.5. Equipamento de medida	31
Capítulo 5	33
5.1. Tratamento dos dados	33
5.2. Enquadramento geoestatística das variáveis	34
5.2.1. Estudo de continuidade espacial	34
5.2.2. Krigagem.....	38
5.3. Análise descritiva das variáveis	39
5.3.1. Análise descritiva da 1ª campanha de amostragem.....	39
5.3.2. Análise descritiva da 2ª campanha de amostragem.....	41
5.3.3. Análise descritiva das duas áreas de amostragem	42
5.3.3.1. Área definida pelo círculo com raio de 6 km	42
5.3.3.2. Área compreendida entre os círculos com raios de 6 a 20 km	45
5.4. Análise de correlação entre campanhas de amostragem.....	47
5.5. Características climáticas relevantes na região em estudo	49
5.6. Análise geoestatística das variáveis	50
5.6.1. Análise variográfica	50
5.6.2. Análise por Krigagem	53
5.6.2.1. Análise da 1ª campanha de amostragem.....	53
5.6.2.2. Análise da 2ª campanha de amostragem.....	56
Capítulo 6	63
6.1. Discussão de resultados	63
6.1.1. Discussão de resultado da análise estatística.....	63
6.1.2. Discussão de resultado da análise geoestatística.....	66
Capítulo 7	69
7.1. Conclusão e perspectiva futuras	69

7.1.1. Conclusão	69
7.1.2. Perspetivas Futuras.....	71
Referências Bibliográficas.....	73
ANEXOS.....	79
Anexo 1	80

Índice de Figuras

Figura 1 - Esquema funcional de uma central termoelétrica a carvão (GPC, 2012).	6
Figura 2 – Distribuição dos tamanhos das partículas em suspensão (Kaiser, 2005).	9
Figura 3 – Fontes antropogénicas de PM, dispersão e transporte (González, 2002).	10
Figura 4 – Localização geográfica da zona industrial de Sines (INE, 2012).	14
Figura 5 - Localização geográfica da central termoelétrica de Sines (EDP, 2010).	18
Figura 6 – Imagem do parque de carvão da central termoelétrica de Sines (EDP, 2009)...	19
Figura 7 – Esquema do funcionamento da central termoelétrica de Sines (EDP, 2010).	20
Figura 8 - Áreas de amostragem, com centro nas chaminés da central termoelétrica de Sines, e os respetivos raios de influências.	24
Figura 9 - Identificação dos pontos de amostragem na área em estudo.	25
Figura 10 - Espectrómetro de fluorescência de raio-X por dispersão de energia.	31
Figura 11 - Funções variograma e covariância.	35
Figura 12 - Variograma teórico típico e suas propriedades (Yamamoto, 2001).	36
Figura 13 – Histograma da concentração de arsénio (a), chumbo (b) e zinco (c), 1ª campanha de amostragem.	40
Figura 14 – Histograma da concentração de arsénio (a), chumbo (b) e zinco (c), 2ª campanha de amostragem.	41
Figura 15 – Histograma da concentração de arsénio (a), chumbo (b) e zinco (c) da 1ª área de amostragem, na 1ª campanha.	43
Figura 16 – Histograma da concentração de arsénio (a), chumbo (b) e zinco (c) da 1ª área de amostragem, na 2ª campanha.	44
Figura 17 – Histograma da concentração de arsénio (a), chumbo (b) e Zinco (c) da 2ª área de amostragem, na 1ª campanha.	45
Figura 18 – Histograma da concentração de arsénio (a), chumbo (b) e zinco (c) da 2ª área de amostragem, na 2ª campanha.	46
Figura 19 – Direção média do vento, setembro e outubro de 2010 (Windfinder, 2012).	49
Figura 20 – Direção média do vento, abril e maio de 2011 (Windfinder, 2012).	50
Figura 21 – Variograma experimental e teórico do arsénio, 1ª campanha.	51
Figura 22 – Variograma experimental e teórico do chumbo, 1ª campanha.	51
Figura 23 – Variograma experimental e teórico do zinco, 1ª campanha.	51

Figura 24 – Variograma experimental e teórico do arsénio, 2ª campanha.	52
Figura 25 – Variograma experimental e teórico do chumbo, 2ª campanha.....	52
Figura 26 – Variograma experimental e teórico do zinco, 2ª campanha.	52
Figura 27 – Dispersão da concentração do arsénio, 1ª campanha de amostragem.....	53
Figura 28 – Dispersão da concentração do chumbo, 1ª campanha de amostragem.	54
Figura 29 – Dispersão da concentração do zinco na 1ª campanha de amostragem.....	55
Figura 30 – Dispersão da concentração do zinco na 1ª campanha (sem ponto anómalo). ..	56
Figura 31 – Dispersão da concentração do arsénio, 2ª campanha de amostragem.....	57
Figura 32 – Dispersão da concentração do chumbo na 2ª campanha de amostragem.....	58
Figura 33 – Dispersão da concentração do chumbo na 2ª campanha (sem ponto anómalo).	59
Figura 34 – Dispersão da concentração do zinco na 2ª campanha de amostragem.....	60
Figura 35 – Dispersão da concentração do zinco na 2ª campanha (sem ponto anómalo). ..	61
Figura 36 - Concentração média $\pm$ erro-padrão dos metais durante a 1ª e 2ª campanha.....	64
Figura 37 - Média $\pm$ erro-padrão dos metais, durante a 1ª e 2ª campanha, na área delimitada pelo círculo com raio de 6 km.	65
Figura 38 - Média $\pm$ erro-padrão dos metais, durante a 1ª e 2ª campanha, na área delimitada pelos círculos de 6 e de 20 km.....	65

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Evolução demográfica do município de Sines (INE, 2012).....	16
Tabela 2 – Caracterização das fontes emissoras de gases poluentes - chaminés da central termoelétrica de Sines (AAC, 2008).....	20
Tabela 3 – Valores médios mensais das emissões de SO ₂ , NO _x e partículas, com origem na FF ₁ e na FF ₂ , e respetivos valores limites de emissão (EDP, 2010).....	21
Tabela 4 – Valores de monitorização pontual das fontes emissoras FF ₁ e FF ₂ durante o ano de 2010 (EDP, 2010).	22
Tabela 5 – Emissões atmosféricas das chaminés da central termoelétrica de Sines, referente ao período de 2007 a 2010 (E-PRTR, 2012).	22
Tabela 6 - Localização dos pontos de amostragem e respetiva distância relativamente às chaminés da central termoelétrica de Sines.....	26
Tabela 7 – Comparação da concentração dos metais com a legislação Holandesa.....	27
Tabela 8 – Concentração de As, Pb e Zn, 1ª e 2ª campanha de amostragem.	29
Tabela 9 – Valores de referência para o solo na legislação Holandesa (Carlon, 2007).	30
Tabela 10 – Análise descritiva da 1ª campanha de amostragem.	40
Tabela 11 – Análise descritiva da 2ª campanha de amostragem.	41
Tabela 12 – Análise descritiva para a concentração de As, Pb e Zn, na área de amostragem delimitada a uma distância menor que 6 km, 1ª campanha de amostragem.....	43
Tabela 13 – Análise descritiva para a concentração de As, Pb e Zn, na área de amostragem delimitada a uma distância menor que 6 km, 2ª campanha de amostragem.....	44
Tabela 14 – Análise descritiva para a concentração de As, Pb e Zn, na área de amostragem delimitada pelos círculos de 6 e 20 km de raio, 1ª campanha de amostragem.....	45
Tabela 15 – Análise descritiva para a concentração de As, Pb e Zn, na área de amostragem delimitada a uma distância entre 6 a 20 km, 2ª campanha de amostragem.....	46
Tabela 16 - Correlação entre a 1ª e 2ª campanha de amostragem.	47
Tabela 17 - Correlação da concentração dos elementos estudados na área delimitada pelo círculo de 6 km entre a primeira e segunda campanha de amostragem.	48
Tabela 18 - Correlação concentração dos elementos estudados na área delimitada pelos círculos de 6 km e 20 km entre a primeira e segunda campanha de amostragem.....	48
Tabela 19 – Parâmetros do variograma esférico, 1ª campanha de amostragem.....	51

Tabela 20 – Parâmetros do variograma esférico, 2ª campanha de amostragem.....	52
---	----

Abreviaturas

AAC - Agri-pro Ambiente, Consultores S.A

AAP - American Academy of Pediatrics

AGP - aicep Global Parques

AIE - Agência Internacional de Energia

CCDR - Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional

CERENA - Centro de Recursos Naturais e Ambiente

CMS – Câmara Municipal de Sines

EDP – Gestão da Produção de Energia, S.A

E-PRTR – The European Pollutant Release and Transfer Register

FF – Fonte fixa

GISA – Gestão Integrada de Saúde e Ambiente

GMS - Groundwater Modeling Software

GPC - Georgia Power Company

IEA – International Energy Agency

INE - Instituto Nacional de Estatística

IST - Instituto Superior Técnico

PDM - Plano Diretor Municipal

PM - Matéria particulada

SPSS - Statistical Package for the Social Sciences

UTM - Sistema Universal Transverso de Mercator

VLE - Valores limite de emissão

WHO - World Health Organization

Capítulo 1

1.1. Introdução

Com o aumento da população e o rápido crescimento de novas tecnologias, o mundo atual necessita cada vez mais de grandes quantidades de energia para satisfazer diversas necessidades básicas. Deste modo, o crescente aumento da necessidade energética tem gerado inúmeras preocupações e discussões por diversos especialistas na área ambiental e entre outras, sobretudo no que respeita aos principais tipos de fontes geradoras de energia, como o carvão e petróleo.

O consumo energético a nível mundial cresce anualmente a uma taxa de aproximadamente 1.6 %, o que poderá aumentar nos próximos anos se se mantiverem as tendências atuais de produção (Serra, 2010).

As centrais termoelétricas têm um papel de destaque na produção de energia elétrica, pois, têm como base a utilização de combustíveis fósseis como principal combustível. Atualmente, a utilização desses combustíveis atinge cerca de três quartos do consumo energético mundial (Ramage, 2003).

Nas últimas décadas, têm surgido algumas discussões sobre os possíveis impactos decorrentes da utilização destes combustíveis, em particular, o carvão nas centrais termoelétricas. As centrais termoelétricas a carvão podem gerar níveis de radiação mais elevados do que as centrais nucleares, pelo facto de existir na composição do carvão um elevado conteúdo de urânio e tório (Gabbard, 1993).

Além dos níveis de radiação, a combustão do carvão produz cinzas que podem conter grande quantidade de metais, nomeadamente: cádmio (Cd), zinco (Zn), cobre (Cu), níquel (Ni), arsénio (As), chumbo (Pb), mercúrio (Hg), crómio (Cr) e selénio (Se), que por sua vez e através dos sistemas de filtração, podem ser libertados pelas chaminés na atmosfera e causarem danos no meio ambiente. Em alguns países, a contaminação por metais com origem na combustão do carvão atingiram níveis que podem ser preocupantes (Van Gestel, 2008). Embora a existência de novas soluções tecnológicas permitam uma melhor filtração e captação de metais nas chaminés, é impossível garantir uma produção energética nas centrais termelétricas sem emissões atmosféricas.

A contaminação do solo por metais pesados pode persistir durante longos períodos de tempo, dependendo do tipo de metais e das características físicas e químicas dos solos, causando um efeito acumulativo e de difícil reabilitação (Chander *et al*, 2001). Contudo, os metais pesados presentes no solo podem ter origem em alguns tipos de rochas através do processo geológico bem como em outras fontes antropogénicas (El-Kenawy *et al.*, 1997).

O comportamento físico-químico dos metais pesados pode comprometer os ecossistemas, podendo influenciar a diversidade de espécies e em alguns casos, tornarem-se parte integrante da cadeia alimentar, causando problemas ambientais e afetarem a saúde humana.

1.2. Objetivos

Este trabalho teve como objetivo estudar a dispersão dos metais pesados no solo na zona envolvente de uma central termoelétrica e que teoricamente podem ter tido origem nas emissões das chaminés desta central.

Neste sentido, foram realizadas duas campanhas de amostragem, a primeira no final do verão (meados de Setembro a meados de Outubro de 2010) e a segunda na primavera (Abril de 2011), com a finalidade de determinar a concentração dos metais pesados no solo dentro da área de amostragem definida, com recurso à espectrometria de fluorescência de dispersão de energia por emissão de raios-X.

Os dados obtidos foram recolhidos a partir de diferentes pontos de amostragem devidamente identificados e referenciados pelo sistema de coordenadas. Posteriormente, esses dados foram tratados e analisados utilizando técnicas estatísticas e geoestatísticas a fim de se analisar quer a variabilidade espacial quer a variabilidade sazonal da concentração dos elementos analisados.

1.3. Estrutura da dissertação

Esta dissertação encontra-se dividida em 7 capítulos:

No Capítulo 1 procurou-se fazer uma pequena abordagem dos principais aspetos relacionados com o comportamento dos metais pesados no solo e preocupações ambientais relacionadas com o funcionamento das centrais termoelétricas a carvão. Também se definiu os objetivos gerais da dissertação e a sua estrutura.

O Capítulo 2 teve como principal objetivo a realização de um enquadramento teórico sobre o funcionamento das centrais termoelétricas a carvão, uma breve abordagem sobre os aspetos relacionados com a dispersão das partículas em suspensão resultantes das suas emissões atmosféricas e a consequente deposição dessas partículas no solo com o respetivo contributo para contaminação do solo em metais pesados.

No Capítulo 3 fez-se uma pequena abordagem da central termoelétrica de Sines e caracterizou-se a área de estudo envolvente relativamente aos aspetos relacionados com as características do terreno e as condições climáticas, entre outros, com relevância na interpretação dos resultados.

No Capítulo 4 pretendeu-se apresentar as metodologias utilizadas no decorrer do trabalho para obtenção das concentrações dos metais no solo e a localização dos pontos de amostragem. No final do capítulo fez-se também uma abordagem do tipo de equipamento usado e da legislação adotada neste trabalho, a legislação Holandesa.

Neste Capítulo 5 pretendeu-se fazer um estudo estatístico e geoestatístico dos metais considerados relevantes, com a finalidade de analisar a variabilidade espacial e

sazonal da concentração desses elementos na zona envolvente à central termoelétrica de Sines.

O Capítulo 6 dedicou-se à discussão e interpretação dos resultados obtidos no estudo estatístico e geoestatístico do capítulo anterior, bem como a análise da variabilidade espacial e sazonal da concentração dos metais pesados em estudo.

No Capítulo 7 apresentam-se as conclusões dos resultados obtidos e algumas perspectivas futuras em função desses resultados.

Capítulo 2

2.1. Enquadramento do estudo

No final do século XIX foi construída a primeira central energética do mundo (Gugerli, 1996). No entanto, só no início do século XX é que as centrais energéticas começaram a aumentar de dimensão e com isso, adquiriram capacidade para produzir grandes quantidades de energia (Elliott *et al*, 1997).

Hoje em dia, muitas centrais elétricas utilizam energia térmica da queima de combustíveis fósseis, como carvão mineral, gás natural ou petróleo para transformar o calor em eletricidade (Kitto *et al*. 2005).

As centrais que utilizam combustíveis fósseis e nuclear são denominadas centrais termoelétricas e em muitos países representam a maior parte da produção energética utilizada tendo por isso elevada importância económica. No entanto, a sua produção depende fortemente das reservas naturais destas matérias-primas existentes no mundo. Sendo o carvão o mais abundante dos combustíveis fósseis torna-se, portando, mais barato que os outros combustíveis. No entanto, o seu uso levanta algumas questões ambientais, uma vez que quando queimado liberta diversos poluentes na atmosfera. Além dos gases, existem poeiras na fase sólida em suspensão na atmosfera e que podem conter elementos radioativos bem como alguns metais pesados como o Cádmio (Cd), Zinco (Zn), Cobre (Cu), Níquel (Ni), Arsénio (As), Chumbo (Pb), Mercúrio (Hg), Crómio (Cr), Selénio (Se), etc., em suspensão na atmosfera, sofrer transporte e posteriormente serem depositadas no solo. A quantidade desses materiais gerados nas centrais termoelétricas depende muito do

seu processo produtivo e principalmente do tipo de carvão utilizado na combustão. No entanto, a maioria das centrais termoelétricas a carvão dispõem hoje em dia de tecnologia de filtração e captação desses poluentes diminuindo os seus impactos. Por outro lado, a construção de chaminés muito altas evitam a acumulação da poluição na camada mais baixa da atmosfera promovendo também a dispersão dos poluentes por uma área maior reduzindo o seu impacto direto (Schobert, 2002).

Na figura 1 encontra-se representado um esquema simplificado do funcionamento de uma central termoelétrica a carvão.

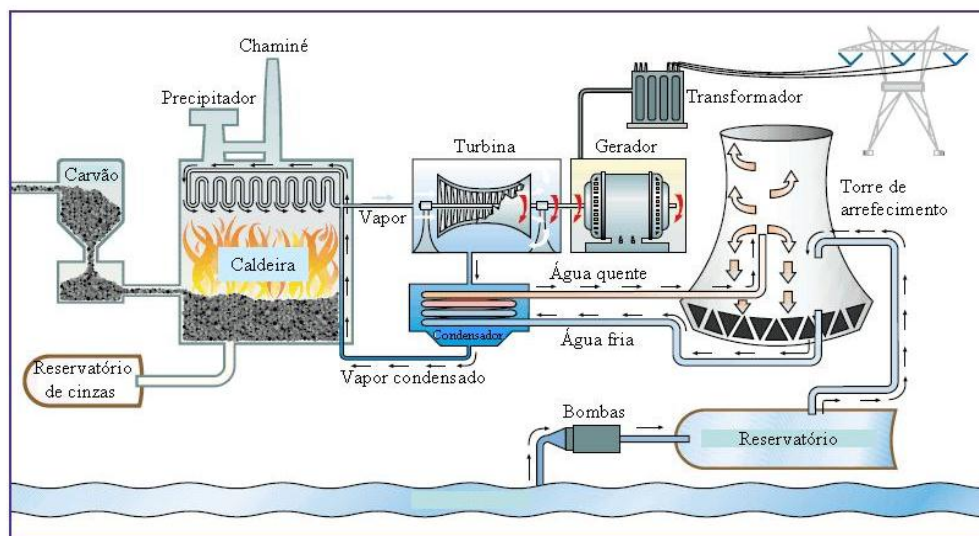


Figura 1 - Esquema funcional de uma central termoelétrica a carvão (GPC, 2012).

A produção de energia através das centrais termoelétricas a carvão é constituída primeiramente pela combustão do carvão, que transforma a água de estado líquido a gasoso. Este vapor de água superaquecido circula através de uma rede até às turbinas. As turbinas acionam o gerador que transforma a energia mecânica em energia elétrica. A energia gerada é transportada para um sistema de distribuição onde é levada até à população pelas linhas de alta tensão. O vapor que sai da turbina é conduzido ao condensador transformando o vapor em líquido e seguida é levado até à torre de arrefecimento. A água arrefecida, juntamente com a água que é adicionada na torre de arrefecimento, é transportada de novo ao condensador que por sua vez converte a água fria em vapor. O vapor condensado é conduzido a caldeira dando início a um novo ciclo.

2.1.1. Cinzas de carvão

Antes do processo propriamente dito de combustão, o carvão passa primeiramente por um pré-tratamento de pulverização. Este processo é complexo e de custo elevado, mas sem isso, haveria uma maior quantidade de óxidos de enxofre, óxidos de nitrogénio e partículas em suspensão (Nascimento e Lora, 2004). Por outro lado, o processo inclui um sistema de depuração dos gases libertados.

A queima de carvão produz resíduos sólidos inorgânicos (cinzas de carvão). A sua composição física e química depende do seu processo natural de formação (Adriano *et al.*, 1980). As cinzas do carvão podem conter diversos elementos metálicos em partículas de menor dimensão (Ferret, 2004). No entanto, essas cinzas podem conter também elementos radioativos como o urânio e o tório, bem como os elementos das suas séries decaimento radioativo, tais como rádio, radão, polónio, bismuto e chumbo, além de potássio 40 (Dinis, *et al.*, 2011). Estes elementos podem ser libertados com as cinzas no meio ambiente através das chaminés.

A combustão do carvão produz dois tipos de cinzas: i) cinzas pesadas ou de fundo, que não são levadas pelos gases e permanecem no fundo dos queimadores, sendo depois removidas, utilizando um equipamento hidráulico próprio para o efeito; ii) cinzas leves ou volantes, que são arrastadas pelo fluxo de gases ficam retidas nos filtros das chaminés. Devido ao seu tamanho, as cinzas volantes podem ser libertadas para a atmosfera através dos filtros sendo dispersas no meio envolvente por ação do vento.

As cinzas volantes são aquelas produzidas em maior quantidade durante o processo de combustão e possuem uma granulometria que varia entre 0,01 e 100 μm (Ferret, 2004). No entanto, existem ainda resíduos sólidos de maior dimensão que ficam no fundo dos queimadores e de filtros, denominados de escórias, onde devido ao seu peso não são arrastados por meio hidráulico (Rohde *et al.*, 2006).

As cinzas de carvão que ficam retidas no filtro e as que se depositam no fundo dos queimadores são em geral tratadas antes de serem depositadas num local próprio para o efeito (aterro) diminuindo o seu impacto direto no ambiente. No entanto, estas cinzas podem também ser consideradas como um recurso amplamente utilizado e explorado (Wang e Wu, 2006). As suas aplicações mais importantes são: i) a estabilização de

resíduos tóxicos produzidos por outras industriais; ii) e a sua utilização nas indústrias de materiais de construção sendo muitas vezes usadas como aditivos para pavimentos de estradas.

2.1.2. Efeitos ambientais

Os impactos ambientais provocados pelas centrais termoelétricas a carvão, segundo a Agência Internacional de Energia (IEA – International Energy Agency), poderão aumentar nos próximos anos devido a atual demanda mundial energética que deverá subir 60% até 2030. Estima-se que os combustíveis fósseis poderão representar cerca de 85% da produção energética no mundo até 2030 (IEA, 2008).

Para quantificar os aspetos ambientais relacionados com a combustão do carvão nas centrais termoelétricas deve ter-se em conta não só a libertação de gases e poeiras produzidos no processo de combustão mas também todos os processos desde a produção do carvão até a sua utilização na central, ou seja, é necessário englobar todos os impactos relacionados com a mineração, processamento e transporte do carvão. Por esta razão, muitos países procuram encontrar outras alternativas de produção elétrica capazes de proporcionar grandes quantidades de energia sem perturbar os ecossistemas (Marcuzza e Fonseca, 2004).

A queima do carvão nas centrais termoelétricas produz um volume apreciável de partículas muito finas. Essas partículas absorvem o dióxido de enxofre (SO₂) do ar; com a humidade formam partículas ácidas ficando a sua maioria retidas nos filtros destas centrais, sendo posteriormente tratadas como resíduos. No entanto, uma pequena parte é libertada na atmosfera através da chaminé e, dependendo da sua dimensão, podem ser transportadas para regiões distantes das fontes primárias de emissão pelo facto de terem um tempo de residência relativamente elevado na atmosfera (WHO, 2005). Esta dispersão terá como consequência uma menor concentração por unidade de área já que a mesma quantidade de poluente encontrar-se-á disperso por uma área muito maior.

As partículas libertadas contêm diversos elementos químicos sob a forma de matéria particulada (PM). A PM é uma mistura de partículas sólidas e líquidas em suspensão no ar contendo vários componentes como compostos orgânicos, metais e iões hidrossolúveis (Ciencewicky e Jaspers, 2007).

A classificação destas partículas é feita de acordo com o seu tamanho, ou seja, de acordo com o diâmetro aerodinâmico sendo divididas em três categorias (Ciencewicki e Jaspers, 2007):

- **Partículas ultrafinas**, com diâmetro aerodinâmico menor $0,1 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{0,1}$);
- **Partículas finas**, com um diâmetro aerodinâmico igual ou inferior a $2,5 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2,5}$);
- **Partículas grosseiras**, com um diâmetro aerodinâmico no intervalo $2,5\text{-}10 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2,5-10}$).

As partículas grosseiras ($\text{PM}_{2,5-10}$) são formadas pela separação mecânica de partículas sólidas maiores. Estas podem ser transportadas pelo vento e são também provenientes de atividades agrícolas, mineiras e/ou da construção civil, podendo conter alumínio, cloro, ferro silício, sódio e titânio. Esporos, pólen e materiais biológicos também se encontram nesta faixa (Figura 2) (Braga *et al.*, 2003). No entanto, as partículas finas ($\text{PM}_{2,5}$) e ultrafinas ($\text{PM}_{0,1}$) são geradas predominantemente a partir da combustão de combustíveis fósseis, como é o caso das centrais termoelétricas e/ou de outras atividades industriais (AAP, 2004).

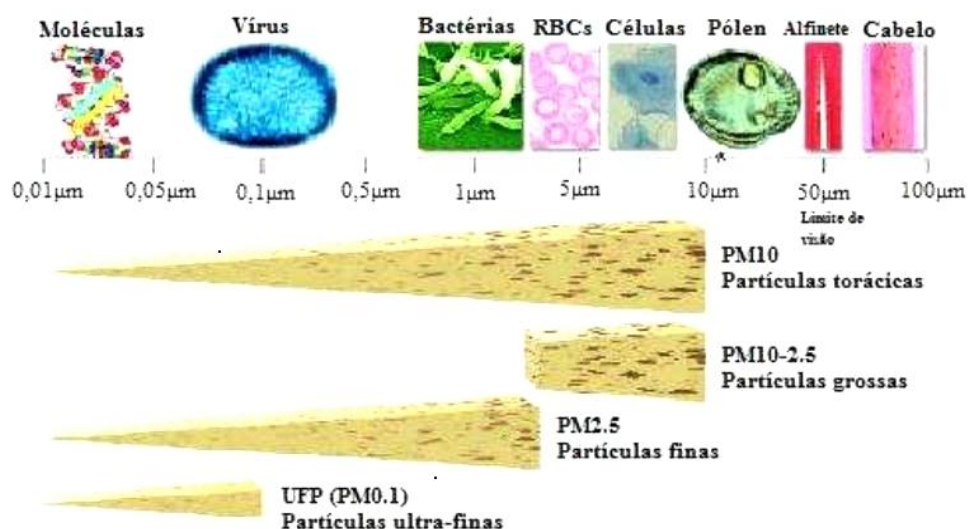


Figura 2 – Distribuição dos tamanhos das partículas em suspensão (Kaiser, 2005).

Na figura 3, apresenta-se um esquema que ilustra a emissão, dispersão e transporte da PM na atmosfera, com origem em diversas fontes emissão e locais onde posteriormente

podem ser depositadas, em função do seu tamanho. As partículas mais grosseiras serão removidas da atmosfera por sedimentação próximo do local de emissão enquanto que as partículas mais finas podem ser transportadas até regiões mais longínquas.

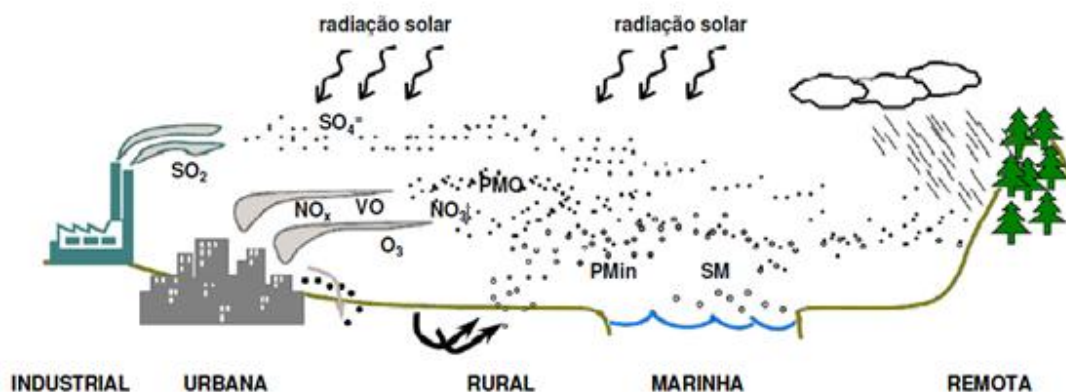


Figura 3 – Fontes antropogênicas de PM, dispersão e transporte (González, 2002).

2.2. Metais pesados e seus efeitos no solo

Os elementos presentes nas cinzas produzidos nas chaminés das centrais termoelétricas a carvão podem conter grandes quantidades de metais pesados. Esses metais dispersos no meio ambiente têm sido alvo de diversos estudos de investigação uma vez que podem causar perigo para a saúde humana e para outros seres vivos, quando presentes em elevadas concentrações no ar, no solo e na água. No entanto, as concentrações desses metais no ambiente podem ter origem em outras fontes naturais, através de processos geológicos e antrópicos, diferentes dos processos com origem na queima do carvão.

Quando os metais pesados estão presentes no ar, solo e água, podem entrar na cadeia alimentar e provocar alterações nos organismos. Caso a dose ultrapasse o limite mínimo recomendado podem originar problemas de toxicidade levando à morte em casos mais extremos (Friberg *et al.*, 1997). Muitos destes metais pesados são ainda persistentes no solo, causando um efeito mais duradouro devido a sua capacidade de adsorção nas fases sólidas (Alloway, *et al.*, 1993). Esta capacidade de adsorção é tanto maior quanto menor for o diâmetro da partícula e a quantidade de matéria orgânica presente no solo. Desta forma, os metais apresentam toxicidade reduzida devido à diminuição da sua biodisponibilidade, reduzindo assim o seu impacto ambiental (Alloway, 1990).

Alguns metais tais como o ferro (Fe), magnésio (Mn), zinco (Zn), boro (B), cobre (Cu), molibdênio (Mo) e cloro (Cl) podem ser considerados como micronutrientes uma vez que desempenham funções importantes no metabolismo das plantas quando presentes em concentrações moderadas nos solos (McBride, 1994). O déficit desses micronutrientes nas plantas ocorre geralmente quando os solos contêm concentrações extremamente baixas desses elementos. No entanto, muitos metais incluindo os que desempenham funções de micronutrientes, podem atingir uma determinada concentração no solo sendo considerados tóxicos para as plantas e microrganismos. Alguns metais como o mercúrio (Hg), chumbo (Pb) e cádmio (Cd) são particularmente tóxicos para os animais, enquanto que o cobre (Cu), níquel (Ni) e cobalto (Co) destacam-se como mais tóxicos para plantas (McBride, 1994).

Existe uma lista extensa de metais considerados prioritários com um potencial perigo para a saúde humana atualmente constituída pelos seguintes elementos: arsénio (As), berílio (Be), antimónio (Sb), cádmio (Cd), crómio (Cr), cobre (Cu), chumbo (Pb), mercúrio (Hg), níquel (Ni), selénio (Se), prata (Ag), titânio (Ti) e zinco (Zn) (McBride, 1994).

Além dos efeitos tóxicos diretos no homem, animais e plantas, os metais pesados podem afetar a quantidade e qualidade das comunidades microbianas nos solos, uma vez que exercem uma pressão seletiva na mesma. Vários estudos demonstraram que os microrganismos são mais tolerantes em solos que apresentam menor concentração de metais quando comparados com solos com maior concentração (Ellis *et al.*, 2003).

Capítulo 3

3.1. Caracterização de área de estudo

A zona industrial e logística de Sines faz parte de uma vasta plataforma industrial com uma capacidade territorial superior a 2000 hectares para a instalação de empresas. Está localizada no distrito de Setúbal, no litoral sudoeste de Portugal, e é hoje em dia um dos maiores polos industriais e portuários do país.

Sines sempre foi considerada uma zona de grande potencial económico, devido à sua proximidade com o mar, onde a agricultura e pesca eram a principal fonte de subsistência da região. No entanto, a partir do ano de 1914, a região de Sines ficou marcada pela restauração do município, cuja principal atividade económica passou a ser a indústria de cortiça, a pesca, a agricultura e o turismo, até ao final da década de 60.

No começo de 1970, Sines começou a ganhar uma certa importância económica e estratégica para o país, com a implementação de um grande complexo industrial-portuário. Contudo, graças à revolução de 1974, o concelho ficou marcado com a dinamização económica. Em consequência, a população expandia permitindo cada vez mais a diversificação industrial e comercial da região.

Atualmente, Sines tem uma área de 202,7 km² e cerca de 14 238 habitantes, o que corresponde a uma densidade populacional de 71,56 habitantes/km², segundo o Instituto Nacional de Estatística (INE, 2011). O município é limitado a norte e a leste pelo

município de Santiago do Cacém, a sul por Odemira e a oeste pelo litoral do Oceano Atlântico (Figura 4).



Figura 4 – Localização geográfica da zona industrial de Sines (INE, 2012).

A zona industrial e logística de Sines é administrada pela aicep Global Parques correspondendo a uma área com mais de 2000 hectares vocacionada para atividades industriais, logísticas e de serviços. É considerada uma das maiores áreas para as unidades industriais e logísticas da Península Ibérica (AGP, 2010) e integra diversas unidades industriais localizadas próximas das áreas populacionais das quais se destacam as seguintes empresas (CMS, 2001):

- Repsol YPF – Petroquímica;
- Carbogal - Negro de Fumo;
- C.L.C. - Logística de Combustíveis;
- Central Termoelétrica de Sines;
- Euroresinas - Formaldeídos e Resina;
- Ibero - Betão Pronto;
- Metalsines – Metalomecânica;
- SCIAL (Grupo Cimpor) – Cimento;
- SHELL - Blending de Gasolinas;
- Petrogal – Refinaria;
- Recipneu - Reciclagem de Pneus;
- Artlant – Petroquímica.

Destas unidades industriais, as que apresentam um maior potencial para a emissão de poluentes atmosféricos são as empresas ligadas ao sector petrolífero e a central termoelétrica de Sines, localizada a alguns quilómetros a sul.

Para além dessas unidades industriais, a agricultura da região ainda apresenta alguma relevância, sendo responsável atualmente por uma ocupação territorial de 33,1 % em toda a extensão da região. A agropecuária representa também alguma percentagem. As restantes áreas são ocupadas pela cobertura florestal (AGP, 2010).

Segundo o relatório do Centro de Recursos Naturais e Ambiente (CERENA, 2008) para a revisão do Plano Diretor Municipal (PDM) de Sines, é difícil avaliar a contribuição individual de cada uma das fontes previamente enunciadas, no que respeita à emissão de poluentes, devido à semelhança do tipo de poluentes emitidos por estas indústrias. No entanto, estas indústrias controlam a quantidade e qualidade dos seus efluentes gasosos através de sistemas de monitorização contínua instalados nas chaminés. A análise dos dados registados por estes sistemas permite conhecer a natureza das emissões que condicionam a qualidade do ar, ao contrário de outras unidades industriais de menor dimensão, onde a monitorização dos resíduos gasosos está sujeita a um menor controlo ou até mesmo sem nenhum controlo.

Alguns estudos de monitorização realizados pela Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional (CCDR) do Alentejo e pelo Instituto Superior Técnico (IST) concluíram que, para além destas fontes localizadas de poluição, existem outras fontes difusas resultantes dos aglomerados populacionais e das principais vias rodoviárias. Estas entidades monitorizam diariamente parâmetros como a concentração diária de partículas em suspensão na atmosfera. Desta forma, os solos da região podem conter alguns resíduos provenientes de todas estas fontes de contaminação, sejam elas localizadas ou difusas. No que respeita à descontaminação de solos, Portugal não tem legislação nacional específica e, na ausência desta, serão aplicadas as diretivas Europeias.

3.1.1. Evolução demográfica

Nos últimos anos e em consequência da expansão industrial, o concelho de Sines teve um crescimento populacional superior às outras zonas da região, tendo registado uma variação positiva da população na ordem de 10%, segundo o Censos de 1991 a 2001 (INE,

2001). Mesmo com a atual conjuntura da crise económica, o concelho continua a ter uma dinâmica demográfica crescente da população. Na tabela seguinte (Tabela 1) apresenta-se a evolução demográfica do município de Sines verificada nos últimos anos.

Tabela 1 - Evolução demográfica do município de Sines (INE, 2012).

Evolução demográfica do município de Sines		
Ano	População	± %
1960	7666	-
1981	12075	36,70
1991	12347	2,30
2001	13577	10,00
2004	13613	0,30
2011	14260	4,80

À medida que o concelho foi progredindo em termos populacionais, simultaneamente, foram surgindo associações ambientalistas bem como inúmeras manifestações junto da população local, devido à existência de grandes instalações industriais, sobretudo as do ramo petrolífero e energético (GISA, 2011). Este complexo industrial de elevada dimensão tem sido alvo de estudo de alguns projetos de investigação com várias vertentes ambientais e de saúde pública, como é o caso do projeto GISA – Gestão Integrada de Saúde e Ambiente.

3.1.2. Geologia e geomorfologia da região

A geologia da região é caracterizada essencialmente pela formação de rochas metamórficas (xisto) estando sujeita a diversos estados de alteração. A área em geral encontra-se coberta por materiais arenosos e seixos (AAC, 2004).

Na região do concelho destacam-se três conjuntos geológicos diferentes que podem ser caracterizados da seguinte forma (CMS, 2007):

- A **orla oriental** (Serra), apresentam afloramentos paleozóicos do carbónio marinho ou do complexo vulcânico-silicioso da região do Cercal.
- O **maciço eruptivo de Sines**, os afloramentos mesozóicos bem como a orla termometamórfica que o acompanha expandem-se, do ocidente para o oriente,

mais concretamente na região do cabo de Sines até praticamente ao limite do conselho.

- A **planície litoral** constituída pela plataforma cenozóica, onde ocorre a formação dos depósitos flúvio-marinhos com predominância para a formação sedimentos areno-silto-argilosos.

No que respeita à geomorfologia da região, o concelho dispõe de três unidades distintas: i) a planície litoral, ii) o relevo residual do maciço de Sines e iii) a escarpa oriental. A unidade mais representativa, em termos de dimensão, é a planície litoral com uma largura variável entre 3 e 12 km (CMS, 2007).

3.1.3. Condições climáticas

A região onde se encontra localizada a central termoelétrica de Sines apresenta um clima mediterrânico com influência atlântica. O clima mediterrânico é caracterizado por verões quentes e secos e invernos frios e chuvosos, no entanto, devido à sua influência atlântica o clima nesta região é amenizado. No que respeita ao regime pluviométrico, este também é amenizado devido à elevada humidade relativa do ar ao longo de todo o ano o que origina com frequência nevoeiros e neblinas matinais provocados pelos ventos vindos do atlântico. No entanto, tal como ocorre na maioria do território nacional, a precipitação nesta zona é irregular, ocorrendo cerca de 70% do valor anual no período entre Outubro e Fevereiro, com uma precipitação média anual entre os 600 mm e os 700 mm (AGP 2010).

3.2. Central Termoelétrica de Sines

A central termoelétrica de Sines está localizada no Município de Sines, sensivelmente a cerca de 8 km a sudeste do porto de Sines na costa alentejana, onde é descarregado o carvão que alimenta a central.

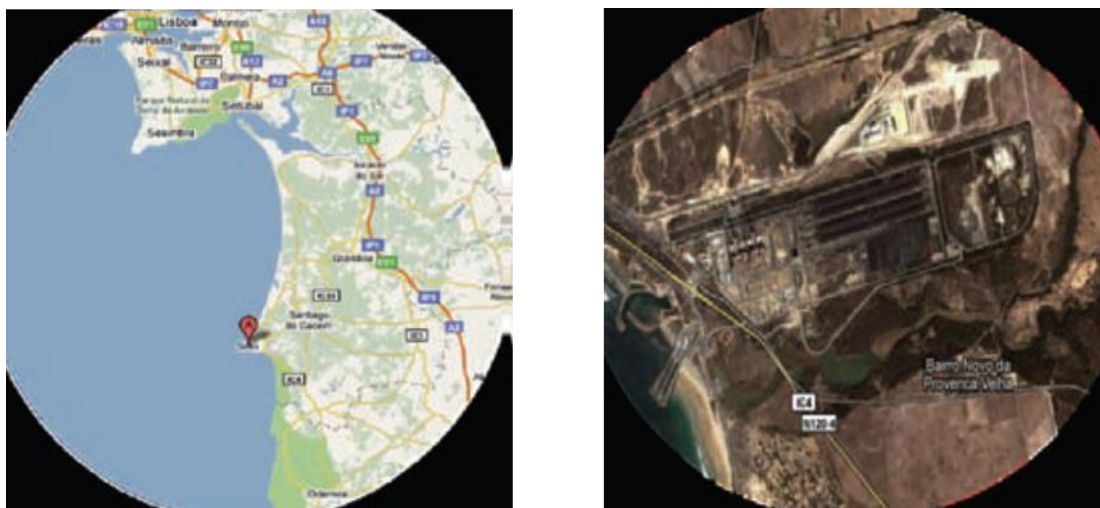


Figura 5 - Localização geográfica da central termoelétrica de Sines (EDP, 2010).

A central é constituída por quatro grupos de geradores idênticos possuindo uma autonomia independente capaz de contribuir com uma potência elétrica unitária de 314 MW. A central foi construída no início de 1979 e teve a sua conclusão em meados de 1989. No entanto, o seu primeiro grupo gerador entrou em funcionamento em 1985 e os restantes em 1986, 1987 e 1989. A decisão em construir a central teve por base a estratégia da EDP em diversificar a fonte primária energética do país devido à crise petrolífera existente entre 1973 e 1979, que provocou um aumento considerável dos preços do petróleo e dos seus derivados (EDP, 2009).

Cada um dos grupos de geradores que compõe a central inclui um sistema de vapor de circulação natural (GGV), um grupo turboalternador (GTA) e um transformador principal (EDP, 2010).

O fornecimento do carvão que abastece a central provem da África do Sul, EUA, etc., o transporte é efetuado por via marítima e a descarga dá-se no porto de Sines até ao parque de carvão da EDP que tem uma capacidade de armazenamento de 1,5 milhões de toneladas. O transporte até ao parque de carvão (Figura 6) é realizado por meio de telas transportadoras e de torres de transferência.

No parque de carvão são formadas quatro pilhas ativas de 150 000 toneladas cada e uma pilha passiva de 700 000 toneladas.



Figura 6 – Imagem do parque de carvão da central termoelétrica de Sines (EDP, 2009).

A capacidade total de carvão no parque da central termoelétrica de Sines concede à central uma autonomia de funcionamento em plena atividade de cerca de cinco meses (EDP, 2009).

Através de máquinas de retoma e de um conjunto de telas transportadoras, o carvão é levado para os silos metálicos que encontram situados junto ao gerador de vapor. Uma vez nos silos, o carvão é descarregado a um alimentador, que alimenta o moinho onde é efetuada a moagem. De seguida, o carvão já pulverizado é transportado a uma caldeira onde é queimado garantindo uma combustão completa na câmara de combustão (EDP, 2010).

Os gases e alguns resíduos sólidos resultantes deste processo são dessulfurados para reduzir o teor de dióxido de enxofre (SO_2) sendo libertados na atmosfera através de duas chaminés com 225 m de altura. A altura elevada das chaminés garante, de certa forma, a dispersão atmosférica de partículas (Barbosa, 2010).

A figura 7 representa o esquema simplificado do funcionamento da central termoelétrica de Sines.

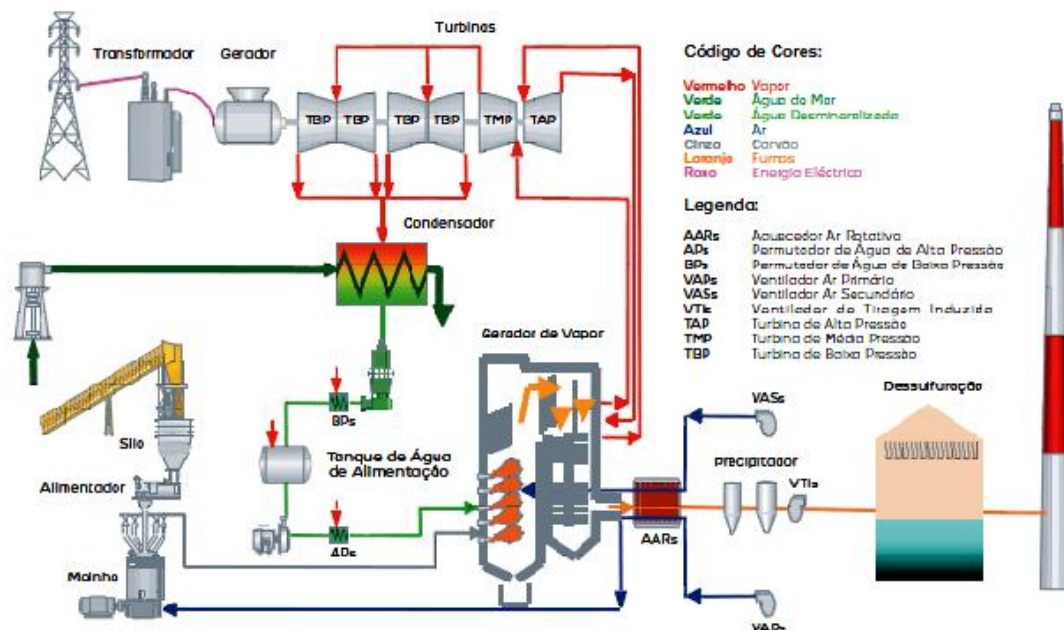


Figura 7 – Esquema do funcionamento da central termoeletrica de Sines (EDP, 2010).

Na tabela 2 são descritas as principais características dos efluentes libertados pelas duas chaminés da central, sendo que a altura das chaminés é representada por “H”, o diâmetro por “D”, a velocidade de saída dos gases por “V”, a temperatura dos gases “T” e finalmente a taxa de emissão de partículas totais em suspensão é representada por “Tx” (AAC, 2008).

Tabela 2 – Caracterização das fontes emissoras de gases poluentes - chaminés da central termoeletrica de Sines (AAC, 2008).

Fonte de emissão	Condições de emissão				
	H (m)	D (m)	V (m/s)	T (°C)	Tx (kg/h)
1ª Chaminé	225	6,79	26	156	115
2ª Chaminé	225	6,79	26	156	115

A produção energética total da central termoeletrica de Sines no ano 2009 foi de 9 516 GWh. No entanto, no ano de 2010 a produção foi de apenas 5322 GWh.

A central termoeletrica de Sines dispõe de um sistema de monitorização interna, em contínuo, que controla as emissões atmosféricas para o meio ambiente. Atualmente o sistema é composto por 5 postos de vigilância que faz todo o controlo dos poluentes gerados, incluindo os metais pesados e partículas sólidas em suspensão. Existem ainda

despoeiradores eletrônicos de elevado rendimento nas chaminés da central contribuindo para a redução das emissões de poeiras geradas (EDP, 2010).

Existem 9 fontes fixas (FF) de emissões atmosféricas na central, tendo maior destaque duas fontes principais, FF₁ e FF₂, que correspondem a quatro instalações de combustão e que, por sua vez, alimentam os geradores a vapor existentes na central. No entanto, os principais gases e partículas resultantes na queima do carvão são submetidos a uma monitorização em contínuo (EDP, 2010).

Na tabela 3 são apresentados os valores médios mensais das emissões de SO₂, NO_x e partículas com origem na FF₁ e na FF₂ durante o ano de 2010, bem como os respetivos valores limites de emissão (VLE).

Tabela 3 – Valores médios mensais das emissões de SO₂, NO_x e partículas, com origem na FF₁ e na FF₂, e respetivos valores limites de emissão (EDP, 2010).

Ano 2010	Emissões de SO ₂ (mg/Nm ³)		Emissões de NO _x (mg/Nm ³)		Emissões de partículas (mg/Nm ³)	
	VLE = 200		VLE = 500		VLE = 20	
	FF ₁	FF ₂	FF ₁	FF ₂	FF ₁	FF ₂
Janeiro	115,0	121,2	397,0	390,8	5,0	1,8
Fevereiro	116,0	145,8	389,0	406,5	4,0	7,4
Março	175,0	133,9	436,0	408,0	3,0	3,0
Abril	144,7	150,8	399,3	388,9	6,4	2,3
Maio	187,8	132,4	396,2	397,3	15,1	4,6
Junho	105,0	99,1	397,3	395,0	2,3	1,9
Julho	91,6	93,7	387,2	342,9	3,3	1,9
Agosto	108,9	110,0	374,7	358,2	2,9	3,3
Setembro	104,8	110,1	388,7	383,5	3,3	1,8
Outubro	115,6	104,7	299,9	373,2	16,3	2,2
Novembro	119,4	124,6	260,4	394,8	16,1	3,7
Dezembro	110,1	116,5	296,0	396,5	9,7	3,5

Verifica-se que os VLE não foram excedidos em nenhuma situação. Para além de se efetuar a monitorização em contínuo dos gases e partículas gerados nas principais fontes fixas, a central termoelétrica de Sines dispõe também de um sistema de monitorização pontual. Os valores da concentração de alguns compostos encontram-se representados na tabela seguinte (Tabela 4).

Tabela 4 – Valores de monitorização pontual das fontes emissoras FF₁ e FF₂ durante o ano de 2010 (EDP, 2010).

Emissão	VLE (mg/Nm ³)	FF ₁		FF ₂	
		1º Ensaio	2º Ensaio	1º Ensaio	2º Ensaio
Monóxido de Carbono (CO)	1000,00	11,40	28,00	49,00	14,00
Compostos Orgânicos Voláteis (COV)	50,00	0,00	0,00	0,00	1,10
Compostos inorgânicos Fluorados (F-)	5,00	1,10	0,60	1,90	0,70
Compostos inorgânicos Clorados (Cl-)	30,00	0,80	0,40	0,70	0,60
Metais pesados totais	8,00	0,05	0,02	0,02	0,02

Na base de dados Europeia E-PRTR (European Pollutant Release and Transfer Register) encontram-se registados os valores correspondentes às emissões atmosféricas das chaminés da central, metais pesados e partículas libertadas, referentes ao período de 2007 a 2010. Estes valores encontram-se representados na tabela seguinte (Tabela 5).

Tabela 5 – Emissões atmosféricas das chaminés da central termoelétrica de Sines, referente ao período de 2007 a 2010 (E-PRTR, 2012).

Metais pesados e Particulada	Total (2007) kg	Total (2008) Kg	Total (2009) kg	Total (2010) kg
Arsénio e compostos (As)	40	31	33	-
Cádmio e compostos (Cd)	-	-	-	63,8
Crómio e compostos (Cr)	127	-	-	-
Mercurio e compostos (Hg)	107	209	95	54,7
Níquel e compostos (Ni)	1116	1203	947	254
Zinco e compostos (Zn)	341	586	561	1040
Partículas (PM ₁₀)	664600	533000	195000	99700

A central termoelétrica de Sines dispõe ainda de um aterro com uma área de aproximadamente 11 hectares e com capacidade para 1 253 000 toneladas de resíduos. Destina-se à deposição de resíduos não perigosos que se encontram associados à combustão do carvão, tais como as escórias de carvão e as cinzas volantes (EDP, 2010). No final de 2010 encontravam-se depositadas aproximadamente 1 027 784 toneladas de resíduos de escórias e de cinzas de carvão, o que corresponde a um volume de 1 027 784 m³. As cinzas volantes capturadas nos precipitadores eletrostáticos são comercializadas para a indústria do cimento e do betão, sempre que as suas características físico-químicas estejam de acordo com as especificações da norma existente (EDP, 2010).

Capítulo 4

4.1. Metodologias

Ao longo dos anos o conceito de amostragem tem sido muito discutido no seio da comunidade científica dando origem a várias definições consoante a área a que se aplica. A definição mais comum de amostragem consiste em selecionar uma parte da população a observar sobre a qual temos um modo de estimar algo.

O seu termo é muito aplicado para referenciar os processos de selecionar uma amostra numa determinada população, bem como para referenciar o processo de inferência que permite a estimativas nessa população (Foreman, 1991).

A sua evolução teve início no século XIX quando Adolphe Quetelet (1833), na sua participação para a criação de uma secção de estatística na Associação Britânica de Ciências Avançadas, deu o seu contributo para a estatística, com a excelente ideia de estudar um conjunto de indivíduos a partir de um subconjunto deste (Vieira, 2008).

Só nas décadas de 70 e 80, após várias contribuições e discussões dos diferentes colaboradores na estatística, surge a ideia de assumir um modelo estatístico, paramétrico, para a população. Segundo este modelo, a população é uma amostra extraída de uma superpopulação de dimensão infinita e os valores que a variável de interesse toma, para as unidades da população, são concretizações de variáveis aleatórias. Na atualidade, o processo está cada vez mais caracterizado pela influência do uso de computadores, mais práticos e precisos (Vieira, 2008).

4.2. Área de amostragem

A área total de estudo na qual foi desenvolvida a amostragem para este trabalho, abrange uma área terrestre aproximadamente de 740 km² na envolvente da central termoelétrica de Sines. A área total foi dividida em duas subáreas em forma circular com centro nas chaminés da central. A primeira, compreende uma área definida por um círculo com raio de 6 km com maior densidade de amostragem uma vez que corresponde a uma área com maior densidade populacional. A segunda área de amostragem é delimitada pelos círculos de 6 a 20 km, com menor densidade de amostragem, sendo uma área predominantemente rural (Figura 8) (Dinis *et al.*, 2011).

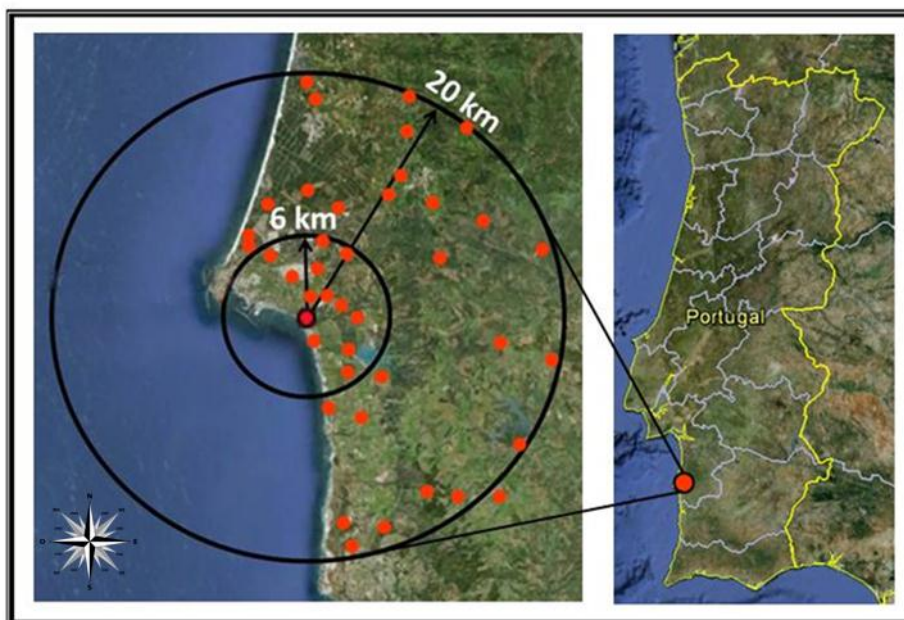


Figura 8 - Áreas de amostragem, com centro nas chaminés da central termoelétrica de Sines, e os respetivos raios de influências.

Foram definidos 40 pontos de amostragem seguindo uma distribuição aproximadamente regular de forma a minimizar algum efeito de enviesamento no posterior tratamento dos dados. Os pontos de amostragem localizados dentro da área delimitada a uma distância inferior a 6 km das chaminés correspondem aos pontos amostrados 3, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15 e 34, e os restantes pontos encontram-se localizados dentro da área delimitada pelos círculos de 6 e de 20 km de raio (Dinis *et al.*, 2011).

Os pontos de amostragem foram identificados em função da dimensão da área a ser amostrada (Figura 9), tendo sido definida uma maior concentração de amostragem nas regiões de maior aglomerado populacional. Também foi levado em consideração a distribuição espacial das emissões das chaminés da central bem como o número mínimo de pontos de amostragem necessários para o posterior estudo estatístico e geoestatístico (Dinis *et al.*, 2011).

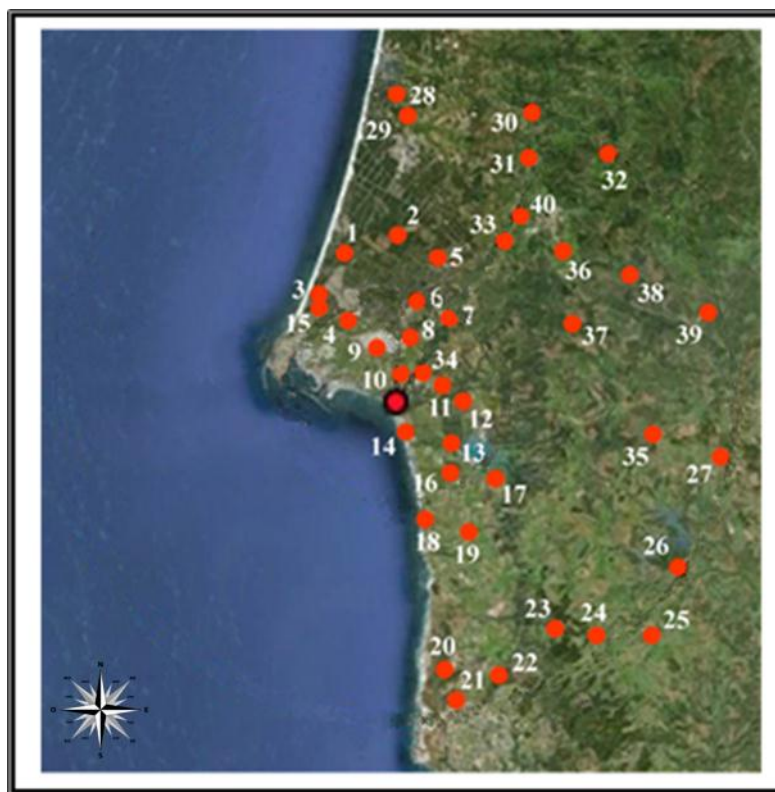


Figura 9 - Identificação dos pontos de amostragem na área em estudo.

Na tabela 6 estão descritos os pontos de amostragem bem como as respectivas distâncias relativamente às chaminés da central. Também é apresentada a localização dos pontos de amostragem segundo a sua coordenada no sistema UTM (*Universal Transverse Mercator*).

Tabela 6 - Localização dos pontos de amostragem e respetiva distância relativamente às chaminés da central termoeleétrica de Sines.

Amostra	Coordenada x (m)	Coordenada y (m)	Distância entre as chaminés e os pontos de amostragem (m)
1	137273,53	113289,29	6743,41
2	141351,85	115324,10	7765,07
3	135725,11	110596,82	5952,98
4	138000,42	109908,60	3686,35
5	143268,13	113218,88	6138,48
6	142281,16	111367,35	4051,96
7	144648,28	110581,45	4840,92
8	141973,84	109304,59	2060,41
9	140082,59	108101,61	934,10
10	141425,58	106736,46	1014,76
11	143866,98	106058,88	3372,84
12	145649,64	105137,53	5379,45
13	145158,51	103055,24	6241,49
14	141880,47	103610,89	4094,83
15	135769,39	110266,48	5753,12
16	145390,24	101275,99	7762,35
17	148008,82	100612,27	9983,47
18	142292,43	97193,85	10480,32
19	145340,85	96853,80	11622,18
20	142757,15	90586,96	17094,30
21	144744,28	87867,42	20087,86
22	147308,84	89364,94	19320,20
23	150827,56	92398,89	18159,96
24	153078,45	91935,51	19850,15
25	156400,71	91605,98	22286,92
26	157790,91	95821,63	20615,46
27	159278,01	102238,96	19181,08
28	141633,82	123495,90	15939,98
29	141929,47	122062,53	14527,39
30	149385,16	121795,33	16583,03
31	148977,50	119049,42	14058,87
32	153337,18	119353,66	17162,87
33	147487,81	114690,17	9727,89
34	142783,48	106739,59	2102,48
35	155669,13	103675,92	15319,53
36	150841,73	113992,95	11871,93
37	151722,93	109943,85	11123,98
38	154854,38	112644,37	14889,81
39	158638,54	110160,73	17971,43
40	148509,69	115780,29	11222,07

4.3. Processo de Amostragem

A metodologia aplicada neste trabalho baseou-se na identificação e quantificação da concentração de metais pesados *in situ* nos solos da envolvente da central termoelétrica de Sines (Dinis *et al.*, 2011).

As medições da concentração dos metais pesados foram realizadas em duas campanhas de amostragem que decorreram em Setembro de 2010 e em Abril de 2011. Foram realizadas 40 leituras previamente identificadas e detetados cerca de 20 elementos durante as duas campanhas: As, Ba, Ca, Co, Cu, Fe, Hg, K, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, S, Sb, Se, Sr, Ti, Zn e Zr (Anexo I). Os locais de amostragem da primeira campanha foram coincidentes com os locais de amostragem da segunda campanha (Dinis *et al.*, 2011).

Dos elementos detetados foram selecionados apenas os elementos potencialmente perigosos para a saúde humana tendo sido feita a comparação desses valores com os limites máximos legais permitido pela legislação Holandesa (tabela 7), uma vez que, em Portugal não existe legislação neste âmbito.

Na tabela 7 são apresentados os valores médios da concentração dos elementos considerados potencialmente mais perigosos a saúde humana correspondentes às duas campanhas de amostragem, em comparação com os valores definidos pela legislação Holandesa, como limites máximos permitidos.

Tabela 7 – Comparação da concentração dos metais com a legislação Holandesa.

Metais	1ª Campanha	2ª Campanha	Legislação Holandesa
	Media $\pm \sigma$ (mg.kg ⁻¹)	Media $\pm \sigma$ (mg.kg ⁻¹)	Solo (mg.kg ⁻¹)
As	99,52 $\pm$ 28,95	71,14 $\pm$ 13,04	55
Cu	55,72 $\pm$ 15,25	41,33 $\pm$ 12,42	190
Hg	15,5	12	10
Pb	25,73 $\pm$ 16,99	23,80 $\pm$ 26,21	530
Ni	31	n.d	210
Zn	68,87 $\pm$ 92,56	53,61 $\pm$ 61,83	720

Entre os elementos potencialmente mais perigosos, apenas o arsénio e o mercúrio apresentaram nas duas campanhas valores superiores aos máximos permitidos pela

legislação adotada, sendo que os restantes metais apresentaram valores abaixo dos limites máximos. No entanto, é importante referir que o mercúrio, embora acima do limite recomendado pela legislação, apenas apresentou duas leituras das 40 realizadas no decorrer de todo o processo de amostragem, tendo sido considerado estes valores pontuais e sem representação estatística.

O cobre e o níquel, também não foram analisados neste trabalho, pelo mesmo motivo apresentado para o mercúrio. Embora o número de leituras obtido para a concentração do cobre seja superior ao número de leituras obtido para a concentração do mercúrio, mesmo assim, o número de leituras não é estatisticamente representativo. Para o níquel apenas se registou uma leitura na primeira campanha, sendo que estatisticamente também não é representativa. Entretanto, para as análises pretendidas neste trabalho, só foram considerados o arsénio, o chumbo e o zinco, que apresentaram um número de leituras estatisticamente representativas (tabela 8). Por outro lado, alguns elementos potencialmente associados à combustão de carvão como o crómio e o cádmio não foram detetados.

Tabela 8 – Concentração de As, Pb e Zn, 1ª e 2ª campanha de amostragem.

Amostra	1ª Campanha de Amostragem			2ª Campanha de Amostragem		
	As	Pb	Zn	As	Pb	Zn
1	88,5	22	135	65	16	30
2	76,5	14	10	58	19	22
3	78	35	28	76	n.d.	15
4	132	n.d.	89	101	n.d.	83
5	74	19	39	58	n.d.	18
6	69	12	12	56	17	22
7	63	15	25	60	19	n.d.
8	114	89	96	80	35	71
9	137	25	84	60	13	9
10	72	25	162	67	24	31
11	79	12,5	35	53	8	12
12	79	21	12	67	16	11
13	74	n.d.	23	72	n.d.	22
14	66	n.d.	n.d.	56	10	n.d.
15	74	50	114	70	17	53
16	115	25	28	55	11	9
17	163	18	55	81	25	79
18	93	n.d.	n.d.	69	9	18
19	106	23	26	75	15	98
20	92,5	12	19,5	76	16	19
21	83	n.d.	12	64	23	61
22	90	14	22	67	25	68
23	82	13	10	93	162	110
24	138	30	94	75	25	48
25	138	31	53	95	32	40
26	119,5	25,5	32,5	87	18	51
27	164	39	22	74,5	17,5	13
28	79	n.d.	12	53	n.d.	n.d.
29	73	10	96	55	n.d.	10
30	104	10	35	65	n.d.	18
31	81	13	26	52	29	136
32	146	42	179	78	12	38
33	72	n.d.	12	54	13	21
34	75,7	30	56	78	n.d.	n.d.
35	116	26	126	80	23	50
36	128	70	552	80	21	351
37	152	23	63	83	17	39
38	101	20	66	80	21	69
39	113	20	123	92	37	141
40	80	15	33	85	16	44

4.4. Legislação Holandesa

Pelo facto de não existir legislação Portuguesa com limites de concentração no solo para os metais pesados, adotou-se a legislação Holandesa como referência para o desenvolvimento deste trabalho. Atualmente, a legislação Holandesa define dois parâmetros fundamentais para solo:

- O **valor alvo** indica os níveis de concentração do solo, que podem ser considerados limpos para um eventual tipo de uso, ou seja, sem perigo para a ambiente.
- O **valor de intervenção** indica os níveis limite de concentração no solo, em que pode existir risco ao ambiente.

A legislação Holandesa baseia-se numa perspetiva de multiutilização dos solos, o que obriga a obedecer às limitações resultantes dos cenários de exposição mais restritivos (Fiúza, 2009). Na Tabela 9 são apresentados os valores de referência para o solo extraídos da legislação Holandesa.

Tabela 9 – Valores de referência para o solo na legislação Holandesa (Carlton, 2007).

Contaminante	Valor alvo (mg/kg)	Valor de intervenção (mg/kg)
I. Metais e elementos traços		
Antimónio (Sb)	3.0	15
Arsénio (As)	29	55
Bário (Ba)	160	625
Berílio (Be)	1.1	(30)*1
Cádmio (Cd)	0.8	12
Crómio*2 (Cr*2)	100	380
Cobalto (Co)	9.0	240
Cobre (Cu)	36	190
Mercúrio (Hg)	0.3	10
Chumbo (Pb)	85	530
Molibdénio (Mo)	3.0	200
Níquel (Ni)	35	210
Selénio (Se)	0.7	(100)*1
Prata (Ag)	-	(15)*1
Telúrio (Te)	-	(600)*1
Tálio (Tl)	1.0	(15)*1
Estanho (Sn)	-	(900)*1
Vanádio (V)	42	(250)*1
Zinco (Zn)	140	720

-: Valor não disponível.

*1: Nenhum valor de confiança pode ser derivado; no Circular Ministerial o valor entre parênteses é designado de indicativo grave para contaminação do solo.

4.5. Equipamento de medida

O equipamento utilizado para identificação e quantificação da concentração dos metais pesados *in situ* no solo foi o espectrómetro de fluorescência de raio-x por dispersão de energia da marca Innov-X, Olympus.

A técnica por fluorescência de raios-x tem sido muito utilizada em diversos tipos de amostras do ramo industrial, geológico e ambiental, com o intuito de avaliar a quantificação de uma composição química (Nascimento, 1999). É uma técnica que permite analisar em simultâneo vários elementos de uma forma rápida e precisa, sem no entanto dispender de grande recurso económico.

Esta técnica baseia-se na excitação dos elementos químicos que pretendemos analisar. Quando devidamente excitados emitem energia com uma dada intensidade do raios-x característico, permitindo a sua identificação.

Na figura seguinte (Figura 10), encontra-se representado o equipamento usado. Este tipo de equipamento é atualmente muito utilizado nas medições de metais no solo.



Figura 10 - Espectrómetro de fluorescência de raio-X por dispersão de energia.

Capítulo 5

5.1. Tratamento dos dados

Este capítulo tem como principal objetivo apresentar a estatística descritiva e análise geoestatística das variáveis em estudo, abordando os aspectos mais relevantes para esta dissertação.

Na avaliação da dispersão dos metais pesados a análise descritiva foi feita com o objetivo de caracterizar e descrever estatisticamente a distribuição dos dados para permitir um melhor entendimento do comportamento dessas variáveis. Para o efeito, foram utilizadas medidas de tendência central (moda, mediana e média), medidas de dispersão em torno da média (variância e desvio padrão) e pontos extremos (máximo e mínimo).

Na análise geoestatística criou-se um modelo de dispersão espacial das concentrações dos metais em estudo e representou-se os principais parâmetros utilizados.

A análise estatística dos dados foi realizada usando Software SPSS 20 e Microsoft Excel 2010. Para análise geoestatística utilizou-se o Software GMS 6.5.

5.2. Enquadramento geoestatística das variáveis

Em 1954 a 1963 o estatístico francês G. Matheron universalmente conhecido como o pai da geoestatística, após descobrir um trabalho pioneiro do Sul-Africano Daniel Krige para estimar dados de mineração, formalizou vários conceitos de estimativa a qual deu o nome de geoestatística (Matheron, 1965).

Com o intuito de resolver os problemas ligados a mineração, surgiu a geoestatística. No entanto, atualmente a geoestatística não está limitada ao domínio mineralógico, tendo aplicações em muitas outras diversas áreas.

A geoestatística define-se com um método de autocorrelação espacial em que são usadas as posições espaciais relativas de cada uma das observações. Este método tem como objetivo quantificar a dispersão dos dados recolhidos, ou seja, é possível estimar valores com base num modelo matemático em locais onde não foi realizada qualquer amostragem. Este tipo de análise de variâncias tem como base um instrumento designado por variograma que produz um modelo espacial das distâncias entre os pontos obtidos e o modelo teórico gerado.

A inferência estatística é calculada com base em princípios de probabilidade clássica, assentando na aleatoriedade dos dados e na independência das amostras (Journel e Huijbrets, 1978). No entanto, a utilização de técnicas de inferência estatística simples não consideram a localização geoespacial dos pontos com base nas relações entre as variáveis. Ao contrário da geoestatística que assume a existência de homogeneidade de variâncias em toda a área de amostragem e cria um modelo que depende apenas da direção e distância entre os pares de pontos (Clark, 1979).

5.2.1. Estudo de continuidade espacial

Com o intuito de caracterizar a dispersão espacial da concentração do As, Pb e Zn no solo, procedeu-se à análise de continuidade espacial desses metais, utilizando a técnica de interpolação por krigagem implementado no software GMS 6.5. Sendo assim, os variogramas experimentais foram calculados com base nos parâmetros deste software.

O variograma é a ferramenta básica utilizado na geoestatística para descrever a quantidade de variação espacial de um fenómeno regionalizado (Huijbrets, 1975). São medidas de correlação entre duas variáveis aleatórias.

Na literatura, o termo variograma é representado pela função do variograma $\gamma(h)$, definido como:

$$\gamma(h) = \frac{1}{2n} \sum_{i=1}^n [Z(x+h) - Z(x)]^2 \quad (1)$$

onde $Z(x)$ é o valor da variável assume no ponto de coordenadas (x, y, z) ;

$Z(x+h)$ é o valor da variância regionalizada no ponto de coordenadas (x, y, z) , adicionado de um incremento de distância h e n é o número de pares de pontos.

A variância é conhecida na geoestatística como $C(0)$, ou seja, a covariância para distância de separação nula, e é descrita matematicamente por:

$$\gamma(h) = C(0) - C(h) \quad (2)$$

A representação do andamento característico dessas duas funções (variograma e covariância) para distâncias “ h ” superiores a “ a ” deixa de haver correlação entre quaisquer pares de pontos separados de h .

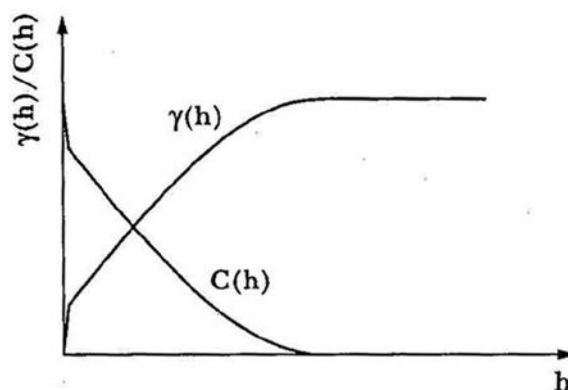


Figura 11 - Funções variograma e covariância.

No entanto, a função do variograma é representado graficamente pelo variograma, e a partir dele observam-se algumas propriedades que estabelecem o comportamento das variáveis. Destas propriedades, destacam-se as principais: a amplitude (*range*), o patamar (*sill*) e o efeito pepita (*nugget effect*), representados na figura 12. Contudo, é necessário fazer a interpretação desses parâmetros, pois são os que permitem descrever o comportamento espacial das variáveis.

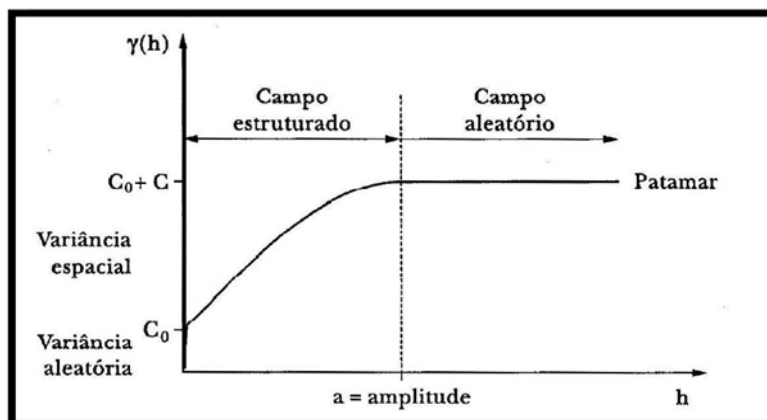


Figura 12 - Variograma teórico típico e suas propriedades (Yamamoto, 2001).

O parâmetro “a” (Figura 12), calculado pelo variograma, representa o ponto até ao qual existe uma correlação espacial dos pontos. Esta correlação espacial é tanto maior quanto mais elevado for o patamar (C). A partir do ponto “a” em que se atinge o patamar deixa de existir correlação entre pontos devido às distâncias relativas entre eles.

Alguns variogramas podem apresentar uma determinada descontinuidade junto à origem. Isto geralmente ocorre devido a erros de amostragem, erro analíticos e também à própria variabilidade natural da variável. Essas descontinuidades junto da origem são consideradas como efeito pepita “C0”. No entanto, teoricamente, este valor deveria ser zero, pois duas amostras tomadas no mesmo ponto têm os mesmos valores.

Uma vez determinados os valores dos variogramas para diferentes distâncias “h”, com base nos valores das amostras, é necessário criar um modelo que os represente como uma função geral e representativa, o que significa ajustá-los por uma curva atenuada média (Soares, 2006).

No entanto, o procedimento para ajustamento do variograma não é direto e automático, mas sim um procedimento manual, em que faz-se um primeiro ajuste e verifica-se o ajuste com um modelo teórico.

Dos principais modelos existentes, destacam-se o modelo esférico, modelo exponencial e modelo gaussiano.

O modelo esférico é um dos modelos mais utilizado na geoestatística, tem como função dois parâmetros, patamar C , e o alcance a e representa-se pela seguinte expressão:

$$\gamma(h) = \begin{cases} C \left[1.5 \frac{h}{a} - 0.5 \left(\frac{h}{a} \right)^3 \right] & \text{para } h \leq a \\ C & \text{para } h > a \end{cases} \quad (3)$$

O modelo exponencial também é um modelo muito utilizado na geoestatística, e tem os mesmos parâmetros do modelo esférico (patamar e alcance), sendo dado por:

$$\gamma(h) = C \left[1 - e^{-3\frac{h}{a}} \right] \quad (4)$$

O modelo gaussiano é um modelo transitivo, em que apresenta um crescimento lento da função do variograma, com o comportamento parabólico na origem. É muito utilizado para modelar fenómenos extremamente contínuos e regulares (Isaaks e Srivastava, 1989), e representa-se pela expressão:

$$\gamma(h) = C \left(1 - \exp\left(\frac{-3h^2}{a^2}\right) \right) \quad (5)$$

Em relação ao modelo esférico e ao modelo exponencial estes apresentam um crescimento mais rápido junto da origem, o que demonstra um comportamento típico de fenómenos irregulares (Soares, 2006).

Os variogramas obtidos a partir dos dados amostrados são denominados de variograma experimental e representam a diferença dos pares de pontos que se encontram separados por uma determinada distância, ou secções de distâncias pré-definidas. Com o

conhecimento das variâncias *a priori*, estabelece-se a continuidade espacial no domínio e com isto procede-se ao ajuste do variograma. Este ajuste descreve a variabilidade ou a correlação espacial existente entre os dados (variograma experimental) e o modelo teórico (variograma teórico). Este ajuste dará origem a um variograma teórico que será utilizado para analisar a dispersão espacial dos dados.

5.2.2. Krigagem

A krigagem é um método de regressão usado para aproximar ou interpolar um determinado dado geo-referenciado. Este estimador foi empregue pela primeira vez, por Matheron G. em 1965, em homenagem aos trabalhos pioneiros de Krige D. em 1951 (Soares, 2006). É um método de interpolação geoestatístico, sem enviesamento, de mínima variância, que assegura a melhor estimativa, tendo como base os dados amostrais da variável regionalizada e as propriedades estruturais do variograma obtido a partir desses dados (Yost, 1982).

A interpolação pelo método de krigagem, geralmente engloba as variantes conhecidas na geoestatística como krigagem simples, krigagem ordinária, co-krigagem, krigagem fatorial, etc..

No entanto, para as variáveis em estudo, procedeu-se à interpolação por krigagem ordinária, também conhecida na literatura como a krigagem normal. A krigagem ordinária é um dos tipos de krigagem mais frequente na resolução dos problemas ambientais, pois como as médias localizadas não são próximas à média da população, são necessariamente utilizados pontos vizinhos para a estimativa. Em geral, expressa-se pela seguinte equação:

$$\hat{Z}(x)_\alpha = \sum_{\alpha=1}^N \lambda_\alpha * Z(x_\alpha) \quad (6)$$

em que, $\hat{Z}(x)_\alpha$ é o valor interpolado; λ_α é o peso do atribuídos aos valores amostrados; $Z(x_\alpha)$ é valor do atributo amostrado; N é o número de localidades vizinhas para interpolação do ponto, sendo que o somatório dos pesos λ_α deve ser igual a 1.

A krigagem ordinária, segundo Soares (2006), no seu recente trabalho sobre a “geoestatística para as ciências da terra do ambiente”, pressupõe a hipótese de estacionaridade do primeiro momento de todas as variáveis aleatórias:

$$E\{Z(x_\alpha)\} = E\{Z(x_0)\} = m \quad (7)$$

o que implica, se o estimador for não-enviesado, são dadas as seguintes condições:

$$\lambda_0 = 0 \text{ e } \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} = 1 \quad (8)$$

No caso de não existir estacionaridade do primeiro momento em que as médias das variáveis aleatórias são conhecidas e não contantes, a condição de não enviesamento seria:

$$E\{Z(x_0)\} = E\{[Z(x_\alpha)]^*\} = \lambda_0 + \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} E\{Z(x_\alpha)\} \quad (9)$$

o que implica que:

$$\lambda_0 = m_{x0} + \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} m_{x\alpha} \quad (10)$$

5.3. Análise descritiva das variáveis

Antes de proceder a análise da concentração de As, Pb e Zn, calculou-se a média e o desvio padrão de todos os elementos em estudo referentes às duas campanhas de amostragem (Anexo II). Foi feita a comparação entre as médias das concentrações dos elementos obtidas por fluorescência de Raios-X com os valores pré-estabelecidos na legislação Holandesa. A seguir procedeu-se aos estudos estatísticos para os metais selecionados.

5.3.1. Análise descritiva da 1ª campanha de amostragem

A tabela 10 apresenta a análise descritiva da concentração de As, Pb e Zn na área envolvente à central termoelétrica de Sines referente à primeira campanha de amostragem.

A figura 13 apresenta a distribuição de frequências das concentrações dos metais previamente referidos.

Tabela 10 – Análise descritiva da 1ª campanha de amostragem.

Estatística	As (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
Nº de amostras	40	33	38
Média	99,52	25,73	68,87
Mediana	89,30	22,00	35,00
Desvio-padrão	28,95	16,99	92,56
Variância	838,26	288,85	8567,16
Mínimo	63,00	10,00	10,00
Máximo	164,00	89,00	552,00

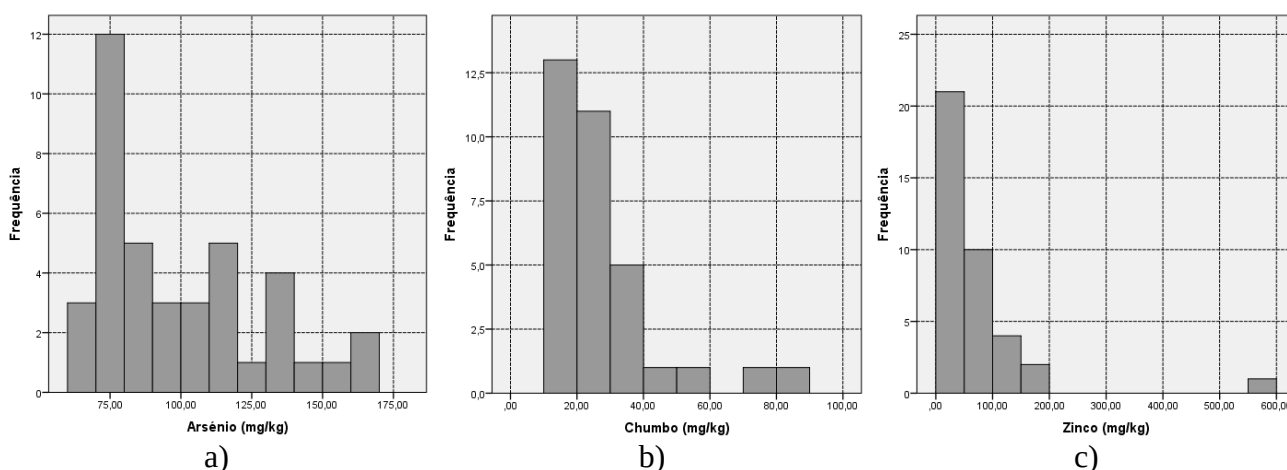


Figura 13 – Histograma da concentração de arsénio (a), chumbo (b) e zinco (c), 1ª campanha de amostragem.

De acordo com os valores da tabela 10 e dos histogramas apresentados na figura 13, verifica-se que a concentração do arsénio apresenta maior frequência em torno dos 75,00 mg/kg, o chumbo nos 14,00 mg/kg e o zinco nos 25,00 mg/kg estando os restantes valores mais dispersos pela amplitude obtida. Os resultados mostram que as concentrações dos metais apresentam uma assimetria à direita, isto deve-se ao facto das concentrações mais baixas se encontrarem em maior frequência do que as mais elevadas, com isto a moda encontra-se no lado esquerdo dos histogramas. Observa-se também que o valor da moda, média e mediana são diferentes, em que a moda é inferior à mediana e, por sua vez, esta é inferior à média, o que sugere que as distribuições das concentrações dos metais seguem uma distribuição log-normal.

Os valores obtidos para a variância refletem a elevada amplitude registada entre os valores amostrados. Este facto poderia ter especial relevância se a frequência dos valores de concentração na parte superior da escala fosse elevada, no entanto, são valores esporádicos e como tal não assumem especial relevância.

5.3.2. Análise descritiva da 2ª campanha de amostragem

A tabela 11 apresenta a análise descritiva da concentração de As, Pb e Zn no solo superficial, na envolvente à central termoelétrica de Sines referente à segunda campanha de amostragem. A figura 14 apresenta a distribuição das frequências da concentração desses metais.

Tabela 11 – Análise descritiva da 2ª campanha de amostragem.

Estatística	As (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
Nº de amostras	40	32	36
Média	71,14	23,80	53,61
Mediana	71,00	17,75	38,50
Desvio-padrão	13,04	26,21	61,83
Variância	169,94	686,74	3823,22
Mínimo	52,00	8,00	9,00
Máximo	101,00	162,00	351,00

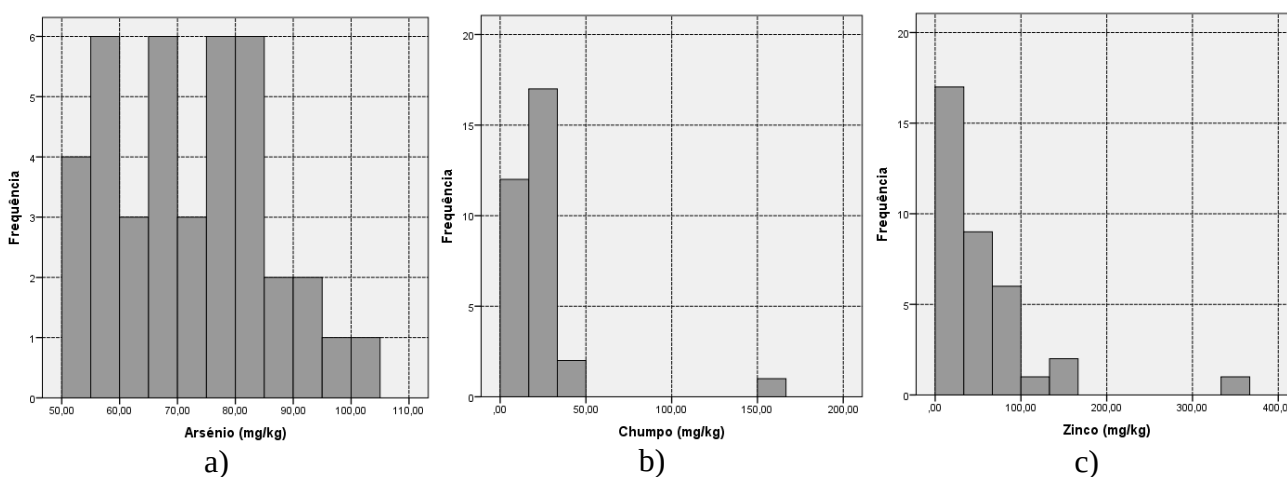


Figura 14 – Histograma da concentração de arsénio (a), chumbo (b) e zinco (c), 2ª campanha de amostragem.

Pela análise da tabela 11 juntamente com os histogramas apresentados na figura 14 verifica-se que a concentração do arsénio apresenta maior frequência em torno dos 55 e os 85 mg/kg, o chumbo em torno de 25 mg/kg e o zinco em 30,00 mg/kg. Os restantes valores ficaram dispersos ao longo da amplitude obtida.

O histograma que representa a distribuição da concentração do arsénio (Figura 14 a) segue uma distribuição plurimodal com a ocorrência de 4 modas. No entanto, os histogramas para o chumbo e zinco (Figura 14 b e 14 c) apresentam comportamento semelhante ao histograma da primeira campanha, em que as concentrações mais baixas situam-se no lado direito da escala, o que implica, para a maioria dos valores registados, que a concentração seja pequena. Sugerindo assim, a existência de uma distribuição log-normal.

Os valores da variância, nesta campanha, também se apresentaram relativamente elevados, este facto deve-se à amplitude registada entre os valores amostrados, que poderia ter especial relevância se a frequência dos valores de concentração na parte superior da escala fosse elevada. No entanto, são valores esporádicos e como tal não assumem especial relevância.

5.3.3. Análise descritiva das duas áreas de amostragem

5.3.3.1. Área definida pelo círculo com raio de 6 km

A tabela 12 apresenta a análise descritiva da concentração de As, Pb e Zn no solo, na área de amostragem delimitada pelo círculo com raio de 6 km, para a 1ª campanha de amostragem.

Tabela 12 – Análise descritiva para a concentração de As, Pb e Zn, na área de amostragem delimitada a uma distância menor que 6 km, 1ª campanha de amostragem.

Estatística	As (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
Nº de amostras	12	10	11
Média	86,56	31,45	64,82
Mediana	76,85	25,00	56,00
Desvio-padrão	25,80	23,26	48,42
Variância	665,76	541,25	2327,56
Mínimo	63,00	12,00	12,00
Máximo	137,00	89,00	162,00

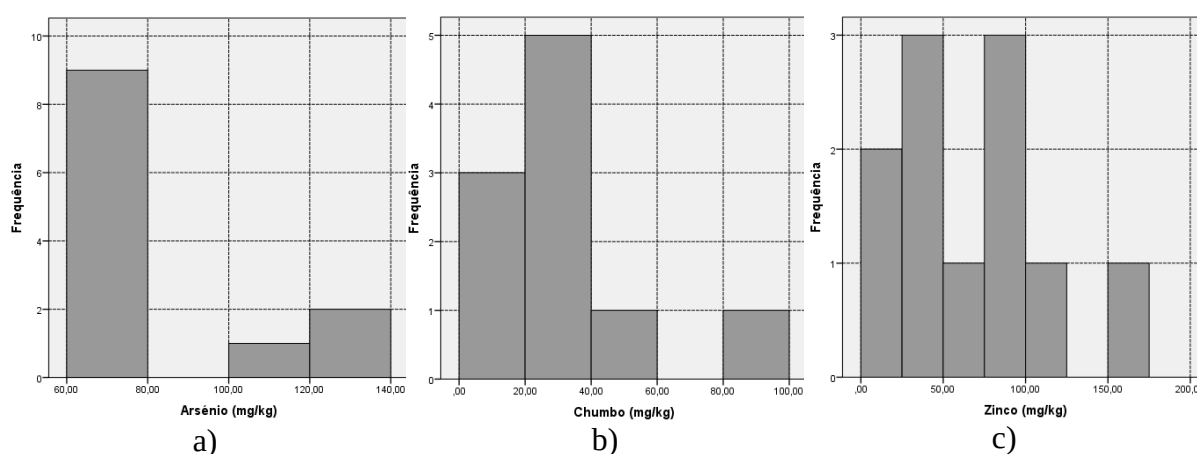


Figura 15 – Histograma da concentração de arsénio (a), chumbo (b) e zinco (c) da 1ª área de amostragem, na 1ª campanha.

De acordo com os valores da tabela 12 e nos histogramas apresentados na figura 15, verifica-se que a concentração do arsénio apresenta maior frequência em torno dos 70,00 mg/kg, o chumbo nos 30,00 mg/kg e o zinco entre os valores de 25,00 a 100,00 mg/kg, podendo variar muito dentro deste intervalo. Os resultados mostram que a concentração do arsénio e do chumbo apresentam uma assimetria à direita, isto deve-se ao facto das concentrações mais altas encontrarem-se no lado direito do histograma (Figura 15a e 15b), o que sugere, que a distribuição de frequência da concentração do arsénio e o zinco seguem uma distribuição log-normal. No entanto, o histograma que representa a concentração do zinco (Figura 15c) apresenta uma distribuição bi-modal com 2 modas, assemelhando-se também a uma distribuição log-normal.

A seguir, representa-se na tabela 13 a análise descritiva referente aos valores de concentração de As, Pb e Zn obtidos na segunda campanha, na área de amostragem delimitada pelo círculo com raio de 6 km torno das duas chaminés da central termoeleétrica de Sines.

Tabela 13 – Análise descritiva para a concentração de As, Pb e Zn, na área de amostragem delimitada a uma distância menor que 6 km, 2ª campanha de amostragem.

Estatística	As (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
Nº de amostras	12	9	9
Média	68,67	17,67	34,11
Mediana	67,00	17,00	22,00
Desvio-padrão	13,61	8,06	28,02
Variância	185,33	65,00	785,36
Mínimo	53,00	8,00	9,00
Máximo	101,00	35,00	83,00

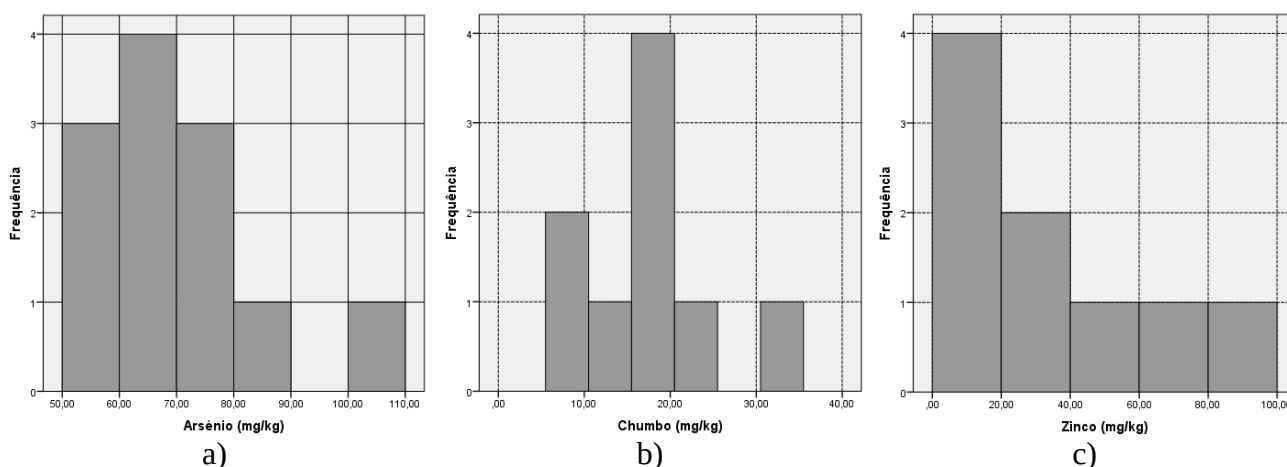


Figura 16 – Histograma da concentração de arsénio (a), chumbo (b) e zinco (c) da 1ª área de amostragem, na 2ª campanha.

Nesta análise, o histograma da concentração do arsénio (Figura 16a) e o histograma da concentração do zinco (Figura 16c) apresentaram maior frequência no lado direito, o que indica que as concentrações desses metais apresentam uma assimetria à direita. Em sequência e juntamente com os outros parâmetros como: a moda, média e mediana, observa-se que a concentração do arsénio e zinco seguem uma distribuição log-normal. No entanto, em observação da tabela 13 e histograma da figura 16b, verifica-se que o chumbo apresenta valores muito próximos para a moda, média e mediana, o que sugere que esta concentração segue uma distribuição mais aproximada da gaussiana.

5.3.3.2. Área compreendida entre os círculos com raios de 6 a 20 km

Na tabela 14 são apresentados a análise descritiva para concentrações As, Pb e Zn na área de amostragem compreendida a uma distância entre 6 a 20 km em torno das duas chaminés da central termoelétrica de Sines, referente à primeira campanha. Os estudos realizados foram os mesmos para concentração As, Pb e Zn na área delimitada pelo círculo de 6 km de raio.

Tabela 14 – Análise descritiva para a concentração de As, Pb e Zn, na área de amostragem delimitada pelos círculos de 6 e 20 km de raio, 1ª campanha de amostragem.

Estatística	As (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
Nº de amostras	28	23	27
Média	105,07	23,24	70,52
Mediana	97,00	20,00	33,00
Desvio-padrão	28,86	13,32	106,24
Variância	832,96	177,36	11286,74
Mínimo	72,00	10,00	10,00
Máximo	164,00	70,00	552,00

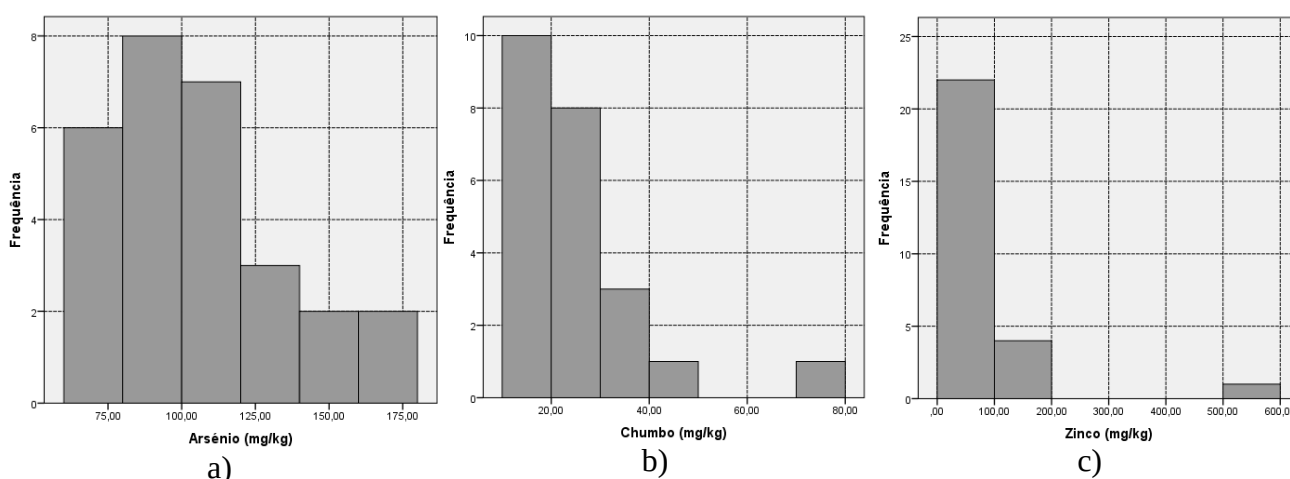


Figura 17 – Histograma da concentração de arsénio (a), chumbo (b) e Zinco (c) da 2ª área de amostragem, na 1ª campanha.

Nesta análise, os resultados obtidos na tabela 14 e nos histogramas da figura 17, mostram que as concentrações dos metais (As, Pb e Zn), apresentam uma assimetria à direita, isto deve-se ao facto das maiores frequências estarem deslocadas à esquerda. Em

observação conjunta com outros parâmetros, tais como: a moda, média e mediana pode observar-se que a concentração desses metais segue uma distribuição log-normal.

A seguir, é apresentada na tabela 15, a análise descritiva para as concentrações As, Pb e Zn na área de amostragem compreendida entre os círculos de 6 e 20 km de raio, em torno das duas chaminés da central termoeletrica de Sines, referente à segunda campanha.

Tabela 15 – Análise descritiva para a concentração de As, Pb e Zn, na área de amostragem delimitada a uma distância entre 6 a 20 km, 2ª campanha de amostragem.

Estatística	As (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
Nº de amostras	28	23	27
Média	72,20	26,20	60,11
Mediana	74,75	19,00	40,00
Desvio-padrão	12,89	30,37	68,77
Variância	166,08	922,65	4729,49
Mínimo	52,00	9,00	9,00
Máximo	95,00	162,00	351,00

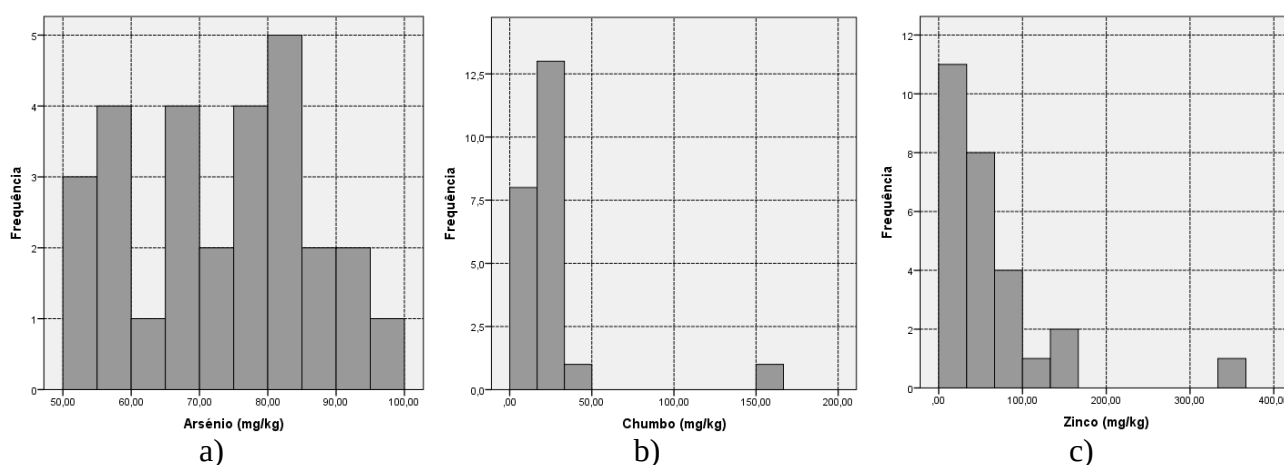


Figura 18 – Histograma da concentração de arsénio (a), chumbo (b) e zinco (c) da 2ª área de amostragem, na 2ª campanha.

Nesta análise, o histograma da concentração do chumbo (Figura 18b) e do zinco (Figura 18c) apresentam maior frequência no lado direito, o que indica que as concentrações desses metais dispõem de uma assimetria à direita. Em observação conjunta com os outros parâmetros, tais como: a moda, média e mediana verifica-se que a concentração desses metais segue uma distribuição log-normal. No entanto, em observação da tabela 15 e do histograma da figura 18a, a concentração do arsénio apresenta uma

distribuição também log-normal. É de salientar, ainda, que nesta campanha a moda da concentração do arsénio situa-se em torno dos 81,00 mg/kg, no entanto, a concentração de arsénio é bastante heterogénea.

5.4. Análise de correlação entre campanhas de amostragem

Para verificar se existe uma correlação entre as campanhas de amostragem utilizou-se o teste de correlação de Pearson.

Na tabela seguinte (tabela 16) é apresentada a correlação da dispersão dos elementos estudados entre as campanhas de amostragem realizadas.

Tabela 16 - Correlação entre a 1ª e 2ª campanha de amostragem.

Campanhas de amostragem	Coeficiente de correlação (r)			Coeficiente de determinação (r ²)		
	As	Pb	Zn	As	Pb	Zn
1ª	0,529**	0,089	0,826**	0,280	0,008	0,682
2ª						
Significância (p)	<0,0001	0,584	<0,0001			

** Correlação é significativa ao nível de 0,01.

A análise dos resultados mostra que existe uma correlação para a concentração de arsénio e a de zinco, com valores de $r = 0,529$ e $r = 0,826$ com um nível de significância de 99 % entre a primeira e a segunda campanha de amostragem. A correlação de arsénio é moderada positiva e a de zinco forte positiva. Para a concentração de chumbo não se verificou qualquer correlação.

Na tabela 17 é apresentada a correlação da concentração dos elementos estudados na área delimitada pelo círculo de 6 km entre a primeira e segunda campanha de amostragem.

Tabela 17 - Correlação da concentração dos elementos estudados na área delimitada pelo círculo de 6 km entre a primeira e segunda campanha de amostragem.

	Coeficiente de correlação (r)			Coeficiente de determinação (r ²)		
	As	Pb	Zn	As	Pb	Zn
Entre os 6 km						
1 ^a	0,519	0,584*	0,580*	0,269	0,341	0,336
2 ^a						
Significância (p)	0,084	0,046	0,048			

* Correlação é significativa ao nível 0,05.

Para esta área, o chumbo e o zinco apresentaram uma correlação moderada positiva, com valores $r = 0,584$ e $r = 0,580$ para um nível de significância de 95%. O arsênio nesta análise embora tenha uma $r = 0,519$, não é significativa a este nível de significância.

Relativamente à correlação da concentração dos elementos estudados na área delimitada pelos círculos de 6 km e 20 km entre a primeira e segunda campanha de amostragem (tabela 18), verificou-se que o chumbo não apresenta qualquer correlação para esta área. No entanto, a concentração de arsênio e de zinco apresentaram correlação, sendo que o arsênio apresenta um $r = 0,521$ e zinco um $r = 0,786$, ambas consideradas como uma correlação moderada positiva, a um nível de significância de 99%.

Tabela 18 - Correlação concentração dos elementos estudados na área delimitada pelos círculos de 6 km e 20 km entre a primeira e segunda campanha de amostragem.

	Coeficiente de correlação (r)			Coeficiente de determinação (r ²)		
	As	Pb	Zn	As	Pb	Zn
Entre 6 e 20 km						
1 ^a	0,521**	0,038	0,786**	0,271	0,001	0,618
2 ^a						
Significância (p)	0,004	0,846	<0,0001			

** Correlação é significativa ao nível 0,01.

5.5. Características climáticas relevantes na região em estudo

A figura 19 representa a direção média do vento para os meses de setembro e outubro, obtida por medições diárias, das 7 horas às 19 horas, realizadas entre os meses de março de 2002 e abril de 2012.

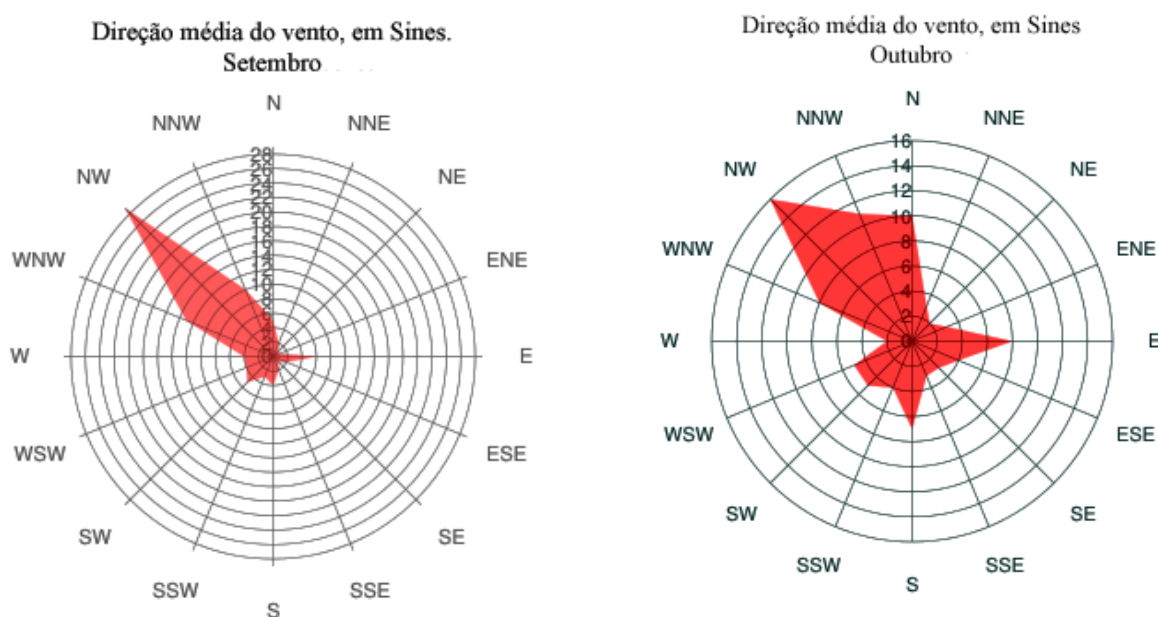


Figura 19 – Direção média do vento, setembro e outubro de 2010 (Windfinder, 2012).

No período referente à primeira campanha de amostragem observou-se uma predominância do vento na direção NW-SE. No entanto, durante o mês de outubro, o vento sopra de N e NW, com uma velocidade média de 15 a 17 km/h e uma temperatura de 20 a 21°C.

Na figura 20 encontra-se representada a direção média do vento, para os meses de abril e maio, obtida por medições diárias, das 7 horas às 19 horas, realizadas entre os meses de março de 2002 a abril de 2012.

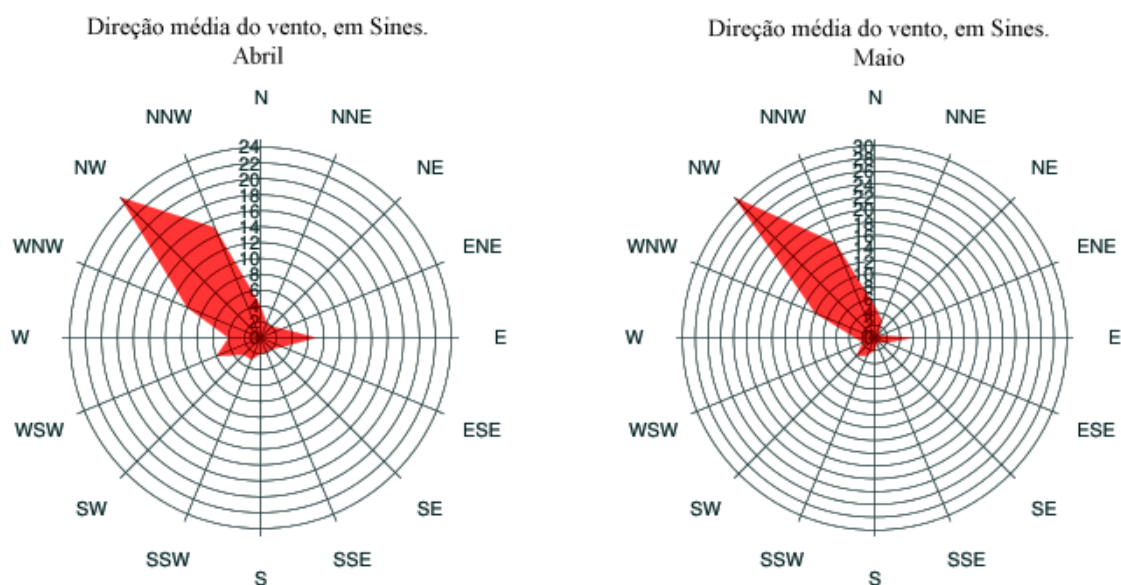


Figura 20 – Direção média do vento, abril e maio de 2011 (Windfinder, 2012).

Nesta campanha, a direção predominante do vento foi de NW para SE, com uma velocidade média de 17 a 19 km/h e uma temperatura média entre os 16 a 19 °C.

5.6. Análise geoestatística das variáveis

5.6.1. Análise variográfica

Com o objetivo de analisar a dispersão dos metais pesados no solo, procedeu-se primeiramente a um estudo variográfico.

Na tabela 16, são apresentados os principais parâmetros utilizados no cálculo do variograma teórico para os metais em estudo (As, Pb e Zn), referente à primeira campanha de amostragem. O modelo adotado para elaborar os referidos variogramas foi o modelo esférico.

Tabela 19 – Parâmetros do variograma esférico, 1ª campanha de amostragem.

Metais	Efeito pepita (Co)	Patamar (C)	Alcance (a)
As	0	827,37	10282,09
Pb	0	307,95	10922,08
Zn	0	6844,89	11565,91

Nas figuras seguintes encontram-se representados os variogramas obtidos:

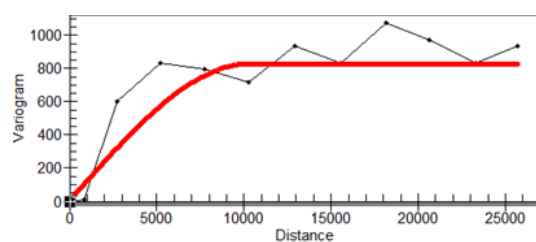


Figura 21 – Variograma experimental e teórico do arsênio, 1ª campanha.

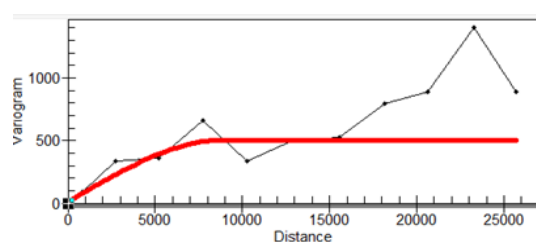


Figura 22 – Variograma experimental e teórico do chumbo, 1ª campanha.

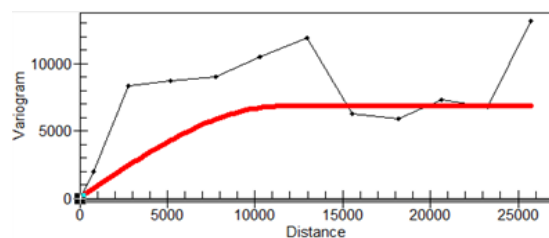


Figura 23 – Variograma experimental e teórico do zinco, 1ª campanha.

Na tabela seguinte (Tabela 17), são apresentados os principais parâmetros utilizados no cálculo do variograma teórico para dos metais em estudos (As, Pb e Zn),

referente à segunda campanha de amostragem. De igual modo, o modelo adotado na elaboração do variograma foi o modelo esférico.

Tabela 20 – Parâmetros do variograma esférico, 2ª campanha de amostragem.

Metais	Efeito pepita (Co)	Patamar (C)	Alcance (a)
As	0	150,65	7710,61
Pb	0	496,06	8994,45
Zn	0	3708,99	7710,61

Nas figuras seguintes encontram-se representados os variogramas teóricos obtidos:

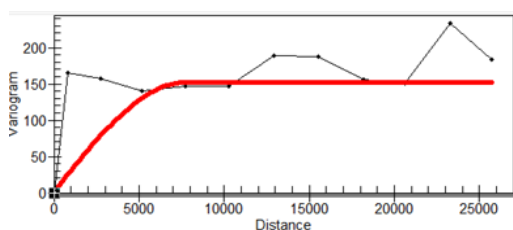


Figura 24 – Variograma experimental e teórico do arsênio, 2ª campanha.

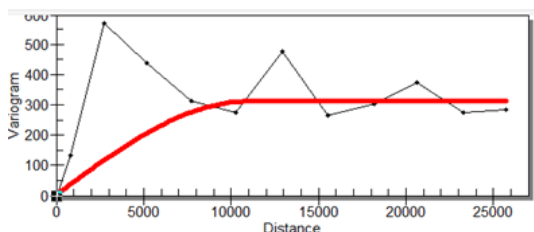


Figura 25 – Variograma experimental e teórico do chumbo, 2ª campanha.

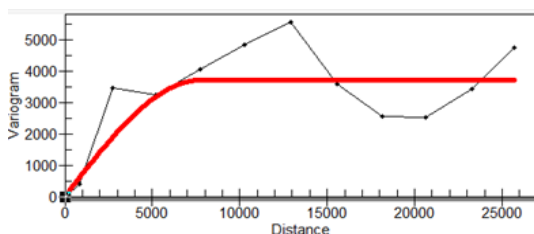


Figura 26 – Variograma experimental e teórico do zinco, 2ª campanha.

5.6.2. Análise por Krigagem

5.6.2.1. Análise da 1ª campanha de amostragem

A dispersão da concentração dos metais estudados, obtida pela krigagem ordinária, encontra-se representada nas figuras seguintes: A figura 27 apresenta a dispersão de concentração do arsénio no solo, obtida na primeira campanha de amostragem, na envolvente das duas chaminés da central termoeleétrica de Sines.

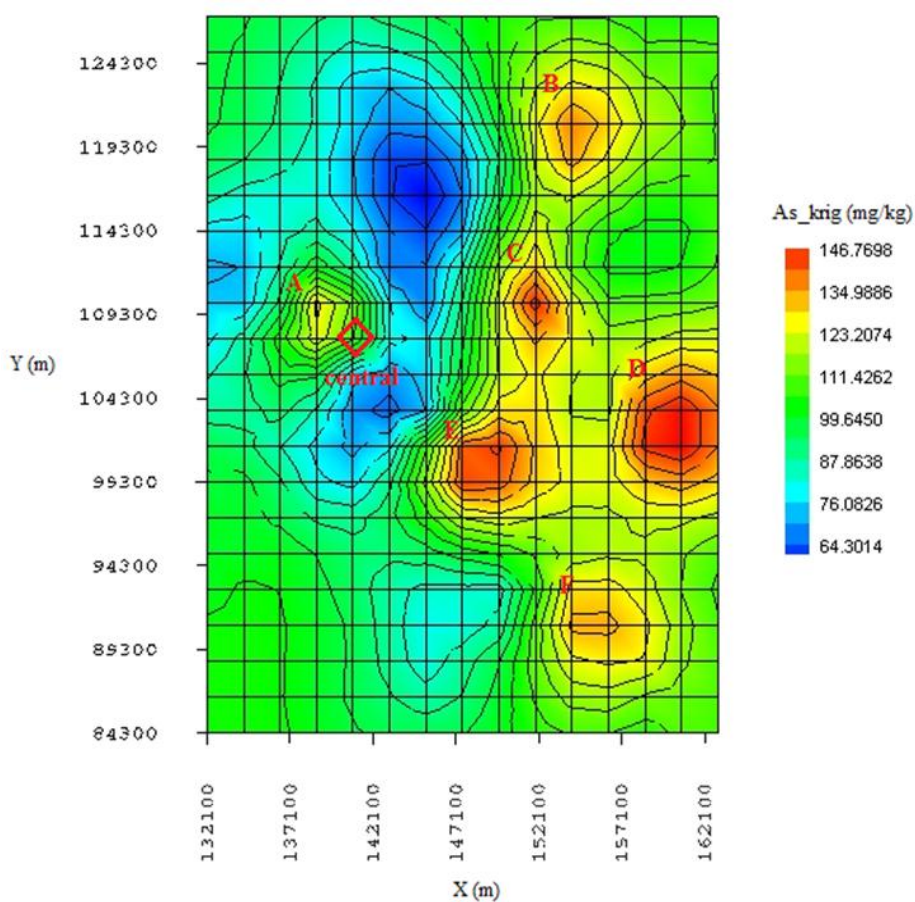


Figura 27 – Dispersão da concentração do arsénio, 1ª campanha de amostragem.

Pela observação da figura, verificam-se 6 zonas com concentração anómala em arsénio em diferentes localizações, com maior destaque para concentração nos pontos E e D situados a sudeste da central, em que os valores da concentração de arsénio são superiores aos obtidos nos pontos A, B, C e F. A concentração no ponto A é o valor mais baixo. Contudo, evidencia-se um gradiente de concentração progressivamente mais elevada de arsénio na direção nordeste para sudeste afastando-se da central. Nas imediações da central verificou-se algumas regiões de menor concentração.

A figura 28 apresenta a dispersão da concentração do chumbo, na primeira campanha de amostragem, na envolvente das duas chaminés da central termoelétrica de Sines.

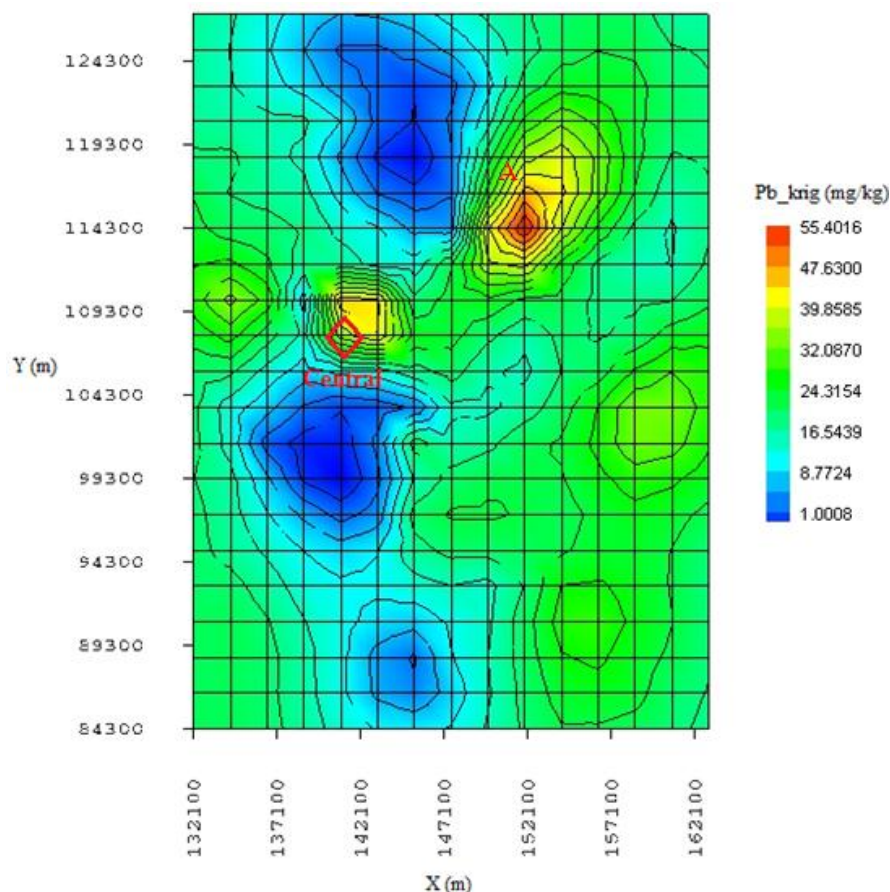


Figura 28 – Dispersão da concentração do chumbo, 1ª campanha de amostragem.

Nesta figura de dispersão, verificam-se duas zonas anómalas de concentração de chumbo, sendo de maior relevância a concentração obtida no ponto A. Este ponto localiza-se a nordeste das chaminés, a uma distância aproximadamente de 11 km. Tal como ocorreu com o arsénio, também o chumbo apresenta valores de menor concentração nas imediações das chaminés e um gradiente de concentração, embora menos significativos, na região nordeste para sudeste a medida que afastamos da central.

A seguir, na figura 29, encontra-se representa a dispersão da concentração do zinco obtida na primeira campanha de amostragem, na envolvente das duas chaminés da central termoelétrica de Sines.

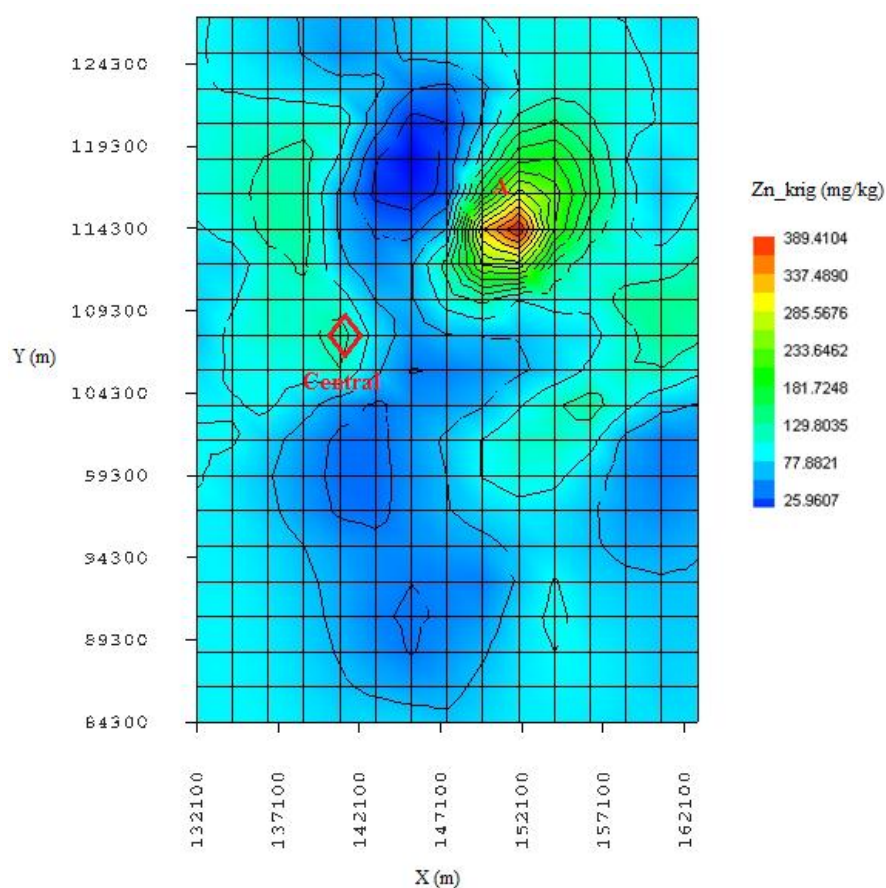


Figura 29 – Dispersão da concentração do zinco na 1ª campanha de amostragem.

Nesta dispersão, observou-se um ponto anômalo de concentração de zinco na região nordeste, sendo as restantes regiões de baixa concentração. Foi feita nova dispersão espacial eliminando-se este valor anômalo (Figura 30).

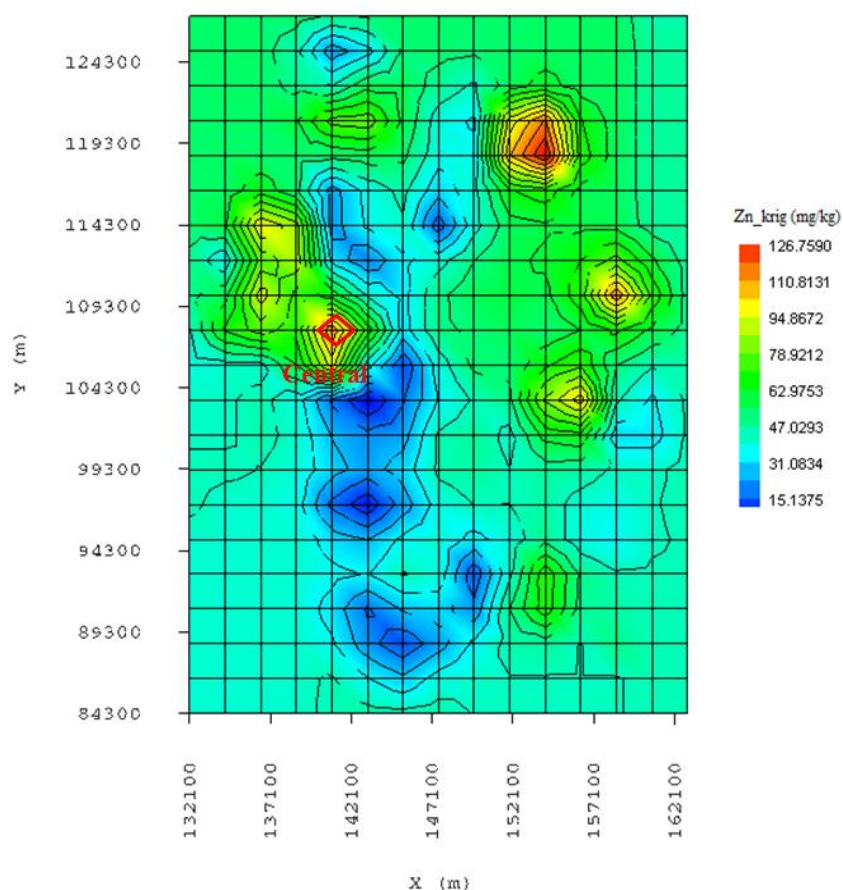


Figura 30 – Dispersão da concentração do zinco na 1ª campanha (sem ponto anômalo).

Nesta dispersão, ao contrário da anterior, evidenciaram-se pequenos pontos de concentração em várias regiões a norte da central, sendo na região nordeste a mais significativa. Evidencia-se ainda um pequeno gradiente de concentração na direção de nordeste para sudeste.

5.6.2.2. Análise da 2ª campanha de amostragem

Nesta campanha, apresenta-se na figura 31 a dispersão de concentração do arsénio, na zona envolvente às duas chaminés da central termoelétrica de Sines.

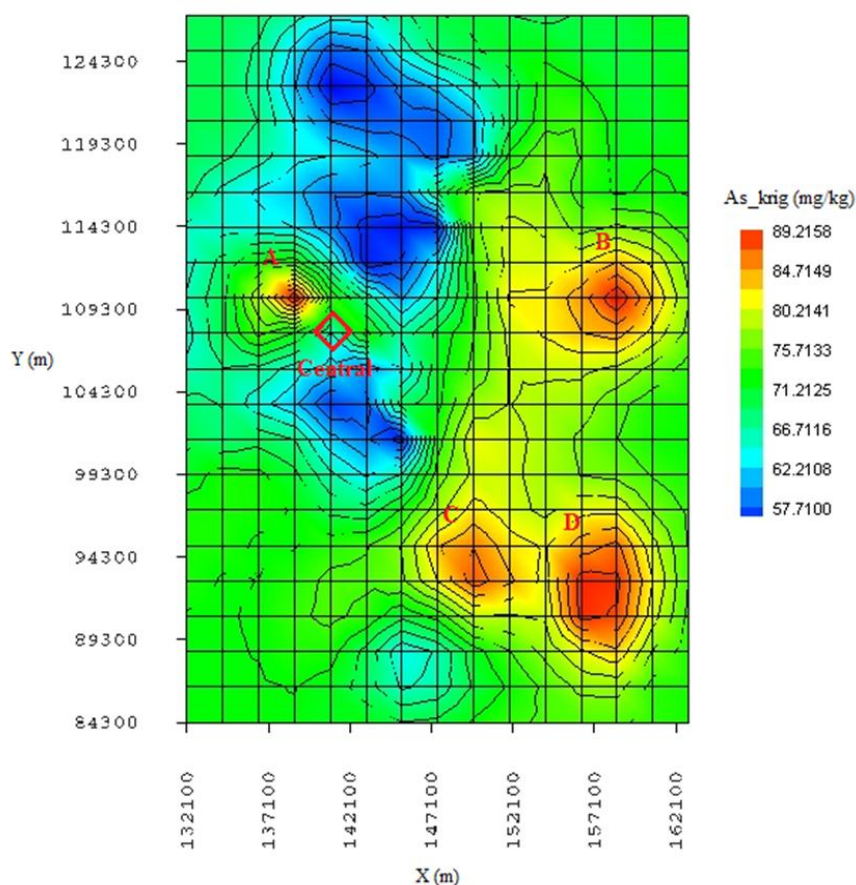


Figura 31 – Dispersão da concentração do arsénio, 2ª campanha de amostragem.

Nesta figura, a dispersão da concentração do arsénio apresenta 4 zonas anómalas de concentrações mais relevantes, representadas pelos pontos A, B, C e D. O ponto A está situado a noroeste da central, o B a este e os pontos C e D a sudeste. Sendo, que os pontos B e D a concentração é mais evidenciada. No entanto, nas regiões mais próximas da central, com destaque a norte, observaram-se valores de baixa concentração.

Na figura 32 apresenta a dispersão da concentração do chumbo no solo, na zona envolventes as duas chaminés da central termoelétrica de Sines, obtida na segunda campanha de amostragem.

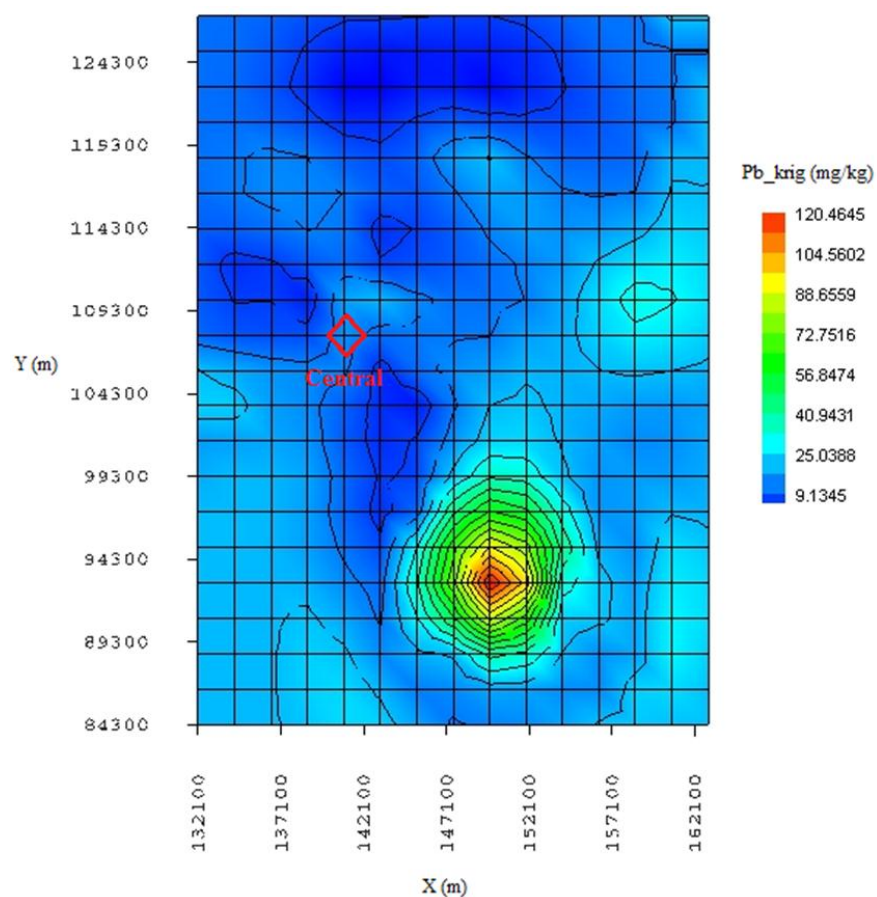


Figura 32 – Dispersão da concentração do chumbo na 2ª campanha de amostragem.

Nesta figura, apenas destacou-se uma zona anómala de elevada concentração de chumbo, localizada a sudeste das chaminés. Nas restantes áreas de amostragem a dispersão é bastante homogénea com valores de baixa concentração. Na figura 33 apresenta-se a dispersão de chumbo tendo sido eliminado o ponto anómalo.

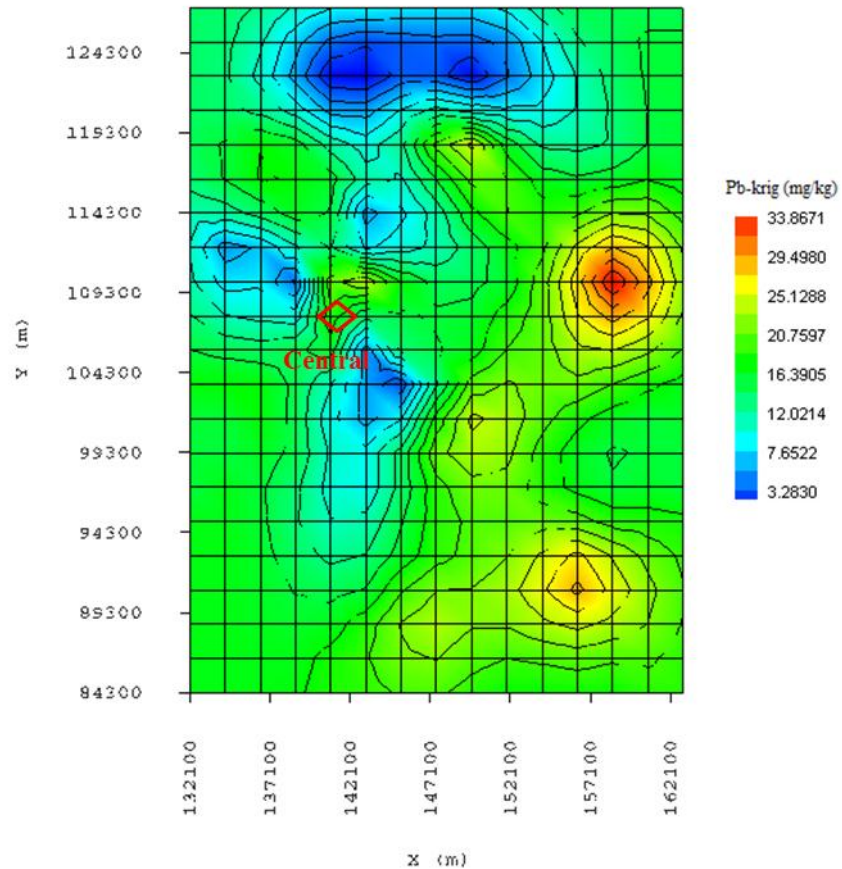


Figura 33 – Dispersão da concentração do chumbo na 2ª campanha (sem ponto anómalo).

Com esta nova dispersão percebe-se claramente uma outra zona de concentração de chumbo mais acentuada na região a este da central. Observa-se ainda uma continuidade de dispersão na direção nordeste para sudeste.

Na figura 34 representa a dispersão da concentração de zinco no solo, na zona envolvente às duas chaminés da central termoelétrica de Sines, durante a segunda campanha de amostragem.

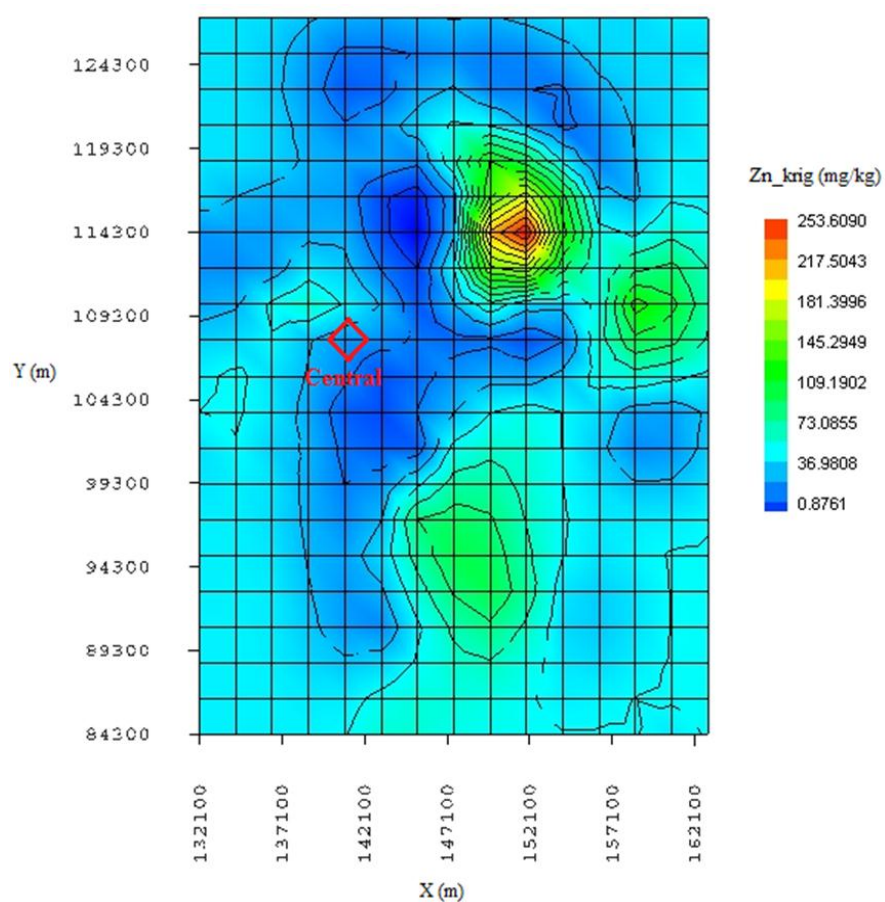


Figura 34 – Dispersão da concentração do zinco na 2ª campanha de amostragem.

Para a dispersão da concentração do zinco, destaca-se uma zona anómala de concentração mais elevada na região nordeste e duas outras zonas de menor concentração situadas a este e a sudeste da central. Procedeu-se de igual forma, eliminando-se o valor anómalo para uma nova representação da dispersão espacial (Figura 35).

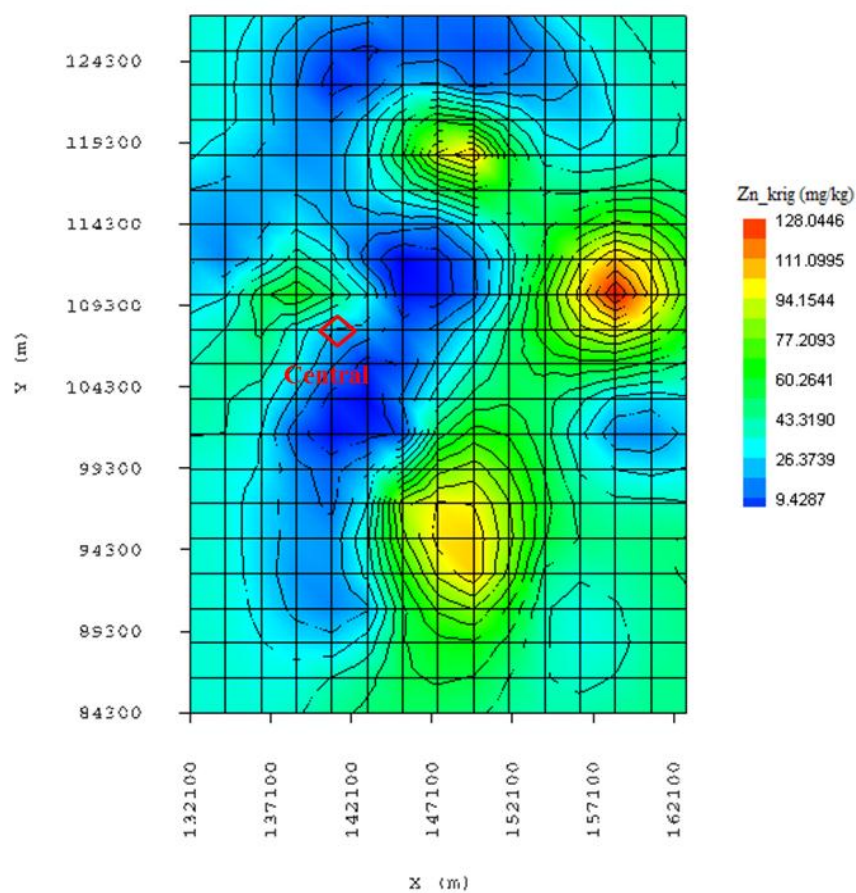


Figura 35 – Dispersão da concentração do zinco na 2ª campanha (sem ponto anômalo).

Para esta nova representação da dispersão de concentração de zinco, observou-se um gradiente de dispersão na direção nordeste para sudeste à medida que afastamos da central, tendo um ponto com maior evidência de concentração a este da central.

Capítulo 6

6.1. Discussão de resultados

6.1.1. Discussão de resultado da análise estatística

Os resultados obtidos na análise estatística, na primeira e segunda campanha de amostragem, mostram que a maior concentração dos metais encontram-se na zona de menor frequência, o que sugere que na distância de 6 km envolvente às duas chaminés da central termoelétrica de Sines, os valores da concentração do arsénio, chumbo e zinco apresentam níveis relativamente baixos, apesar da concentração do arsénio se encontrar acima do limite recomendado pela norma Holandesa. Este facto é reforçado pelos valores da mediana, onde 50% da concentração do arsénio encontra-se abaixo dos 89,30 mg/kg na primeira campanha e 71,00 mg/kg na segunda campanha. Os valores da concentração para o chumbo e zinco ficaram abaixo dos limites recomendados pela mesma norma, apresentando uma média de $25,73 \pm 16,99$ mg/kg e $68,87 \pm 92,56$ na primeira campanha, e na segunda campanha uma média de $23,80 \pm 26,21$ e $53,61 \pm 61,83$ mg/kg respetivamente, sendo que pela legislação considerada, o limite máximo recomendado é de 530 mg/kg para o chumbo e 720 mg/kg para o zinco.

Observou-se também que a média da concentração de metais no solo é mais elevada na 1ª campanha do que na 2ª campanha de amostragem o que pode ser nitidamente observado pela representação gráfica da figura 36. Estes resultados podem estar diretamente ligados ao facto de que a segunda campanha de amostragem ter sido

realizada durante um período de chuva intensa e com elevada humidade dos solos, o que pode ter influenciado os resultados uma vez que o equipamento usado é sensível à humidade. Por outro lado, a central esteve parada durante um mês no decorrer da segunda campanha de amostragem o que pode ter influenciado indiretamente os resultados (Dinis *et al.*, 2012).

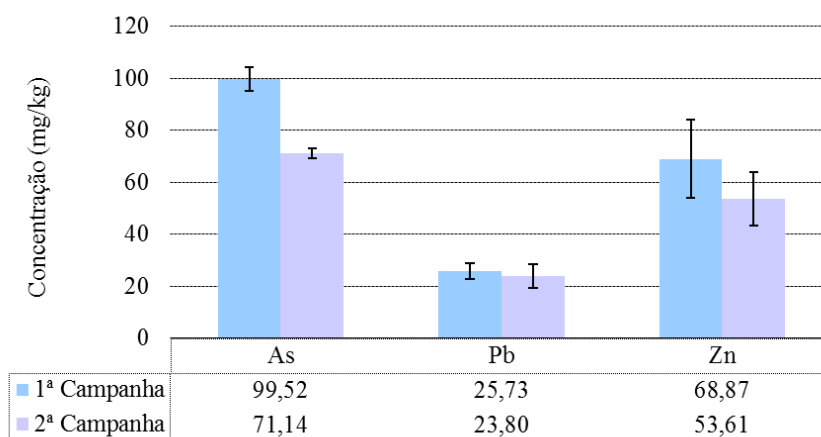


Figura 36 - Concentração média $\pm$ erro-padrão dos metais durante a 1ª e 2ª campanha.

No entanto, foi necessário proceder a uma análise individual dividindo a área de amostragem em duas zonas distintas (figura 37 e 38), comparando-as entre si: uma das áreas delimitada por um círculo com 6 km de raio e outra área compreendida entre os círculos de 6 e de 20 km centradas nas duas chaminés da central termoelétrica de Sines. Os resultados obtidos mostram que para as distâncias superiores a 6 km, ou seja na área mais afastada das chaminés, encontram-se as maiores concentrações dos metais em estudo e que em média, os valores são mais elevados na primeira campanha do que na segunda para ambas as áreas, à exceção do chumbo, em que o valor da concentração foi ligeiramente superior na segunda campanha na área mais afastada da chaminé (figura 38).

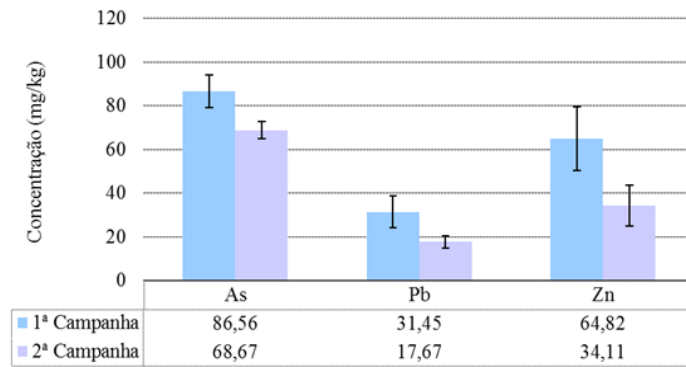


Figura 37 - Média $\pm$ erro-padrão dos metais, durante a 1ª e 2ª campanha, na área delimitada pelo círculo com raio de 6 km.

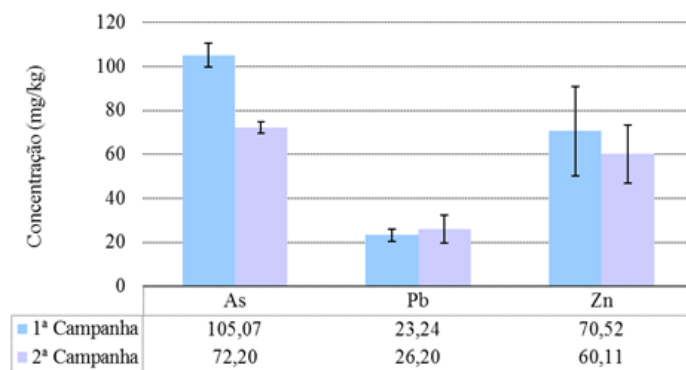


Figura 38 - Média $\pm$ erro-padrão dos metais, durante a 1ª e 2ª campanha, na área delimitada pelos círculos de 6 e de 20 km.

Para se averiguar se a diferença observada, na concentração de metais entre a primeira e segunda campanha de amostragem, utilizou-se o teste de correlação. Com este teste observou-se que a concentração em arsênio e em zinco na primeira e segunda campanha apresentam uma correlação para ambas áreas de amostragem. No entanto, o chumbo não apresenta correlação para área delimitada entre 6 e 20 km. Esta análise sugere que existe uma relação entre a dispersão dos materiais libertados pelas chaminés e a concentração em arsênio e em zinco nas duas campanhas de amostragem.

A possível influência da dispersão dos materiais libertados pelas chaminés com a concentração em chumbo só foi observada na área limitada pelo círculo de 6 km. Possivelmente existe uma outra fonte difusa da concentração de chumbo nesta região, fazendo com que não haja uma correlação entre os valores da concentração da primeira e da segunda campanha de amostragem na área mais afastada.

6.1.2. Discussão de resultado da análise geoestatística

Relativamente à concentração do arsénio, na primeira campanha, foi possível observar 6 zonas com concentração mais elevada, enquanto na segunda campanha destacam-se 4 zonas de concentração mais elevada. Estas zonas foram designadas por A, B, C, D, E e F na primeira campanha e por A, B, C e D na segunda campanha.

Na primeira campanha apenas os pontos D, E e F, localizados a sudeste das duas chaminés, correspondem à região onde foram registados os valores mais elevados para a concentração em arsénio. Estes pontos seguem a direção preferencial do vento (de NW para SE) e poderão estar associados com a dispersão dos materiais provenientes das chaminés da central.

Os pontos B e C situam-se a nordeste das chaminés, e apesar de a sua localização não seguir a direção predominante do vento, nas situações em que a velocidade do vento é mais forte há uma inversão da direção do vento de sul para norte, com predominância na direção SW-NE, em particular durante o mês de Outubro (Lourenço, 2011), o que sugere que a elevada concentração nestes pontos também poderá estar associada com a dispersão dos materiais provenientes das chaminés da central.

O ponto A localiza-se a noroeste da central, o seu foco de concentração nesta região não pode estar associado à dispersão de poluentes com origem nas chaminés. Poderá, no entanto, ter o contributo das outras instalações industriais presentes e que se situam precisamente a noroeste das chaminés bem como o contributo da dispersão de materiais com origem nas pilhas de carvão, situadas nesta direção a poucos metros das chaminés.

Para a segunda campanha, a localização do ponto A, coincide com a localização do ponto A na primeira campanha (junto a central). A interpretação destes valores terá o mesmo seguimento dos resultados obtidos na 1ª campanha.

O ponto B situa-se a este das duas chaminés. No entanto, a inversão da direção predominante do vento de SW para NE, sugere a influência da dispersão de materiais com origem nas chaminés da central contribuindo para a presença de uma elevada concentração nesta região.

O ponto C e D estão relativamente próximos e situados na direção sudeste das duas chaminés da central. Sendo esta a direção predominante do vento, é de esperar que os valores obtidos estejam relacionados com a dispersão de materiais com origem nas chaminés da central.

Relativamente à dispersão espacial da concentração do chumbo, para a primeira campanha, destacam-se dois pontos: um, muito próximo as duas chaminés, com uma concentração não muito significativa, a nordeste das chaminés, e o outro ponto situado na mesma direção, distância aproximadamente de 11 km, com uma concentração mais acentuada, cujo valor máximo registado foi de 55.40 mg/kg. No entanto, a norte e a sul das chaminés ocorrem valores de baixa concentração, inferiores a 8 mg/kg.

Na segunda campanha apenas se destaca uma zona de valor anómalo para a concentração em chumbo, localizada a sudeste das duas chaminés, com um máximo de 120 mg/kg. Nesta campanha, o valor da concentração em chumbo é o dobro do valor da concentração máxima registrada na primeira campanha, apesar de os valores da 2ª campanha, em média, serem inferiores aos da 1ª campanha.

Experimentalmente eliminou-se este valor anómalo e observou-se a dispersão da concentração em chumbo em relação aos restantes pontos de amostragem, com evidência da dispersão no sentido nordeste para sudeste, o que revela que a dispersão segue o sentido da direção predominante do vento (NW para SE).

A dispersão espacial da concentração em zinco, na primeira e segunda campanha, apresenta apenas um ponto anómalo com concentração relevante, situado na região nordeste com um valor máximo de 389,39 mg/kg na primeira campanha e de 253,61 mg/kg na segunda campanha. Para os restantes pontos de amostragem observaram-se valores com concentração baixa. Esses valores anómalos são bastante elevados o que origina uma distorção da dispersão não permitindo visualizar a dispersão dos restantes pontos de amostragem.

Procedeu-se à eliminação desse valor anómalo da primeira e da segunda campanha, de modo a visualizar a concentração em torno de todos os pontos amostrados. Observou-se nitidamente o comportamento da dispersão da concentração de zinco em toda a área amostrada; este comportamento está de acordo com a dispersão da concentração observada

para os restantes metais estudados, fortemente dependente direção e intensidade do vento da região, com um gradiente crescente da concentração de nordeste para sudeste.

Capítulo 7

7.1. Conclusão e perspectiva futuras

7.1.1. Conclusão

Ao longo deste trabalho pretendeu-se analisar a dispersão de metais pesados na zona envolvente às chaminés da central termoelétrica de Sines.

Os resultados foram obtidos no decorrer de duas campanhas de amostragem. As medições foram feitas *in situ* com um equipamento portátil de Fluorescência de Raios-X. Os locais de amostragem da primeira campanha de amostragem coincidiram com os locais de amostragem da segunda.

Foram medidos cerca de vinte elementos (As, Ba, Ca, Co, Cu, Fe, Hg, K, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, S, Sb, Se, Sr, Ti, Zn e Zr). Desses elementos detetados, só foram selecionados alguns, que se destacaram como os potencialmente mais perigosos à saúde humana: As, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn. Posteriormente, as médias da concentração desses metais selecionados, foram comparados com os limites da legislação Holandesa, devido à inexistência de legislação Portuguesa, a fim de se identificar quais dos elementos se encontravam acima dos limites legais. No entanto, é importante referir que a legislação Holandesa apenas apresenta valores de referência para o solo, independentemente da sua utilização, ou seja, para solo com uso industrial, agrícola e residencial apresentam apenas um valor de referência.

Entre os metais potencialmente mais perigosos, apenas o arsénio e o mercúrio apresentaram valores da concentração no solo mais elevado em ambas as campanhas de amostragem, com valores superiores aos máximos permitidos pela legislação adotada, sendo que a concentração dos restantes elementos apresentaram valores abaixo dos limites máximos permitidos pela legislação. No entanto, a concentração de mercúrio embora acima do limite recomendado pela legislação, apenas apresentou duas leituras das 40 realizadas no decorrer de todo o processo de amostragem, tendo sido considerado estes valores pontuais e sem representação estatística.

Relativamente à concentração de cobre e de níquel, o número de leituras registadas também não foram suficientes para tratamento estatístico, apesar da concentração do cobre apresentar mais leituras do que o mercúrio o seu número não é estatisticamente representativo. A concentração de níquel só foi observada apenas numa leitura durante a primeira campanha.

Mediante estas limitações e para as análises pretendidas no âmbito deste trabalho, só foram considerados o arsénio, o chumbo e o zinco que apresentaram um número de leituras estatisticamente representativas. Por outro lado, outros metais típicos associados à combustão de carvão, tais como crómio e cádmio, não foram detetados o que pode estar diretamente relacionado com o limite de deteção do equipamento utilizado na amostragem.

Os resultados obtidos mostram que na primeira campanha os valores da concentração dos metais apresentaram valores mais elevado do que na segunda campanha. Estes resultados podem estar diretamente ligados ao facto de que a segunda campanha de amostragem ter sido realizada durante um período de chuva intensa com uma elevada humidade dos solos, o que pode ter influenciado os resultados uma vez que o equipamento usado é sensível à humidade. Por outro lado, a central esteve parada durante um mês na segunda campanha de amostragem o que pode ter influenciado indiretamente os resultados.

Observou-se também que a dispersão dos metais segue a direção predominante do vento e que a área de amostragem delimitada pelo círculo de 6 e de 20 km, corresponde à área de maior influência em que foram registrados valores mais elevados da concentração. Este facto pode estar relacionado com a altura das chaminés da central, uma vez que potencia a dispersão até distâncias mais longínquas em relação às

chaminés, e pela direção e intensidade do vento da região, que faz com que a dispersão ocorra na direção predominante do vento (NW-SE). Adicionalmente, a inversão da direção predominante do vento, em particular durante o mês de outubro, justifica a elevada concentração verificada na região a nordeste das chaminés da central.

Mediante os resultados obtidos podemos concluir que existe uma relação entre a dispersão dos materiais com potencial origem nas chaminés da central e a concentração dos metais (As, Pb e Zn) registados no solo durante as duas campanhas de amostragem. Esta relação é fortemente dependente da direção e intensidade do vento responsável pela dispersão e deposição dos materiais no solo.

No entanto, os valores registados para a concentração de metais no solo não pode ser totalmente explicada pela dispersão dos materiais das chaminés da central termoelétrica de Sines, uma vez que, existem na região diversas empresas indústrias, que podem também emitir poluentes com características semelhantes.

7.1.2. Perspetivas Futuras

No decorrer deste trabalho, foi feita uma análise da dispersão da concentração dos metais pesados, no solo, na região envolvente as chaminés da central termoelétrica de Sines. Foram feitas medições *in situ* da concentração dos metais pesados diretamente no solo. No entanto, para a avaliação dos eventuais mecanismos que deram origem a essas concentrações no solo e assim relacioná-las com uma fonte de emissão específica, seria necessário incluir outros tipos de estudos mas que não se inserem no âmbito desta dissertação.

- Analisar todas as principais fontes emissoras da região, procedendo a um estudo das características químicas e físicas dos materiais libertadas para a atmosfera.
- Proceder à análise dos materiais retidos nas chaminés destas instalações industriais, permitindo obter uma melhor caracterização do material filtrado.
- Analisar os solos quanto ao seu teor em matéria orgânica e composição química e física de base.

- Analisar para além dos 20 km, para verificar até onde vai a influência das chaminés.
- Analisar laboratorialmente amostras do solo, com mesmo método e complementado com outros métodos, de modo a eliminar a interferência da humidade do solo.
- Conhecer a geologia local, para entender mais sobre o comportamento dos metais no solo, principalmente nos pontos amostrados em que foram detetados maiores valores anómalos de concentração.
- Investigar qual a origem e/ou causa dos pontos anómalos detetados.
- Análise da correlação entre os elementos estudados.

Referências Bibliográficas

AAC, Agri-pro Ambiente, Consultores S.A. (2004). *Estudo de impacto ambiental do Projeto de Dessulfuração da Central Termoelétrica de Sines*, EDP, Vol. I- Resumo Não Técnico, pp.8.

AAC, Agri-pro Ambiente, Consultores S.A. (2008). *Estudo do Impacto Ambiental dos Projetos de Conversão e de Loteamento da Refinaria de Sines*, Galp Energia, Vol. 2, Cap. 4.

AAP (2004), American Academy of Pediatrics. Committee on Environmental Health. *Ambient Air Pollution: Health Hazards to Children. Pediatrics*. 114:1699-1707. Acedido em 14 de Fevereiro de 2012, em: <http://pediatrics.aappublications.org/content/114/6/1699.full.pdf>.

Adriano, D.C., Page, A.L., Elseewi, A.A., Chang, A.C., e Straughan, I. (1980). *Utilization and disposal of fly ash and other coal residues in terrestrial ecosystems: a review*. J. Environm. Qual., Vol. 9:03, pp. 333 – 334.

AGP, aicep Global Parques (2010), *Zils Global Parques*. Acedido em 6 de Junho de 2012, em: <http://www.globalparques.pt/pt/parques-empresariais/zils>.

Alloway, B.J. (1990). *Heavy metals in soils*. John Wiley and Sons, Inc., New York, ISBN 0470215984, pp. 339.

Alloway, B.J. e Ayres, D.C., (1993). *Chemical Principles of Environmental Pollution*. Blackie Academic & Professional, London; New York, ISBN 0751400130, pp. 291.

Barbosa, P. (2010). *Central de Sines*, Museu da eletricidade. Acedido em Abril 2012, em: http://wikienergia.com/~edp/index.php?title=Central_de_Sines.

Braga, A., Pereira, L.A.A. e Saldiva, P.H.N. (2003). *Poluição atmosférica e seus Efeitos na Saúde Humana*. Faculdade de Medicina da USP, São Paulo, Brasil.

Carlton, C. (Ed.) (2007). *Derivation methods of soil screening values in Europe*, A review and evaluation of national procedures towards harmonization, European Commission, Joint Research Centre, Ispra, EUR 22805-EN, pp. 306.

CCDR (2004), Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional do Alentejo. *Projeto Sinesbioar - Relatório Técnico Intercalar*.

CERENA (2008). *Revisão do Plano Diretor Municipal (PDM) de Sines – Qualidade do Ambiente*. Estudos de caracterização. Acedido em 16 de Março de 2012, em: <http://www.sines.pt/PT/Viver/Urbanismo/revisaopdm/documentos/Documents/4%20-%20Caracteriza%C3%A7%C3%A3o%20e%20Diagn%C3%B3stico%20-%20Volume%20IV%20-%20Estudos%20de%20caracteriza%C3%A7%C3%A3o.pdf>

Chander, K., Dyckmans, J., Joergensen, R.G., Meyer, B. e Raubuch, M. (2001). *Different sources of heavy metals and their long-term effects on soil microbial properties*. Biology and Fertility of Soils 34 (4), pp. 241-247.

Ciencewicki, J. e Jaspers, I. (2007). *Air Pollution and Respiratory Viral Infection*. Inhal. Toxicol. 19:1135–1146.

Clark, I. (1979). The semivariogram-Part I. Eng e Min. J., 180 (7): 90-94.

CMS (2001), Câmara Municipal de Sines. Acedido em 12 de Abril de 2012, em: <http://www.sines.pt/pt/Paginas/default.aspx>.

CMS (2007), Câmara Municipal de Sines. *História, Geologia e Morfologia*. Acedido em 8 de Junho de 2012, em: <http://www.sines.pt>.

Dinis, M.L., Fiúza, A., Góis J., Carvalho, J.S., Castro, A.C.M. (2011). *Assessment of direct radiological risk and indirect associated toxic risks originated by Coal-Fired Power Plants*. Radioprotection, Vol. 46, nº 6 (2011) S137–S143, EDP Sciences, 2011.

Dinis, M.L., Góis J., Fiúza, A., Carvalho, J.S., Castro, A.C.M. (2012). *Assessment of heavy metals in soils in the surroundings of a coal-fired power plant*. Best paper award in Environmental Science and Technology Conference, June 24-29, Houston, USA:

EDP (2009), Energia de Portugal. *Banco de imagens*. Acedido em 22 de setembro de 2011, em: <http://www.edp.pt/pt/media/bancodeimagens/Pages/BancodeImagens.aspx>

EDP (2009), Energia de Portugal. *Declaração Ambiental de 2009: Central Termoelétrica de Sines*. Direção de Produção Térmica. EDP produção.

EDP (2010), Energia de Portugal. *Declaração Ambiental de 2010: Central Termoelétrica de Sines*. Atualização da Declaração ambiental de 2009. Direção de Produção Térmica. EDP produção.

El-Kenawy, Z.A., Angle, J.S., Gewaily, E.M., El-Wafai, N.A., Van Berkum, P., Rufus, L.C. e Ibekwe, M.A. (1997). *Zinc and cadmium effects on the early stages of nodulation in white clover*. Agronomy Journal 89, 875-880.

Elliott, T.C., Kao, C., Swanekamp, R.C. (1997). *Standard Handbook of Powerplant Engineering*. 2^a edição, McGraw-Hill Professional, ISBN 0-07-019435-1.

Ellis, R.J., Morgan, P., Weightman, A.J. e Fry, J.C. (2003). *Cultivation dependent approaches for determining bacterial diversity in heavy-metal-contaminated soil*. Applied and Environmental Microbiology 69, 3223-3230.

E-PRTR (2012). *The European Pollutant Release and Transfer Register*. Acedido em 26 de Abril de 2012, em: <http://prtr.ec.europa.eu/PollutantReleases.aspx>.

Ferret, L.S. (2004). *Zeolitas de cinzas de carvão: síntese e uso*. Dissertação para obtenção do grau de Doutor em Engenharia, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil.

Fiúza, A. (2009). Apontamentos teóricos para a disciplina de Análise de Riscos e Regeneração de Solos do 2º ano do Mestrado em Engenharia de Minas e Geo-Ambiente. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Porto, Portugal.

Foreman, E.K. (1991). *Survey Sampling Principles*. Marcel Dekker, New York, pp. 497.

Freiberg, C., Fellay, R., Bairochm, A., Broughton, W.J., Rosenthal, A. e Perret, X., (1997). *Molecular basis of symbiosis between Rhizobium and legumes*. Nature 387 (6631), 394-401.

Gabbard, A. (1993). Coal Combustion: Nuclear Resource or Danger. Oak Ridge National Laboratory Review 26 (3-4): 18-9. Acedido em 13 de Agosto de 2012, em: <http://www.ornl.gov/info/ornlreview/rev26-34/text/colmain.html>.

GISA (2011), *Gestão Integrada de Saúde e Ambiente*. Acedido em 19 de Abril de 2012, em: <http://www.gisaproject.org/>.

González, S.R. (2002). *Sources and processes affecting levels and composition of atmospheric particulate matter in the Western Mediterranean*. Departament d'Enginyeria Minera i Recursos Naturals, Universitat Politècnica de Catalunya, ISBN 8468809454.

GPC, Georgia Power Company (2012). *Plant Robert W. Scherer*. Acedido em 4 de Julho de 2012, em: <http://www.georgiapower.com/about/pdf/Plant%20sherer%20Brochure.pdf>.

Gugerli, D. (1996). *Redeströme*. Zur Elektrifizierung der Schweiz 1880-1914, Chronos Verlag. Zúrique.

Huijbregts, C.J. (1975). *Regionalized variables and quantitative analysis of spatial data*. In: Davis, J.C. e McCullagh, M.j. (ed) Display and analysis of spatial data. New York, John Wiley. pp.38-53.

IEA (2008), International Energy Agency. Agência da Organização para a Cooperação e o Desenvolvimento Económico (OCDE). World Energy Outlook 2008. Paris.

INE (2001), Instituto Nacional de Estatística. *Censos 2001*. Acedido em 15 de Abril de 2012, em: <http://www.ine.pt/censos2001>.

INE (2012), Instituto Nacional de Estatística. Acedido em 21 de Abril de 2012, em: http://www.ine.pt/xportal/xmain?xpgid=ine_main&xpid=INE.

INE (2012), Instituto Nacional de Estatística. *Censos de 2011*. Acedido em 6 de Setembro de 2012, em: <http://mapas.ine.pt/map.phtml>.

Isaaks, E.H. e Srisvastava, R.M. (1989). *An Introduction to Applied Geostatistics*. Oxford university press. New York, pp.561.

Journal, A.G. e Huijbregts, C.J. (1978). *Mining Geoestistics*. Academic Press, London, pp.600.

Kaiser, J. (2005). *Mounting evidence indicts fine-particle pollution*. Science, n.61, p.1858-1861. DOI: 10.1126/science.307.5717.1858.

Kitto, J.B. e Stultz S.C. (2005). *Steam/ its Generation and use*. 41st edition. The Babcock e Wilcox Company, Barberton, Ohio, USA.

Lourenço, P.P. (2011). *Contributos para um modelo espacial de dispersão atmosférica de partículas na envolvente de uma central térmica de carvão*. Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Minas e Geo-Ambiente – 2010/2011 - Departamento de Engenharia de Minas, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal.

Marcuzza, S.F. e Fonseca, J. (2004). *Carvão Combustível de Ontem. Núcleo amigo da terra Brasil*. Acedido em 10 de Setembro de 2011, em: http://www.natbrasil.org.br/Docs/carvao_combustiveldeontem.pdf

Matheron, G. (1965). *Les variables Régionalisées et leur Estimation*. Paris, Masson et Cie, pp. 212.

McBride, M.B. (1994). *Environmental chemistry of soils*. Oxford University Press. New York, USA.

Nascimento, M.A.R. e Lora, E.E.S. (2004). *Geração Termoelétrica: Planeamento, Projeto de Operação*. Vols. 1 e 2, 2ª edição, INTERCIÊNCIA. Rio de Janeiro, Brasil.

Nascimento, V.F. (1999). *Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios x por dispersão de energia (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF)*. Departamento de Ciências Exatas/ESALQ, Lab. de Instrumentação Nuclear/CENA. São Paulo, Brasil.

Ramage, J. (2003). *Guia da Energia*. Monitor - Projetos e Edições, Lda, 1º Edição. ISBN 972-9413-54-1.

Rohde, G.M., Zwonok, O., Chies, F., e Silva, N.I.W. (2006). *Cinzas de carvão fóssil no Brasil- Aspetos técnicos e Ambientais*. Cientec. Vol. 1. Porto Alegre, p.202.

Schobert, H.H. (2002). *Energy and Society, an Introduction*. Taylor & Francis. New York, p.241–255.

Serra, F.C. (2010). *Implementação de Fontes de Energia Renovável em Meio Urbano. O Caso do Bairro da Portela de Sacavém*. Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Física Tecnológica. Instituto Superior Técnico. Universidade Técnica de Lisboa.

Soares, A. (2006). *Geoestatística para as Ciências da Terra e do Ambiente*. 2ª Edição, IST Press. Lisboa.

Van Gestel, C.A.M., (2008). *Physico-chemical and biological parameters determine metal bioavailability in soils*. Science of the Total Environment. 406, 385-395.

Vieira, M. (2008). *Amostragem*. Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Matemática. Departamento de Matemática da Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal.

Wang, S., Wu, H. (2006). *Environmental-benign utilization of fly ash as low-cost adsorbents*. J. Hazard Materials, Vol. 136, p 486-501.

WHO (2005), World Health Organization. *Particulate Matter Air Pollution: How it Harms Health*. Fact Sheet Euro/04/05, Berlin, Copenhagen, Rome.

Windfinder (2012). *Estatística de vento e condições atmosféricas de Sines*. Acedido em 24 de Abril de 2012, em: http://pt.windfinder.com/windstats/windstatistic_sines.htm.

Yamamoto, J.K. (2001). *Análise geoestatística*. In: Yamamoto, J.K (org.). Avaliação e classificação de reservas minerais. São Paulo, EDUSP/FAPESP, p.49-68.

Yost, R.S., Uehara, G., e Fox, R.L. (1982). *Geostatistical analysis of soil chemical properties of large land areas*. II. Kriging. Soil Science Society of America Journal, Vol. 46,nº5, p. 1033-1037.

ANEXOS

Anexo 1

Anexo 1. 1: Tabela de concentrações dos elementos detetados pelo equipamento de fluorescência de raio-X.

Leitura	As	Ba	Ca	Co	Cu	Fe	Hg	K	Mn	Mo	Ni	Pb	Rb	S	Sb	Se	Sr	Ti	Zn	Zr
1	88,5	162,5	5832,5	n.d.	n.d.	7772,0	n.d.	37763,0	135,5	n.d.	n.d.	22,0	62,0	8703,0	n.d.	n.d.	29,5	1599,0	135,0	34,5
2	76,5	148,0	4196,5	n.d.	n.d.	5307,5	n.d.	26219,5	687,0	n.d.	n.d.	14,0	24,0	8300,5	n.d.	n.d.	15,5	1082,5	10,0	34,0
3	78,0	298,0	12426,0	n.d.	n.d.	23920,0	n.d.	29053,0	682,0	n.d.	n.d.	35,0	54,0	n.d.	n.d.	n.d.	65,0	9634,0	28,0	60,0
4	132,0	1567,0	29845,0	n.d.	64,0	n.d.	n.d.	n.d.	1487,0	n.d.	n.d.	n.d.	54,0	n.d.	n.d.	n.d.	329,0	32977,0	89,0	209,0
5	74,0	244,0	14680,0	n.d.	n.d.	27311,0	n.d.	32908,0	579,0	n.d.	n.d.	19,0	49,0	n.d.	n.d.	n.d.	55,0	3503,0	39,0	47,0
6	69,0	198,0	5926,0	n.d.	n.d.	5190,0	n.d.	49626,0	159,0	n.d.	n.d.	12,0	38,0	9429,0	n.d.	n.d.	21,0	1614,0	12,0	37,0
7	63,0	195,0	4753,0	n.d.	n.d.	8281,0	n.d.	40490,0	204,0	n.d.	n.d.	15,0	46,0	n.d.	n.d.	n.d.	25,0	3485,0	25,0	89,0
8	114,0	936,0	n.d.	n.d.	n.d.	83843,0	n.d.	38780,0	713,0	n.d.	n.d.	89,0	149,0	n.d.	n.d.	n.d.	98,0	10091,0	96,0	140,0
9	137,0	1713,0	68411,0	n.d.	66,0	n.d.	21,0	n.d.	791,0	n.d.	n.d.	25,0	40,0	n.d.	n.d.	n.d.	1498,0	14909,0	84,0	378,0
10	72,0	360,0	35613,0	n.d.	n.d.	17962,0	10,0	15108,0	1429,0	27,0	n.d.	25,0	67,0	11632,0	n.d.	n.d.	97,0	2569,0	162,0	78,0
11	79,0	304,0	31630,0	n.d.	n.d.	18957,0	n.d.	38209,5	6402,5	n.d.	n.d.	12,5	39,0	63846,0	n.d.	n.d.	28,5	2401,0	35,0	61,0
12	79,0	275,0	4062,0	n.d.	n.d.	16095,0	n.d.	48409,0	523,0	n.d.	n.d.	21,0	27,0	9950,0	n.d.	n.d.	19,5	3527,0	12,0	55,0
13	74,0	232,0	15095,0	n.d.	n.d.	23023,0	n.d.	15633,0	399,0	n.d.	n.d.	n.d.	25,5	14685,0	n.d.	n.d.	165,0	5592,5	23,0	99,0
14	66,0	n.d.	4694,0	n.d.	n.d.	6071,0	n.d.	22901,0	193,0	n.d.	n.d.	n.d.	31,0	7944,0	n.d.	n.d.	28,0	2001,0	n.d.	68,0
15	74,0	624,0	50387,0	n.d.	41,0	37800,0	n.d.	10988,0	761,0	n.d.	n.d.	50,0	61,0	13806,0	n.d.	n.d.	121,0	8049,0	114,0	73,0
16	115,0	388,0	1602,0	n.d.	n.d.	29545,0	n.d.	34787,0	2559,0	n.d.	n.d.	25,0	76,0	7218,0	n.d.	n.d.	49,0	n.d.	28,0	157,0
17	163,0	719,0	n.d.	n.d.	n.d.	51932,0	n.d.	29264,0	263,0	n.d.	n.d.	18,0	96,0	n.d.	n.d.	n.d.	139,0	7139,0	55,0	108,0
18	93,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5848,0	n.d.	n.d.	181,0	n.d.	n.d.	n.d.	11,0	n.d.	n.d.	n.d.	281,0	951,0	n.d.	30,0
19	106,0	461,0	5665,0	n.d.	n.d.	23424,0	n.d.	46291,0	1250,0	n.d.	n.d.	23,0	66,0	n.d.	n.d.	n.d.	48,0	6394,0	26,0	177,0
20	92,5	207,0	44463,0	n.d.	n.d.	16623,6	n.d.	25478,6	333,5	n.d.	n.d.	12,0	55,5	13353,0	n.d.	n.d.	93,5	2568,5	19,5	59,0
21	83,0	n.d.	67208,0	n.d.	n.d.	8985,0	n.d.	13205,0	464,0	n.d.	n.d.	n.d.	19,0	n.d.	n.d.	n.d.	42,0	1615,0	12,0	23,0
22	90,0	n.d.	3736,0	n.d.	n.d.	14380,0	n.d.	26097,0	236,0	n.d.	n.d.	14,0	26,0	8963,0	n.d.	n.d.	12,0	5610,0	22,0	158,0

23	82,0	271,0	16827,0	n.d.	n.d.	13712,0	n.d.	35818,0	275,0	n.d.	n.d.	13,0	44,0	11375,0	n.d.	n.d.	38,0	1408,0	10,0	44,0
24	138,0	1011,0	3894,0	n.d.	n.d.	68100,0	n.d.	78883,0	3153,0	n.d.	n.d.	30,0	123,0	n.d.	n.d.	n.d.	46,0	11109,0	94,0	299,0
25	138,0	955,0	n.d.	324,0	79,0	n.d.	n.d.	41313,0	1355,0	n.d.	n.d.	31,0	119,0	n.d.	n.d.	n.d.	124,0	14067,0	53,0	145,0
26	119,5	678,0	12945,0	n.d.	n.d.	70570,5	n.d.	n.d.	899,6	n.d.	n.d.	25,5	53,5	18712,0	n.d.	n.d.	44,5	9358,5	32,5	221,0
27	164,0	n.d.	1604,0	487,0	44,0	n.d.	n.d.	n.d.	351,0	n.d.	n.d.	39,0	40,0	25761,0	n.d.	n.d.	37,0	12183,0	22,0	209,0
28	79,0	n.d.	2126,0	n.d.	n.d.	8087,0	n.d.	24596,0	101,0	n.d.	31,0	n.d.	29,0	10227,0	n.d.	n.d.	17,0	800,0	12,0	10,0
29	73,0	144,0	35151,0	n.d.	n.d.	7962,0	n.d.	24915,0	731,0	8,0	n.d.	10,0	34,0	12076,0	n.d.	n.d.	42,0	1037,0	96,0	38,0
30	104,0	314,0	n.d.	n.d.	n.d.	19511,0	n.d.	n.d.	263,0	n.d.	n.d.	10,0	25,0	n.d.	n.d.	n.d.	39,0	2818,0	35,0	51,0
31	81,0	230,0	3072,0	n.d.	n.d.	26971,0	n.d.	28673,0	2034,0	n.d.	n.d.	13,0	40,0	n.d.	n.d.	n.d.	26,0	6655,0	26,0	116,0
32	146,0	1100,0	27133,0	404,0	62,0	93693,0	n.d.	38447,0	1362,0	n.d.	n.d.	42,0	109,0	n.d.	n.d.	5,0	86,0	10455,0	179,0	152,0
33	72,0	n.d.	16426,0	n.d.	n.d.	8288,0	n.d.	22796,0	907,0	n.d.	n.d.	n.d.	19,0	9589,0	n.d.	n.d.	11,0	1239,0	12,0	25,0
34	75,7	303,5	8637,0	n.d.	n.d.	19778,3	n.d.	49918,3	1053,0	n.d.	n.d.	30,0	54,3	11655,0	n.d.	n.d.	45,3	3576,7	56,0	75,5
35	116,0	727,0	33613,0	n.d.	49,0	98306,0	n.d.	41253,0	1980,0	n.d.	n.d.	26,0	97,0	n.d.	n.d.	n.d.	102,0	12675,0	126,0	138,0
36	128,0	667,0	24035,5	n.d.	65,5	87489,0	n.d.	38084,0	3767,5	n.d.	n.d.	70,0	95,5	n.d.	n.d.	n.d.	50,0	10471,5	552,0	189,5
37	152,0	1438,0	2463,0	n.d.	n.d.	94633,0	n.d.	31732,0	430,0	n.d.	n.d.	23,0	119,0	38048,0	115,0	n.d.	84,0	16612,0	63,0	228,0
38	101,0	722,0	5589,0	n.d.	n.d.	71916,0	n.d.	13790,0	2607,0	n.d.	n.d.	20,0	89,0	15753,0	n.d.	n.d.	70,0	11984,0	66,0	203,0
39	113,0	752,0	2866,0	333,0	31,0	n.d.	n.d.	n.d.	2881,0	n.d.	n.d.	20,0	64,0	n.d.	n.d.	n.d.	54,0	11292,0	123,0	160,0
40	80,0	n.d.	41450,0	n.d.	n.d.	34970,0	n.d.	21192,0	355,0	n.d.	n.d.	15,0	51,0	42951,0	n.d.	n.d.	37,0	5528,0	33,0	95,0

Anexo 1. 2: Concentrações dos elementos detetados pelo equipamento de fluorescência de raio-X.

Leitura	As	Ba	Ca	Co	Cu	Fe	Hg	K	Mn	Mo	Ni	Pb	Rb	S	Sb	Se	Sr	Ti	Zn	Zr
1	65,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4753,0	n.d.	n.d.	101,0	n.d.	n.d.	16,0	85,0	n.d.	n.d.	n.d.	60,0	1304,0	30,0	27,0
2	58,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5118,0	n.d.	n.d.	420,0	n.d.	n.d.	19,0	66,0	n.d.	n.d.	n.d.	28,0	1297,0	22,0	52,0
3	76,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	8764,0	n.d.	n.d.	74,0	9,0	n.d.	n.d.	34,0	n.d.	n.d.	n.d.	44,0	1655,0	15,0	46,0
4	101,0	1817,0	n.d.	n.d.	42,0	74805,0	n.d.	n.d.	926,0	n.d.	n.d.	n.d.	64,0	n.d.	n.d.	n.d.	270,0	19616,0	83,0	229,0
5	58,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4609,0	n.d.	n.d.	118,0	n.d.	n.d.	n.d.	16,0	n.d.	n.d.	n.d.	27,0	1143,0	18,0	17,0
6	56,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	8611,0	n.d.	n.d.	123,0	n.d.	n.d.	17,0	61,0	n.d.	n.d.	n.d.	80,0	1983,0	22,0	62,0
7	60,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2396,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	19,0	44,0	n.d.	n.d.	n.d.	21,0	1398,0	n.d.	65,0
8	80,0	n.d.	n.d.	n.d.	29,0	34524,0	n.d.	n.d.	327,0	n.d.	n.d.	35,0	123,0	n.d.	n.d.	n.d.	91,0	6468,0	71,0	171,0
9	60,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5217,0	n.d.	n.d.	67,0	n.d.	n.d.	13,0	60,0	n.d.	n.d.	n.d.	93,0	1081,0	9,0	55,0
10	67,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	10258,0	n.d.	n.d.	194,0	n.d.	n.d.	24,0	88,0	n.d.	n.d.	n.d.	93,0	3184,0	31,0	225,0
11	53,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2192,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	8,0	18,0	n.d.	n.d.	n.d.	20,0	n.d.	12,0	38,0
12	67,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5391,0	n.d.	n.d.	69,0	n.d.	n.d.	16,0	46,0	n.d.	n.d.	n.d.	21,0	2559,0	11,0	111,0
13	72,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	13052,0	n.d.	n.d.	271,0	n.d.	n.d.	n.d.	31,0	n.d.	n.d.	n.d.	122,0	5206,0	22,0	126,0
14	56,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1847,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	10,0	26,0	n.d.	n.d.	n.d.	299,0	n.d.	n.d.	29,0
15	70,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	16956,0	n.d.	n.d.	626,0	n.d.	n.d.	17,0	60,0	n.d.	n.d.	n.d.	55,0	4307,0	53,0	122,0
16	55,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3615,0	n.d.	n.d.	89,0	n.d.	n.d.	11,0	28,0	n.d.	n.d.	n.d.	12,0	1953,0	9,0	70,0
17	81,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Metal	n.d.	n.d.	175,0	n.d.	n.d.	25,0	97,0	n.d.	n.d.	n.d.	108,0	4453,0	79,0	97,0
18	69,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3256,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	9,0	10,0	n.d.	n.d.	n.d.	386,0	n.d.	18,0	37,0
19	75,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	14222,0	n.d.	n.d.	691,0	n.d.	n.d.	15,0	46,0	n.d.	n.d.	n.d.	81,0	5018,0	98,0	191,0
20	76,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	10066,0	n.d.	n.d.	134,0	n.d.	n.d.	16,0	59,0	n.d.	n.d.	n.d.	71,0	1937,0	19,0	67,0
21	64,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	7892,0	n.d.	n.d.	347,0	n.d.	n.d.	23,0	36,0	n.d.	n.d.	n.d.	51,0	802,0	61,0	56,0
22	67,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	12027,0	n.d.	n.d.	83,0	n.d.	n.d.	25,0	68,0	n.d.	n.d.	n.d.	21,0	5954,0	68,0	237,0
23	93,0	1541,0	n.d.	n.d.	36,0	25991,0	n.d.	n.d.	1680,0	n.d.	n.d.	162,0	138,0	n.d.	n.d.	n.d.	83,0	2373,0	110,0	160,0
24	75,0	n.d.	n.d.	216,0	n.d.	29360,0	n.d.	n.d.	3392,0	9,0	n.d.	25,0	87,0	n.d.	n.d.	n.d.	40,0	4906,0	48,0	198,0
25	95,0	n.d.	n.d.	603,0	61,0	56409,0	n.d.	n.d.	601,0	n.d.	n.d.	32,0	105,0	n.d.	n.d.	n.d.	123,0	5379,0	40,0	124,0

26	87,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	25349,0	n.d.	n.d.	467,0	n.d.	n.d.	18,0	52,0	n.d.	n.d.	n.d.	32,0	3228,0	51,0	259,0
27	74,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	11069,5	n.d.	n.d.	99,0	n.d.	n.d.	17,5	23,0	n.d.	n.d.	n.d.	22,5	2936,5	13,0	183,0
28	53,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	829,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	34,0	n.d.	n.d.	n.d.	11,0	n.d.	n.d.	16,0
29	55,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2193,0	n.d.	n.d.	59,0	n.d.	n.d.	n.d.	29,0	n.d.	n.d.	n.d.	18,0	647,0	10,0	21,0
30	65,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	9076,0	n.d.	n.d.	461,0	n.d.	n.d.	n.d.	16,0	n.d.	n.d.	n.d.	25,0	2738,0	18,0	80,0
31	52,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	7585,0	n.d.	n.d.	246,0	n.d.	n.d.	29,0	17,0	n.d.	n.d.	n.d.	10,0	3833,0	136,0	107,0
32	78,0	n.d.	n.d.	n.d.	50,0	29970,0	n.d.	n.d.	687,0	n.d.	n.d.	12,0	65,0	n.d.	n.d.	n.d.	77,0	4181,0	38,0	120,0
33	54,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4530,0	n.d.	n.d.	289,0	n.d.	n.d.	13,0	35,0	n.d.	n.d.	n.d.	19,0	837,0	21,0	42,0
34	78,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5232,0	n.d.	n.d.	245,0	n.d.	n.d.	n.d.	55,0	n.d.	n.d.	n.d.	22,0	1844,0	n.d.	77,0
35	80,0	n.d.	n.d.	278,0	30,0	37972,0	n.d.	n.d.	619,0	n.d.	n.d.	23,0	96,0	n.d.	n.d.	n.d.	88,0	4389,0	50,0	199,0
36	80,0	n.d.	n.d.	226,0	n.d.	26873,0	n.d.	n.d.	595,0	n.d.	n.d.	21,0	68,0	n.d.	n.d.	n.d.	42,0	2477,0	351,0	120,0
37	83,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	34247,0	n.d.	n.d.	118,0	n.d.	n.d.	17,0	87,0	n.d.	n.d.	n.d.	62,0	5817,0	39,0	214,0
38	80,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	30711,0	n.d.	n.d.	1366,0	n.d.	n.d.	21,0	90,0	n.d.	n.d.	n.d.	78,0	5295,0	69,0	189,0
39	92,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	60366,0	12,0	n.d.	1668,0	n.d.	n.d.	37,0	50,0	n.d.	n.d.	n.d.	58,0	4571,0	141,0	112,0
40	85,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	39065,0	n.d.	n.d.	1104,0	n.d.	n.d.	16,0	35,0	n.d.	n.d.	n.d.	44,0	1214,0	44,0	62,0

Anexo 1. 3: Concentração média $\pm$ erro-padrão dos metais na 1ª e 2ª campanha de amostragem.