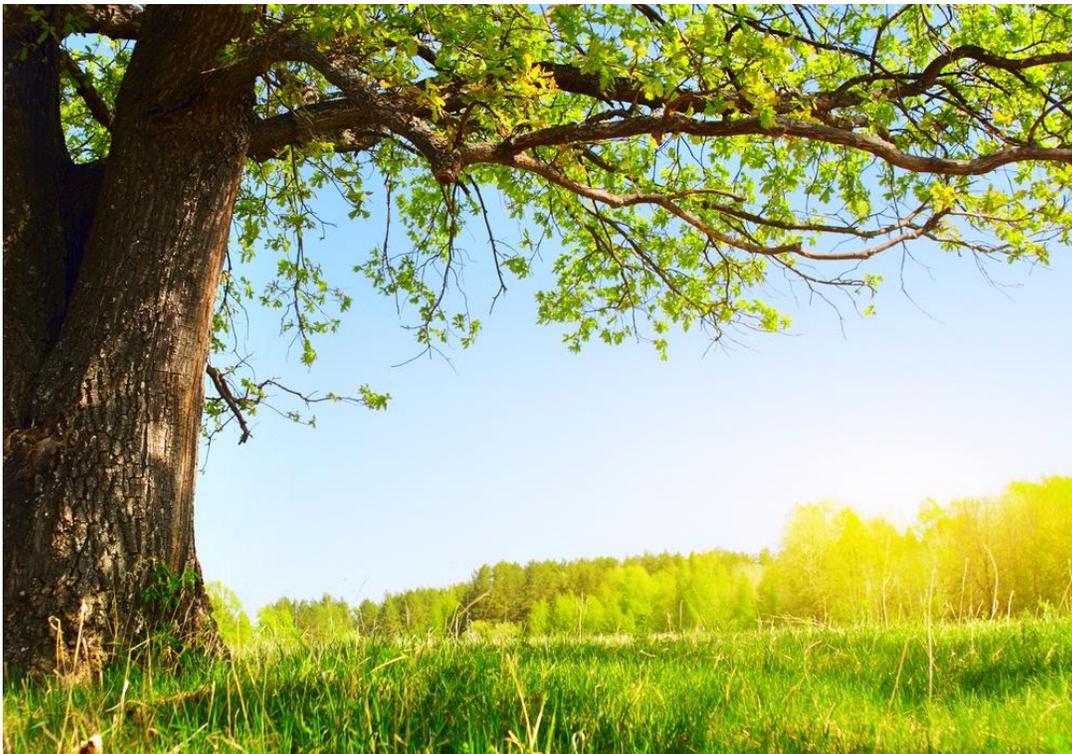


# Guia Setorial para a Proteção e Remediação de Solos e Águas Subterrâneas no Setor Petrolífero

Julho 2016

---





| Índice   | Página |
|--|--------|
| 1 Âmbito e Objetivo.....   | 1      |
| 2 Petróleo, seus constituintes e seus derivados.....   | 2      |
| 2.1 Considerações gerais .....   | 2      |
| 2.2 Constituintes do petróleo .....  | 3      |
| 2.3 Classificação dos TPH.....   | 5      |
| 2.4 Derivados do petróleo.....   | 7      |
| 2.5 Propriedades físico-químicas dos hidrocarbonetos .....                                       | 8      |
| 3 Avaliação da qualidade do solo e/ou águas subterrâneas e gestão de áreas<br>contaminadas ..... | 9      |
| 3.1 Enquadramento geral .....  | 9      |
| 3.2 Fase 1: Avaliação preliminar .....   | 13     |
| 3.2.1 Objetivos .....  | 13     |
| 3.2.2 Processo .....   | 14     |
| 3.2.3 Resultados .....   | 17     |
| 3.3 Fase 2: Avaliação exploratória.....  | 18     |
| 3.3.1 Objetivos .....  | 19     |
| 3.3.2 Processo .....   | 19     |
| 3.3.3 Resultados .....   | 31     |
| 3.4 Fase 3: Avaliação detalhada.....   | 34     |
| 3.4.1 Objetivos .....  | 35     |
| 3.4.2 Processo .....   | 38     |
| 3.4.3 Etapa 1: Identificação do perigo .....   | 39     |

---



|       |  |    |
|-------|--|----|
| 3.4.4 | Etapa 2: Avaliação da Dose-Resposta .....                      | 40 |
| 3.4.5 | Etapa 3: Avaliação da Exposição .....                          | 42 |
| 3.4.6 | Etapa 4: Caracterização do Risco.....                          | 48 |
| 3.4.7 | Etapa 5: Análise de Incertezas .....                           | 52 |
| 3.4.8 | Etapa 6: Cálculo de Valores Objetivo .....                     | 54 |
| 3.4.9 | Resultados .....   | 57 |
| 4     | Projeto de remediação .....                                    | 60 |
| 4.1   | Considerações gerais .....                                     | 60 |
| 4.2   | Definição dos objetivos de remediação.....                     | 63 |
| 4.3   | Técnicas de remediação .....                                   | 65 |
| 4.3.1 | Técnicas de remediação de solos contaminados.....              | 66 |
| 4.3.2 | Técnicas de remediação de águas subterrâneas contaminadas..... | 72 |
| 5     | Plano de monitorização.....                                    | 77 |
| 5.1   | Objetivos.....   | 77 |
| 5.2   | Condições Iniciais.....  | 78 |
| 5.3   | Plano de monitorização .....                                   | 79 |
| 5.3.1 | Desenho da rede de monitorização .....                         | 79 |
| 5.3.2 | Perímetros e proteção .....                                    | 79 |
| 5.4   | Programa analítico e valores objetivo .....                    | 80 |
| 5.5   | Periodicidade de amostragem .....                              | 81 |
| 5.6   | Relatórios periódicos de monitorização.....                    | 82 |
|       | Referências Bibliográficas .....                               | 84 |
|       | Anexos .....   | 88 |
|       | Anexo 1 – Estudo preliminar do local.....                      | 89 |

---



|  |     |
|--|-----|
| Anexo 2 – Métodos de prospecção indireta e métodos <i>screening</i> .....  | 93  |
| <i>Soil-Gas</i> .....  | 97  |
| <i>Head-space</i> .....  | 97  |
| Anexo 3 – Contaminantes e métodos analíticos recomendados para análise laboratorial<br>de contaminação com hidrocarbonetos ..... | 98  |
| Anexo 4 – Amostragem de solos e águas subterrâneas .....   | 100 |
| Anexo 5 – Valores de Referência.....   | 112 |
| Glossário .....  | 116 |
| Acrônimos.....   | 121 |



| Índice de Tabelas  | Página |
|--|--------|
| Tabela 1 – Classes dos TPH e respetivos pontos de ebulição [3].....  | 6      |
| Tabela 2 – Produtos derivados do petróleo com aplicação em Portugal .....  | 7      |
| Tabela 3 – Características físico-químicas gerais dos produtos derivados do petróleo.....                        | 8      |
| Tabela 4 – Cenários de exposição.....  | 45     |
| Tabela 5 – Níveis de caracterização de risco .....   | 51     |
| Tabela 6 – Valores de referência para o MTBE a utilizar no setor petrolífero [37].....                           | 53     |
| Tabela 7 – Técnicas de remediação passivas e ativas. ....  | 65     |
| Tabela 8 – Técnicas de remediação <i>in situ</i> e <i>ex situ</i> .....  | 66     |
| Tabela 10 – Técnicas de remediação de solos contaminados. ....   | 69     |
| Tabela 11 – Técnicas de remediação de águas subterrâneas contaminadas .....                                      | 74     |
| Tabela 12 – Comparação da utilização do PID ou do FID nos métodos <i>Soil-Gas</i> e <i>Head-Space</i> [11] ..... | 95     |
| Tabela 13 – Comparação métodos expeditos de análise.....   | 97     |
| Tabela 14 – Contaminantes e métodos analíticos para o setor petrolífero .....                                    | 98     |
| Tabela 15 – Comparação das opções dos planos de amostragem [17].....   | 103    |
| Tabela 16 – Comparação entre execução de escavações e de sondagens.....  | 108    |



## Índice de Figuras

Página

|  |    |
|--|----|
| Figura 1 – Fluxograma da avaliação da qualidade do solo e/ou águas subterrâneas e gestão de locais contaminados..... | 10 |
| Figura 2 – Metodologia da Fase 1: avaliação preliminar .....   | 14 |
| Figura 3 – Metodologia da Fase 2: avaliação exploratória da qualidade do solo e/ou águas subterrâneas.....           | 20 |
| Figura 4 – Modelo Conceptual de Contaminação [8].....  | 23 |
| Figura 5 – Subtarefas associadas à execução de um Plano de Amostragem .....  | 27 |
| Figura 6 – Exemplo esquemático de um modelo conceptual (Fase 2) [33]. .....  | 33 |
| Figura 7 – Metodologia para a Avaliação Quantitativa de Risco para a saúde humana [7] .....                          | 38 |
| Figura 8 – Metodologia para a Avaliação da Exposição [18].....   | 43 |
| Figura 9 – Metodologia para a Avaliação Quantitativa de Risco para os ecossistemas [7] .....                         | 55 |

## 1 Âmbito e Objetivo

O Guia Setorial para a Proteção e Remediação de Solos e Águas Subterrâneas no Setor Petrolífero (doravante designado por Guia Setorial) concretiza a 2.ª fase prevista no plano de trabalhos proposto pela Associação Portuguesa de Empresas Petrolíferas (APETRO) no âmbito do Projeto “Guia Setorial para Proteção de Solos e Águas Subterrâneas no Setor Petrolífero”. A 1ª fase consistiu na elaboração de um Relatório de *Benchmark* sobre o tema, tendo este sido concluído em 2014. Este encontra-se disponível na página da *internet* da APETRO<sup>1</sup>. Neste sentido, e na ausência de uma base legal em Portugal relativa à proteção e remediação dos solos, de guias regulamentares e de técnicas e metodologias a utilizar na gestão de «solos» e «**águas subterrâneas**» contaminados com produtos petrolíferos, o presente Guia Setorial tem por objetivo constituir um documento de referência para este setor, no que diz respeito às técnicas e metodologias a aplicar no âmbito da avaliação da qualidade dos solos e águas subterrâneas potencialmente contaminados com produtos petrolíferos e sua gestão.

O Guia Setorial pretende fornecer diretrizes, adequadas à realidade nacional, que explicitem “o que fazer” e “como fazer” perante uma potencial contaminação, de solos e/ou de águas subterrâneas, com produtos petrolíferos.

Não se enquadra no âmbito do presente Guia Setorial determinar a quem cabe a responsabilidade pela execução do processo de avaliação da qualidade do solo e/ou das águas subterrâneas e das eventuais ações de remediação dele decorrente.

---

<sup>1</sup> Relatório de *Benchmarking* Legal e Metodológico para a Proteção de Solos e Águas Subterrâneas - Contaminação por Produtos Petrolíferos

---



## 2 Petróleo, seus constituintes e seus derivados

### 2.1 Considerações gerais

O petróleo é uma mistura complexa composta principalmente por hidrocarbonetos, alifáticos, alicíclicos e aromáticos, além de algumas impurezas. Os processos de refinação transformam-no em várias substâncias com utilização na sociedade, tais como, gasolina, gasóleo, lubrificantes, entre outros. O potencial de migração destes componentes no subsolo depende das propriedades físico-químicas dos hidrocarbonetos presentes e das misturas constituintes, bem como das condições hidrogeológicas do local. É importante compreender que os hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH<sup>2</sup>, na sigla inglesa) são misturas complexas contendo, tipicamente, centenas de compostos químicos. Salienta-se ainda que, os produtos petrolíferos podem conter outros compostos, tais como, álcoois, éteres, metais, entre outros.

---

<sup>2</sup> O termo «**TPH**», *Total Petroleum Hydrocarbons*, é utilizado para definir uma grande família de compostos químicos que têm origem no «**crude**».

## 2.2 Constituintes do petróleo

Segundo o *Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group*<sup>3</sup> (TPHCWG, na sigla inglesa) os hidrocarbonetos podem ser classificados em: hidrocarbonetos saturados, insaturados e aromáticos que, por sua vez, se dividem em subclasses [2]:

- Hidrocarbonetos saturados

A sua estrutura base são moléculas constituídas por ligações simples (C – C, alcanos, parafinas e metanos) de átomos de carbono (C), totalmente saturados com ligações simples de átomos de hidrogénio (H). A estrutura pode ser linear ou ramificada<sup>4</sup> (com a seguinte fórmula geral  $C_nH_{2n+2}$ ) ou cíclica<sup>5</sup> ( $C_nH_{2n}$ ).

- Hidrocarbonetos insaturados

A sua estrutura base são moléculas constituídas por uma ou mais ligações duplas (C = C, alcenos ou oleofinas) ou triplas (C ≡ C, alcinos ou acetilenos) de átomos de carbono (C). A estrutura dos alcenos ou oleofinas pode ser linear, ramificada ou cíclica (com a seguinte fórmula geral  $C_nH_{2n}$ ), enquanto os alcinos ou acetilenos podem ter uma estrutura linear ou ramificada (com a seguinte fórmula geral  $C_nH_{2n-2}$ ).

- Hidrocarbonetos aromáticos

Estes compostos são uma classe especial de hidrocarbonetos insaturados. A sua estrutura base é um anel de benzeno constituído por seis átomos de carbono (C), onde cada átomo de carbono está ligado a um átomo de hidrogénio (H). O anel de benzeno tem a seguinte fórmula:  $C_6H_6$ .

---

<sup>3</sup> O TPHCWG é constituído pelas seguintes entidades: *American Petroleum Institute, Association for the Environmental Health of Soils, Association of American Railroads, British Petroleum, Chevron Research and Technology Company, Exxon Biomedical Sciences, Inc., Retec, Inc., Shell Development Company, United States Air Force, Air Force Research Laboratory e University of Massachusetts.*

<sup>4</sup> Os hidrocarbonetos saturados de estrutura linear ou ramificada também se designam por alifáticos.

<sup>5</sup> Os hidrocarbonetos saturados de estrutura cíclica também se designam por alicíclicos.



Os hidrocarbonetos aromáticos subdividem-se em: alquibenzenos, quando um ou mais átomos de hidrogénio são substituídos por outra cadeia; ou policíclicos (PAH, na sigla inglesa), quando um ou mais átomos de hidrogénio são substituídos por outro anel de benzeno.

## 2.3 Classificação dos TPH

Desde meados dos anos 90 que a *United States Environmental Protection Agency* (U.S. EPA) e outras autoridades competentes desenvolvem metodologias de avaliação dos TPH, existindo várias abordagens para interpretar os seus resultados analíticos. Nas diversas abordagens a “escala” de compostos químicos (a totalidade dos compostos que constituem os TPH), é reduzida para uma “escala” que seja administrável, no que diz respeito à avaliação destes compostos.

Deste modo, e devido à grande variedade de compostos químicos, a comunidade científica divide os TPH em grupos de hidrocarbonetos (compostos formados pelo composto binário de carbono e hidrogénio). Estes grupos denominam-se classes de hidrocarbonetos. Cada classe pode conter um ou mais compostos químicos.

Uma abordagem de classificação dos hidrocarbonetos agrupa os TPH num número relativamente pequeno de classes, com propriedades físico-químicas semelhantes, o que facilita a modelação do movimento destes compostos no meio [3]. As características específicas de cada classe são utilizadas para caracterizar a mobilidade destes compostos no meio (ar, água e solo). Nesta abordagem foram estudados mais de 200 compostos para a caracterização específica de cada classe. Com base na *ASTM Standard Guide for Risk-Based Corrective Action Applied at Petroleum Release Sites, “RBCA”* (ASTM, 1995), os compostos foram analisados a fim de se quantificar, individualmente, a capacidade que cada composto tem em lixiviar-se dos solos para as águas subterrâneas e volatilizar-se dos solos para o ar. Com base nos resultados obtidos, os compostos foram agrupados em classes. Com as classes definidas, é possível atribuir a cada classe determinadas características específicas de movimentação no meio. Tendo em conta que o «**fator de lixiviação**» e o «**fator de volatilização**» dependem do «**número de carbono equivalente**» (EC, na sigla inglesa), este estudo permitiu definir as seguintes classes de hidrocarbonetos (Tabela 1):

Tabela 1 – Classes dos TPH e respectivos pontos de ebulição [3]

| Classificação | Número de carbono equivalente (EC) | Ponto de ebulição (°C) |
|---------------|------------------------------------|------------------------|
| Alifáticos    | C4 – C6                            | 51                     |
|               | C6 – C8                            | 96                     |
|               | C8 – C10                           | 150                    |
|               | C10 – C12                          | 200                    |
|               | C12 – C16                          | 260                    |
|               | C16 – C21                          | 320                    |
| Aromáticos    | Benzeno (C5 – C7)                  | 80                     |
|               | Tolueno (C7 – C8)                  | 110                    |
|               | C8 – C10                           | 150                    |
|               | C10 – C12                          | 200                    |
|               | C12 – C16                          | 260                    |
|               | C16 – C21                          | 320                    |
|               | C21 – C35                          | 340                    |

Esta abordagem permitiu agrupar os compostos que constituem os TPH em classes a uma “escala” administrável.

Geralmente cada classe agrupa compostos que apresentam as mesmas características toxicológicas, mas nem sempre isso acontece. A título de exemplo, o BTEX apresenta um composto cancerígeno (o Benzeno) e três compostos com características não cancerígenas (Tolueno, Etilbenzeno e Xileno). No entanto têm características de transporte e movimentação semelhantes no meio onde se encontram. Deste modo, as classes de *TPH* representam um conjunto de compostos que apresentam as mesmas características físico-químicas em termos de transporte e movimentação no meio.

## 2.4 Derivados do petróleo

Os produtos derivados do petróleo são utilizados em grande escala por toda a sociedade. Dependendo da utilização ou aplicação de um produto, existem características específicas que o produto tem que apresentar, no que diz respeito a: composição específica, gama de ponto de ebulição, viscosidade, teor em água, teor em cinzas, entre outros. Uma propriedade física (por ex., a gama de ponto de ebulição) define uma característica inicial específica de um produto (ver Tabela 2). Quanto mais específica for a utilização de um produto, mais detalhada é a lista de especificações que o produto tem que cumprir.

No âmbito de aplicação do Guia Setorial é relevante enumerar os produtos derivados do petróleo com aplicação em Portugal [2] [4]. Estes produtos estão discriminados na Tabela 2.

**Tabela 2 – Produtos derivados do petróleo com aplicação em Portugal**

| <b>Produto</b>         | <b>Classe dos TPH</b> | <b>Ponto de ebulição (°C)</b> |
|------------------------|-----------------------|-------------------------------|
| Gasolina rodoviária    | C4 – C12              | 30 - 180                      |
| Gasolina de aviação    | C4 – C12              | 30 - 180                      |
| <i>Jet fuel</i>        | C6 – C14,16           | 145 - 300                     |
| Queroseno              | C6 – C14,16           | 150 – 250                     |
| Gasóleo rodoviário     | C8 – C26              | 141 – 462                     |
| Gasóleo de aquecimento | C8 – C26              | 141 – 462                     |
| Fuelóleo               | C20 – 45+             | 150 – 750                     |
| Lubrificantes          | C20 – 45+             | 300 – 850                     |

## 2.5 Propriedades físico-químicas dos hidrocarbonetos

Tendo em conta o exposto nos pontos anteriores, podem-se agrupar os derivados (ou destilados) do petróleo em três grupos: destilados leves, destilados médios e destilados pesados. Na Tabela 3 apresentam-se algumas características destes compostos, que têm grande influência no seu comportamento no ambiente e, por sua vez, no grau de afetação numa situação de potencial contaminação [34] [35].

**Tabela 3 – Características físico-químicas gerais dos produtos derivados do petróleo**

|   | <b>Solubilidade</b>                   | <b>Volatilidade</b>                    | <b>Mobilidade</b>                    | <b>Viscosidade</b> | <b>Observações</b>   |
|---|---------------------------------------|--|--------------------------------------|--------------------|--|
| <b>Destilados leves</b><br>Gasolinas*                         | Moderada a alta solubilidade em água  | Elevada                                | Elevada                              | Baixa              | Bons indicadores de migração dos hidrocarbonetos.<br>O BTEX e o MTBE** são os constituintes maioritários.<br>Deve avaliar-se a concentração de BTEX em todas as ocorrências com TPH. |
| <b>Destilados médios</b><br>Gasóleos<br>Jet Fuel<br>Queroseno | Menos solúvel que os destilados leves | Menos voláteis que os destilados leves | Menos móveis que os destilados leves | Baixa a média      | Mais densos que os destilados leves.<br>Contém BTEX em menor proporção.<br>Essencialmente constituídos por alifáticos.   |
| <b>Destilados pesados</b><br>Fuelóleo<br>Lubrificantes        | Insolúveis                            | Não voláteis                           | Praticamente imóveis no subsolo      | Elevada            | Composição semelhantes aos destilados médios mas com percentagens maiores de compostos de cadeias mais pesadas.<br>Produtos viscosos.  |

\* Poder-se-ão verificar variações de comportamento quando se tratam de libertações (perdas de contenção) ocorridas há algum tempo.

\*\* O MTBE, éter metil terc-butílico, é um aditivo oxigenado das gasolinas, de forma molecular  $C_5H_{12}O$ , solúvel e com elevada mobilidade.

## 3 Avaliação da qualidade do solo e/ou águas subterrâneas e gestão de áreas contaminadas

### 3.1 Enquadramento geral

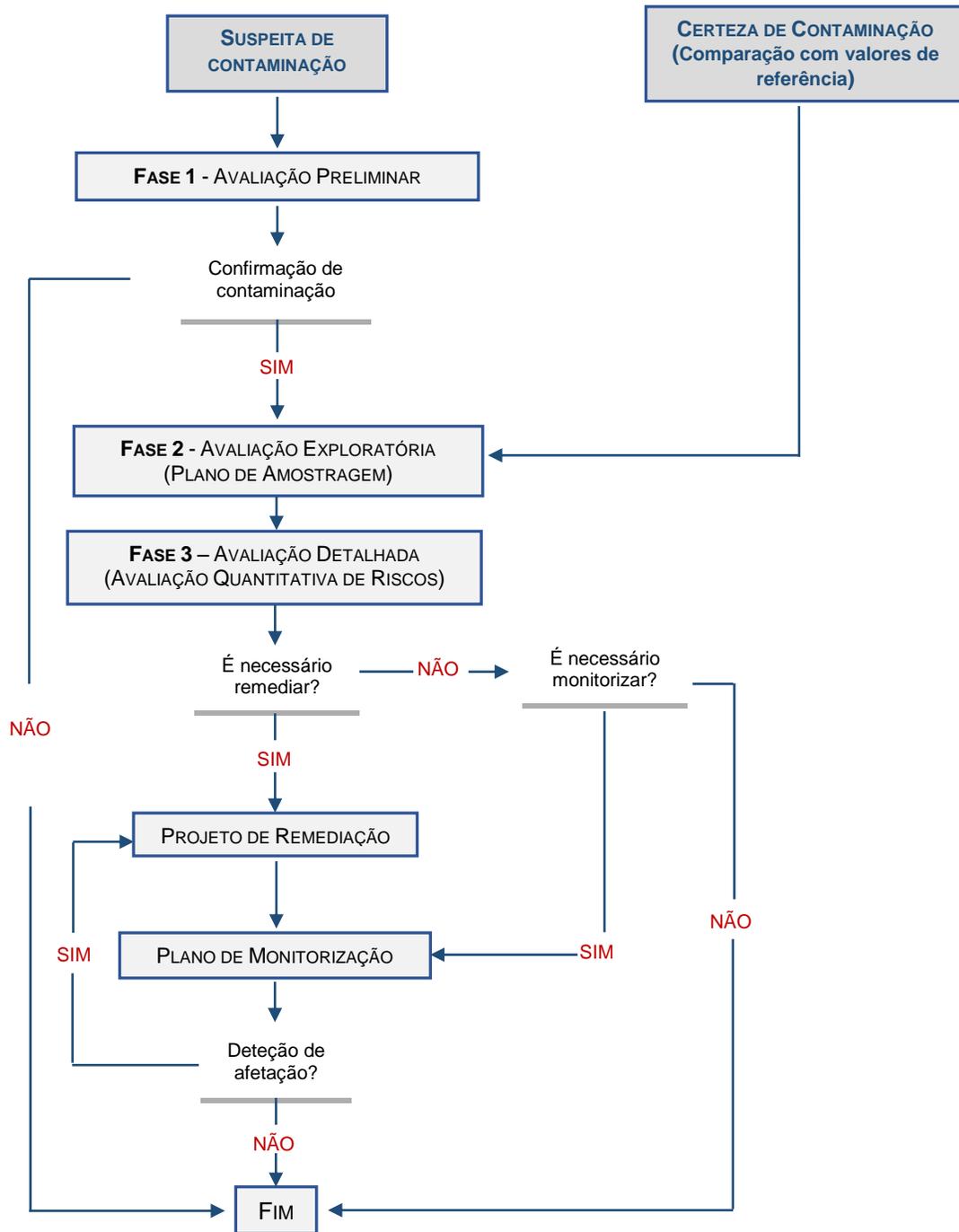
A problemática da contaminação de solos e das águas subterrâneas adjacentes tem sido alvo de grande preocupação nas últimas décadas. Tal preocupação fez com que se comesse a aplicar, a nível nacional e internacional, não só medidas de remediação de locais contaminados como também medidas de prevenção da contaminação [5].

A avaliação da qualidade dos solos e águas subterrâneas, com vista à sua proteção e remediação pode ser definida como sendo o processo que caracteriza os riscos a que estão sujeitos os «**recetores**» (humanos e/ou ambientais), através de um conjunto de medidas que garantem o conhecimento da causa da potencial contaminação, das características dos locais potencialmente contaminados (identificação de substâncias perigosas presentes e seu potencial de contaminação), bem como os impactes («**efeitos adversos**») que estas provocam nos recetores, proporcionando, deste modo, um conjunto de instrumentos que possibilitam uma tomada de decisão adequada face ao problema concreto.

A metodologia de avaliação da qualidade dos solos e águas subterrâneas e a gestão de locais contaminados deve ser faseada, sendo que, a informação obtida em cada fase constituirá a base da fase seguinte. A metodologia deverá ser adaptada a cada caso de estudo tendo em conta a especificidade do local, assim como os recursos técnicos e económicos disponíveis.

Apesar da atuação imediata em caso de suspeita de contaminação não estar contemplada neste Guia, está implicitamente entendido que o operador tem de assegurar a implementação imediata das medidas de controlo e, se necessário, de contenção (ou mitigação do risco/impacte) adequadas à situação.

Figura 1 – Fluxograma da avaliação da qualidade do solo e/ou águas subterrâneas e gestão de locais contaminados



Na Figura 1 apresentam-se esquematicamente as seguintes etapas do processo de avaliação da qualidade e de remediação do solo e/ou águas subterrâneas:

- **Fase 1: avaliação preliminar**, que tem como objetivo compilar informação relevante sobre a atividade atual e passada, o estabelecimento e a envolvente ao local, de forma a obter informação prévia acerca da afetação (natureza e extensão do problema) antes de se iniciar o reconhecimento direto do local;
- **Fase 2: avaliação exploratória**, que assenta na definição de um «**modelo conceptual**» do local e de um «**Plano de Amostragem**», tem como objetivo determinar com exatidão a presença, ou não, de contaminantes no local em concentrações que superem os valores de referência aplicáveis ao uso e ao meio em análise;
- **Fase 3: avaliação detalhada**, suportada numa Avaliação Quantitativa de Risco (AQR), que tem por objetivo determinar o grau de afetação da contaminação, isto é, determinar se a exposição dos recetores existentes aos contaminantes pode constituir um risco inaceitável<sup>6</sup> para a saúde humana e/ou para o ambiente;
- **Remediação do solo e/ou águas subterrâneas**: ação(ões) que se implementa(m) quando são detetados riscos inaceitáveis para a saúde humana e/ou para o ambiente, tendo em vista atingir os valores objetivo, obtidos na AQR, isto é, os valores que garantem que o risco passa a ser aceitável;
- **Monitorização pós-remediação**: acompanhamento (por medição e observação), contínuo ou periódico, que permite avaliar a evolução temporal e espacial da qualidade química do solo e/ou da água subterrânea. Implementada após a remediação, corresponde ao período durante o qual se efetua a monitorização

---

<sup>6</sup> Caso a contaminação supere os valores objetivo determinados na AQR para as substâncias e misturas perigosas.



mediante a implementação de uma rede de controlo, que pode ser a própria rede prévia de pontos de remediação, que acompanha a evolução do meio afetado em que a duração, a frequência e os pontos de controlo são definidos caso a caso. Se durante o período de monitorização forem detetadas concentrações acima dos valores objetivo, deverá avaliar-se a necessidade de reiniciar todo o processo. Se durante o período de monitorização não forem detetadas concentrações que possam apresentar risco, conclui-se que o processo de gestão terminou.

## 3.2 Fase 1: Avaliação preliminar

A Fase 1 de avaliação preliminar, deve ser orientada de modo a compilar e analisar informação sobre a atividade atual e passada, o estabelecimento e a envolvente, permitindo obter uma visão global do risco de contaminação antes de se proceder ao reconhecimento direto do local. Em geral, baseia-se nos seguintes tipos de informação:

- Informações existentes sobre o meio físico do local onde se encontra o estabelecimento, obtidas através da consulta de documentos sobre a geologia, hidrologia, climatologia, fotografia aérea (atual e histórica), fauna e flora, etc.;
- Informações sobre o estabelecimento e sua envolvente, onde se identificam possíveis focos e episódios de contaminação, obtidas através de entrevistas e reconhecimento local, de fichas de dados de segurança, de plantas do estabelecimento, entre outras;
- Informações sobre o subsolo, obtidas através da realização de métodos indiretos e *screening* (geofísica, medição de vapores de hidrocarbonetos com PID, etc.).

Sempre que no âmbito desta avaliação se confirme a existência de um risco de contaminação do solo e/ou águas subterrâneas deve prosseguir-se para a fase seguinte do processo de avaliação: Fase 2 - Avaliação exploratória.

### 3.2.1 Objetivos

Com a execução da Fase 1 pretende-se obter a seguinte informação:

- Identificação das atividades e ocorrências históricas, incluindo usos do solo, substâncias utilizadas, possíveis focos/episódios de contaminação e respetiva localização, características das instalações, indícios de contaminação, etc.;
- Caracterização preliminar da envolvente, incluindo informações existentes sobre o meio, obtidas através da consulta bibliográfica de contexto geológico, hidrológico e hidrogeológico do local, bem como aspetos relevantes relativos à

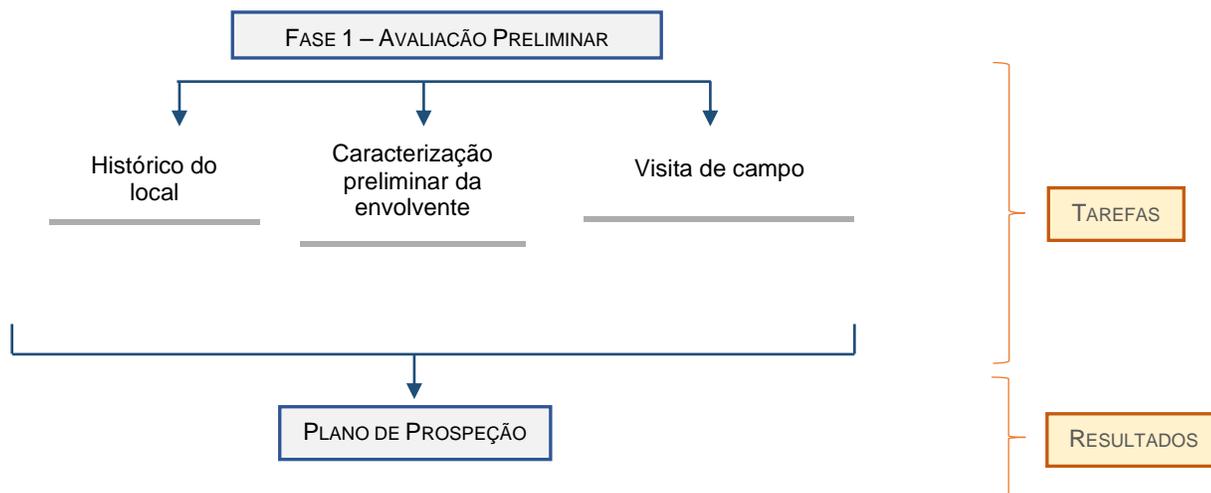
envolvente, tais como usos do solo, captações de água existentes, localização de infraestruturas e elementos ambientais de interesse num raio não inferior a 2 km;

- Identificação de possíveis focos, vias de migração e recetores da contaminação de modo a permitir efetuar um plano de prospeção adequado ao reconhecimento direto do local, tendo em conta o caso de estudo.

### 3.2.2 Processo

A Fase 1, de avaliação preliminar deve incluir as tarefas discriminadas na Figura 2.

**Figura 2 – Metodologia da Fase 1: avaliação preliminar**



#### **Histórico do local**

Consiste na recolha de dados históricos (tendo em conta os dados disponíveis e relevantes para esta fase relativamente ao tipo(s) de atividade(s) e processo(s) industrial(is) desenvolvidos anteriormente no local e que sejam significativos, recorrendo a relatórios de estudos anteriores e de todo o tipo de informação relevante (também fotográfica e cartográfica) que permita caracterizar o local e reunir informação necessária

que, em caso de suspeita de contaminação de solo e/ou águas subterrâneas, sustente a realização da Fase 2 da avaliação exploratória. Este tipo de estudo permite:

- Confirmar eventuais indícios de contaminação do local, resultantes de atividades históricas e identificar os respectivos responsáveis;
- Limitar as áreas a investigar, com o objetivo de direcionar com mais precisão um eventual Plano de Amostragem a realizar na Fase 2 (avaliação exploratória);
- Identificar, numa primeira abordagem, eventuais fugas ou derrames de substâncias e/ou misturas perigosas com indícios de contaminação do local (referentes a ocorrências históricas e atuais);
- Definir, dentro do possível, os poluentes/parâmetros a analisar em laboratório (resultantes de contaminações atuais ou históricas).

### **Caracterização preliminar da envolvente**

Consiste em compilar em gabinete toda a informação disponível relativa à topografia, geologia, hidrogeologia, fotografia aérea, pontos de água, etc. do local. Este tipo de levantamento/diagnóstico permite, de um modo preliminar:

- Estabelecer um esquema hidrogeológico local: identificação de possíveis vias de migração dos contaminantes, baseado em fontes bibliográficas, incluindo profundidade do nível freático, tipo e permeabilidade do solo, gradiente hidráulico, direção preferencial do fluxo subterrâneo, etc.;
- Identificar os níveis «**aquíferos**» do local: identificação das unidades hidrogeológicas representativas da zona em estudo (obtenção de valores de fundo regionais a tomar como referência, se decidido recorrer a esta opção) e das unidades hidrogeológicas possivelmente afetadas por uma contaminação no local;

- Conhecer a geologia e topografia local: estratigrafia, litologia, tectónica, identificação de cursos de água e acessos ao local, através de cartas geológicas e topográficas e/ou fontes bibliográficas;
- Compreender e estabelecer os mecanismos de migração dos contaminantes no meio e, como consequência, conhecer as vias de migração entre a fonte e os potenciais recetores, bem como as vias de exposição: Potenciais fontes – vias de migração – recetores (identificação de «*hot-spots*»);
- Identificar o uso e ocupação do solo;
- Ligações entre os aquíferos existentes no local e sua relação com as águas superficiais;
- Identificação de pontos de água: localização de furos/captações de água subterrânea, piezómetros, sondagens no local em estudo e na envolvente, e outros pontos de água de interesse e respetivos usos;
- Qualidade do solo e das águas subterrâneas.

### **Visita de campo**

Esta etapa deve ser realizada após a realização das duas etapas descritas anteriormente, pois tem como principal objetivo validar toda a informação compilada e analisada em gabinete, bem como recolher informações da situação atual do local. Neste reconhecimento em campo, deve avaliar-se de modo preciso os seguintes aspetos:

- Uso e ocupação do solo;
- Profundidade do nível freático através da medição em pontos existentes (caso seja possível);
- Identificação preliminar da extensão da contaminação e grau de afetação (avaliação da contaminação em termos de solos e águas subterrâneas);
- Potencial da capacidade de migração da contaminação;
- Recolha de amostras de água nos poços existentes para análise em laboratório (é necessário conhecer a qualidade das águas subterrâneas);
- Estimação da direção preferencial de fluxo subterrâneo;

- Identificação de potenciais recetores sensíveis.

Esta visita deve ter como objetivo adicional a deteção de potenciais constrangimentos logísticos, impedimentos de acesso ou outros que possam condicionar o Plano de Amostragem, com implicações, designadamente, no que respeita à seleção das técnicas de amostragem e equipamentos necessários para a sua execução.

No Anexo 1 encontra-se informação mais detalhada relativamente aos dados a recolher para a avaliação preliminar do local em diferentes tipos de situação.

Complementarmente, poderá ser interessante nesta Fase 1 de avaliação preliminar realizar campanhas de prospeção indireta do subsolo e «**métodos screening**» (geofísica, medição de vapores de hidrocarbonetos com PID, etc.). No Anexo 2 encontram-se alguns dos métodos mais utilizados no setor.

### 3.2.3 Resultados

A análise de toda a informação compilada em gabinete e, eventualmente validada com uma visita de campo para prospeção indireta do subsolo e aplicação de métodos *screening*, permite tirar conclusões sobre a potencial contaminação do solo e/ou águas subterrâneas da instalação e definir as tarefas seguintes.

No caso de serem detetadas situações de risco de contaminação do solo e/ou águas subterrâneas, deverão ser tomadas medidas de prevenção adequadas e, em caso de suspeita de contaminação do solo e/ou das águas subterrâneas, a informação obtida nesta avaliação preliminar permitirá “construir” o modelo conceptual de contaminação do local (Figura 4) e definir um plano de prospeção direta no local em estudo, ou seja, definir o Plano de Amostragem em que assenta a Fase 2 (avaliação exploratória) do processo de avaliação da qualidade do solo e/ou águas subterrâneas.

### 3.3 Fase 2: Avaliação exploratória

A Fase 2, de avaliação exploratória, está orientada para determinar com precisão a presença de hidrocarbonetos no local em concentrações que superem os valores de referência aplicáveis ao uso e ao meio em análise.

Nesta fase, pretende-se alcançar um grau de conhecimento suficiente do meio geológico e dos mecanismos de transporte e migração dos contaminantes no terreno, de forma a determinar a natureza e a extensão da potencial contaminação. Em geral, este conhecimento é obtido através das seguintes atividades:

- Enquadramento e objetivos;
- Confrontações do estabelecimento e usos do solo na envolvente (a norte, a sul, a este e oeste);
- Reconhecimento do subsolo através da execução de escavações e sondagens;
- Medições diretas de parâmetros hidrodinâmicos das águas subterrâneas através da instalação de piezômetros;
- Recolha de amostras para posterior análise em laboratório;
- Realização de ensaios para avaliar a quantidade e mobilidade dos contaminantes.

Para a realização deste tipo de reconhecimentos, recolha de amostras, ensaios e análises pressupõe-se, de um modo geral, a necessidade de recursos e meios especializados, e conseqüentemente, um custo mais elevado. Por esta razão, é essencial definir o alcance exato desta fase de investigação para se definir a quantidade de informação necessária à consecução de tais objetivos.

Para a consecução deste objetivo de forma fiável e eficaz é necessário elaborar previamente um modelo conceptual do local, que consiste num esquema das condições do local, incluindo a distribuição das potenciais fontes de contaminação, os mecanismos de fuga, os mecanismos de migração, as vias de exposição e os potenciais recetores

existentes. A partir deste modelo é possível determinar os objetivos do Plano de Amostragem e concretizá-los num plano de ação centrado nas zonas onde existem maiores indícios de contaminação.

### 3.3.1 Objetivos

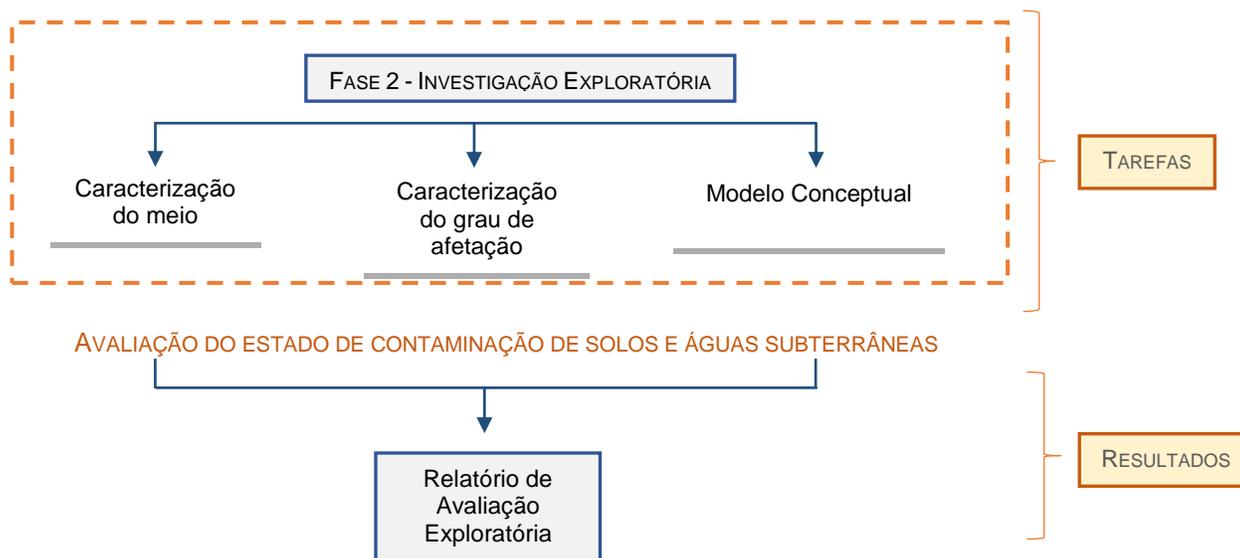
Com a execução da Fase 2 pretende-se obter a seguinte informação, para conhecer o estado de contaminação de solos e águas subterrâneas:

- Caracterização do meio, que consiste em conhecer a estrutura e tipos de materiais que compõem o subsolo;
- Caracterização do grau de afetação, que consiste na identificação da natureza, distribuição espacial e quantificação dos hidrocarbonetos nas zonas afetadas;
- Caracterização mais detalhada das entidades: fonte – vias de migração e exposição – recetor, que consiste na identificação das fontes de contaminação, na definição dos trajetos que a contaminação pode efetuar nos diferentes meios e os potenciais recetores sensíveis identificados.

### 3.3.2 Processo

A Fase 2, de avaliação exploratória da qualidade do solo e águas subterrâneas, deve incluir as tarefas discriminadas na Figura 3.

**Figura 3 – Metodologia da Fase 2: avaliação exploratória da qualidade do solo e/ou águas subterrâneas**



### Caracterização do meio

Este estudo consiste em caracterizar pormenorizadamente o meio afetado, permitindo posteriormente definir a extensão e morfologia da contaminação do meio. Esta caracterização assenta na recolha de informações referentes a:

- **Caracterização geológica do solo em estudo** – confirmação da informação obtida na fase preliminar com a informação de testemunhos das sondagens a realizar nesta fase, permitindo o cruzamento da informação genérica compilada com a informação detalhada obtida e posterior interpretação dos «logs das sondagens» (relatórios de sondagens) ou perfis litológicos;
- **Caracterização hidrogeológica** – determinação da qualidade das águas subterrâneas (através do envio de amostras para laboratório) e dos parâmetros hidrogeológicos básicos, nomeadamente, escoamento superficial natural, permeabilidade, gradiente hidráulico, caudal, profundidade e variação

do nível freático, velocidade de escoamento, direção de fluxo subterrâneo, transmissividade, entre outros. Para obtenção destes dados é necessária a instalação prévia de piezômetros nas sondagens realizadas;

### **Caracterização do grau de afetação**

Este estudo consiste na identificação e quantificação das substâncias poluentes presentes no local através de análises de laboratório a amostras de solo, águas subterrâneas e produto livre (caso exista) recolhidas.

A caracterização da contaminação, no setor petrolífero, assenta essencialmente na avaliação da presença de hidrocarbonetos no meio. Assim, no Anexo 3, apresenta-se a lista de substâncias usualmente avaliadas em caso de contaminação por produtos considerados como mais característicos do setor.

### **Modelo Conceptual (Fonte – Vias de migração – Recetores)**

Consiste na identificação do ponto ou área que deu origem à potencial contaminação do local. É importante identificar os potenciais recetores sensíveis e os potenciais trajetos (vias de migração) que a contaminação pode efetuar desde a fonte até aos recetores (alvos de contaminação).

A caracterização da fonte é efetuada a dois níveis:

1. Infraestrutura (devem ser realizadas ações que permitam localizar as potenciais fontes de contaminação);
2. Subsolo (investigação ambiental do subsolo).

A caracterização da via de migração consiste em determinar as possíveis vias que a contaminação pode percorrer desde a fonte até aos alvos (recetores).

A caracterização do alvo consiste em identificar os possíveis recetores identificados no local.

Para avaliar a extensão da potencial contaminação e do risco subjacente a um local contaminado é necessária a definição de um modelo conceptual do local, que integre:

- O enquadramento geológico e hidrogeológico;
- A caracterização das potenciais «**fontes de contaminação**»;
- A identificação dos mecanismos de transporte ou «**vias de migração**» dos contaminantes e respetivas «**vias de exposição**» (inalação, ingestão, contacto dérmico);
- Identificação dos potenciais alvo(s) da contaminação ou «**recetores**» (humanos ou ambientais).

O modelo conceptual de contaminação consiste no “retrato” da área em estudo no que diz respeito aos vários cenários de interação entre a fonte, as vias de migração e o recetor da contaminação [6], ou seja, consiste na identificação da fonte de contaminação, do trajeto que a contaminação pode efetuar e quais os alvos que poderão vir a ser atingidos [7].

Tendo por base a informação recolhida nas fases anteriores (caracterização do local, identificação dos potenciais focos de contaminação, dados litológicos e hidrológicos, etc.), a representação do modelo conceptual permite visualizar a distribuição dos potenciais focos de contaminação, as vias de migração dos contaminantes e os potenciais recetores existentes. De forma a otimizar a informação obtida para os objetivos previstos, esta deve focar-se nos três seguintes aspetos:

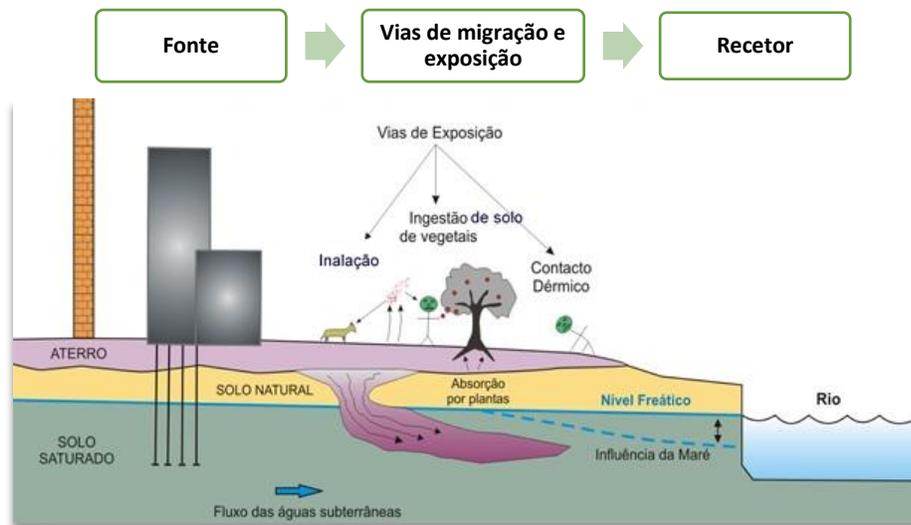
- Identificação dos potenciais focos de contaminação: tipos de contaminantes presentes, características e localização dos mesmos no estabelecimento, mecanismos de fuga/derrame;
- Identificação das possíveis vias de migração/mobilização, exposição e recetores existentes: usos do solo (industrial, comercial, residencial, agrícola), esquema representativo das hipóteses de migração dos contaminantes e das possíveis vias de exposição;

- Identificação das características do meio físico: mapa de vulnerabilidade do meio, usos do solo, elementos geológicos, hidrológicos e hidrogeológicos de interesse (perfis litológicos/geológicos, direção expeável do fluxo de água subterrânea, presença de captações de água), cursos de água superficiais, etc..

Com estes dados elabora-se um primeiro cenário de trabalho no qual se estabelece a primeira versão do modelo conceptual do local potencialmente contaminado. Recomenda-se que este cenário seja representado esquematicamente para uma melhor compreensão. Este esquema, acompanhado de um resumo dos dados mais relevantes, constituirá o suporte ao desenvolvimento do Plano de Amostragem.

A Figura 4 representa de modo esquemático um modelo conceptual de contaminação, onde se identificam as fontes, as vias de migração e os recetores na área de estudo.

**Figura 4 – Modelo Conceptual de Contaminação [8]**



É a partir da análise integrada das três componentes do modelo conceptual de contaminação (fonte, via de migração e recetor) que se conclui a existência de risco. A

existência de risco depende da existência e interação entre estas três componentes. Sucinta e conceptualmente pode concluir-se que [6]:

- Se não existir uma fonte, não existe contaminação, logo não existirá risco;
- Se existir uma fonte mas não existe um recetor, nenhum recetor será afetado, logo não existirá risco;
- Se existir fonte e recetor da contaminação mas não existir via de migração, não existe ligação entre estas duas entidades, logo não existirá risco.

A realização de um modelo conceptual não é mais do que a definição de um caso em estudo, representando o ponto de partida do Plano de Amostragem, onde se estabelece a estratégia de análise a seguir e os dados que serão necessários recolher.

### **Plano de Amostragem**

A partir do modelo conceptual inicial do estabelecimento, identificam-se os dados necessários para a obtenção do diagnóstico da qualidade do solo e/ou água subterrânea através da implementação de um Plano de Amostragem.

O desenvolvimento do Plano de Amostragem inclui a decisão sobre o número e localização dos pontos de amostragem, a seleção dos equipamentos de recolha e acondicionamento das amostras, a definição dos parâmetros a analisar, a seleção dos métodos de amostragem a utilizar e o sistema de controlo de qualidade a implementar para verificação da fiabilidade dos dados, assim como as medidas de higiene e segurança necessárias ao desenvolvimento do trabalho de campo, em função dos contaminantes potencialmente envolvidos.

Os objetivos genéricos de um Plano de Amostragem são os seguintes:

- Determinar a concentração dos contaminantes existentes no local, de forma a proceder à sua comparação com as concentrações de referência (valores de referência) e concluir se existe ou não contaminação;

- Compilar os dados necessários para completar o modelo conceptual do local e prosseguir para etapas subsequentes.

Na caracterização de solos e águas subterrâneas, nomeadamente na fase de investigação exploratória, o Plano de Amostragem deve ter como prioridade a localização das potenciais fontes de contaminação, bem como identificar e quantificar através de métodos analíticos os contaminantes presentes no solo, ar, na água subterrânea potencialmente afetados na sua envolvente, delineando uma primeira distribuição espacial destes em extensão e profundidade.

Neste sentido, os aspetos fundamentais a considerar na planificação dos trabalhos de prospeção, amostragem e análise são os seguintes:

- Definição da área a investigar e objetivo final da avaliação: determinar se o objetivo é o de obter informação inicial do local em estudo ou se se pretende, por exemplo, caracterizar com detalhe uma possível contaminação do solo e/ou da água subterrânea resultante de uma fuga/derrame de um contaminante;
- Identificar quais as matrizes de interesse a amostrar e caracterizar: solos superficiais, solos subsuperficiais, águas subterrâneas, ar (dependendo da etapa de avaliação e da fase da AQR), etc.;
- Definir quais os parâmetros de interesse, isto é, quais as características do meio que se pretende avaliar: propriedades físicas, qualidade química dos diferentes meios, substâncias químicas presentes, etc..

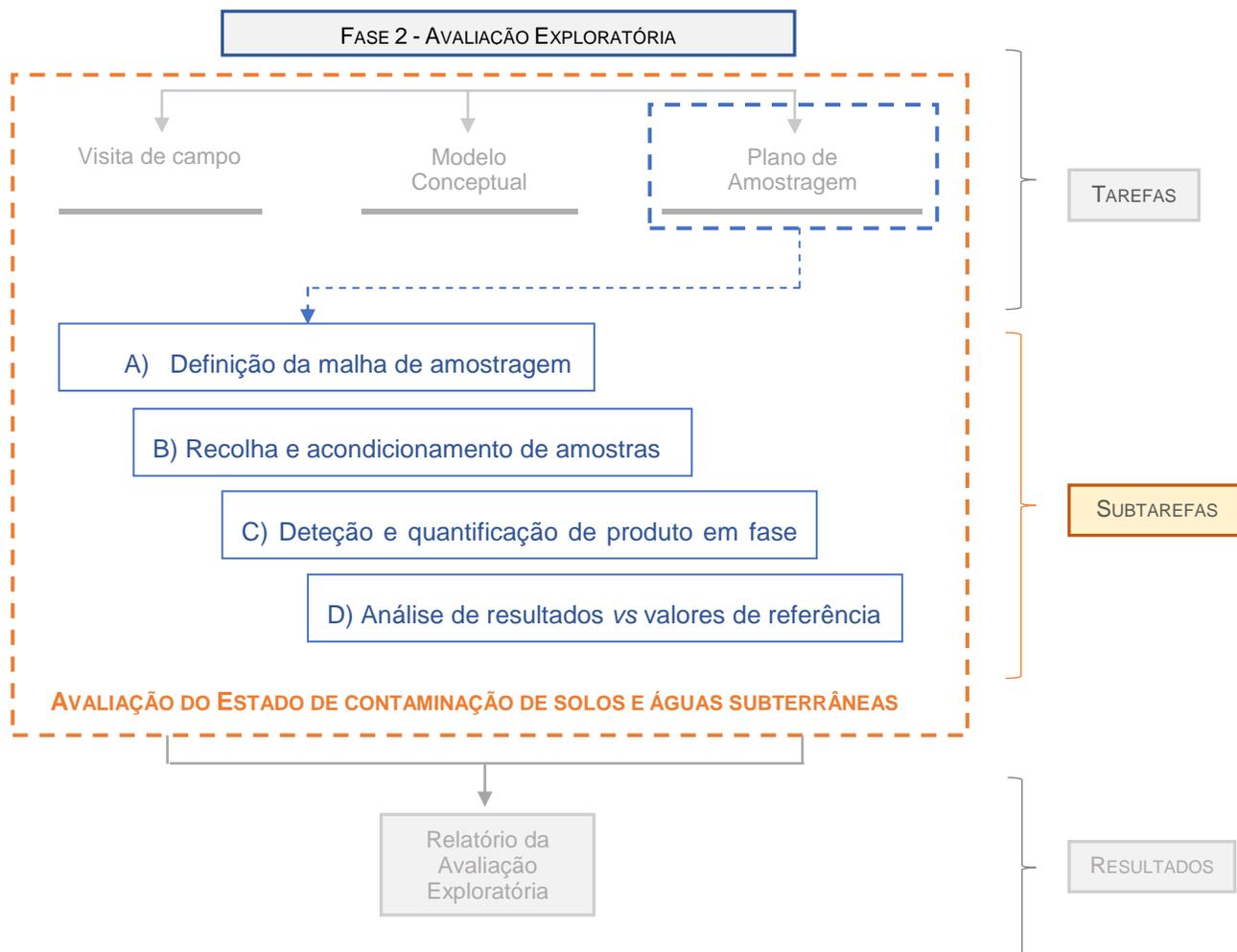
Um Plano de Amostragem deve considerar, pelo menos, os seguintes aspetos:

- Meios a amostrar de acordo com o modelo conceptual delineado;
- Número de pontos de amostragem;
- Distribuição dos pontos de amostragem, à escala adequada, e justificação do tipo de malha de amostragem;
- Número de amostras a recolher em cada ponto de amostragem;

- Profundidade de amostragem prevista em cada ponto de amostragem;
- Tipo de amostras a recolher (simples ou compostas) e tamanho de cada amostra;
- Parâmetros a analisar, selecionados com base na melhor informação disponível;
- Métodos de recolha das amostras, e protocolos de limpeza dos equipamentos a utilizar;
- Embalagem, rotulagem, preservação e transporte das amostras;
- Programa analítico, com indicação dos parâmetros químicos a determinar;
- Programa de controlo de qualidade;
- Indicação dos ensaios que possam ser realizados *in situ* e dos métodos e equipamentos utilizados;
- Pessoal e equipamento necessário, bem como viabilidade de acesso aos pontos de amostragem;
- Laboratório selecionado para a realização do programa analítico.

Conforme exposto, um Plano de Amostragem pressupõe a execução de um conjunto de subtarefas, genericamente representadas na Figura 5 (A, B, C e D).

Figura 5 – Subtarefas associadas à execução de um Plano de Amostragem



### **A) Definição da malha de amostragem**

A escolha da malha de amostragem depende da qualidade da informação prévia existente sobre o local e do tipo de distribuição dos contaminantes, devendo ser ajustada a cada caso. Gericamente existem quatro tipos de planos de amostragem:

- Direcionado;
- Aleatório Simples;
- Aleatório Estratificado;
- Sistemático.



Informação detalhada sobre os critérios a considerar na determinação da malha de amostragem, as aplicações, vantagens e limitações dos diferentes tipos de planos de amostragem, bem como as boas práticas a cumprir para a execução destas tarefas está apresentada no Anexo 4.

## **B) Recolha e acondicionamento de amostras**

A recolha de amostras constitui o processo fundamental para a determinação das concentrações de hidrocarbonetos no meio. Este processo deve realizar-se através da implementação rigorosa de procedimentos de qualidade (QA/QC) internacionalmente aceites, para evitar a **contaminação cruzada** das amostras durante a recolha, acondicionamento e transporte até ao laboratório de análise.

### Solos

No setor petrolífero, a amostragem de solos está associada à execução de escavações e/ou sondagens a diversas profundidades constituindo um método invasivo de avaliação.

A execução destes trabalhos deve ser efetuada de modo a minimizar as alterações às condições iniciais do local, a evitar a transferência de contaminação entre níveis aquíferos diferentes e evitar os impactos nas eventuais infraestruturas enterradas existentes.

### Águas subterrâneas

A amostragem de águas subterrâneas está associada à instalação de piezómetros nos furos de sondagens que penetrem na zona saturada.

Os piezômetros constituem um instrumento básico para a avaliação de um local contaminado, pelo que a sua execução deve ser realizada de modo adequado ao caso de estudo e de modo a permitir a utilização dos mesmos para posterior monitorização.

A manutenção adequada dos piezômetros ao longo do tempo constitui uma ferramenta base para recolha de dados sobre a evolução da qualidade das águas subterrâneas.

O procedimento de recolha de amostras, bem como o cumprimento das boas práticas associadas a este procedimento, são determinantes para a boa execução desta atividade e para a obtenção de resultados finais rigorosos, evitando a transferência de contaminantes entre níveis saturados. No Anexo 4 encontram-se sistematizadas estas condições e boas práticas a serem seguidas na recolha e acondicionamento de amostras.

### **C) Detecção e quantificação de produto em fase livre**

Se durante a execução de escavações e/ou sondagens for detetada a presença de produto em **fase livre** (*Non-Aqueous Phase Liquids*, NAPL, na sigla inglesa) sobre as águas, devem ser levados a cabo medidas para o quantificar. Trata-se de hidrocarbonetos em fase não dissolvida que, de acordo com o grupo a que pertencem, podem formar fases densas (*Dense Non-Aqueous Phase Liquids*, DNAPL) ou leves (*Light Non-Aqueous Phase Liquids*, LNAPL). Os DNAPL são mais densos do que a água e incluem, maioritariamente solventes orgânicos clorados (ex.: tricloroetano e tetracloroetano), creosoto, óleos pesados, alcatrão de carvão. Por sua vez os LNAPL têm uma densidade inferior à da água e incluem óleos e gasolinas.

Quando são detetados LNAPL, deve ser utilizado um ensaio denominado *Bail Down* (ou equivalente) para:

- Avaliar a espessura real de produto em fase livre nos piezômetros;
- Conhecer a distribuição espacial do produto em fase livre nos piezômetros;
- Quantificar o produto em fase livre existente sobre o nível freático.

Sucintamente, este ensaio consiste em extrair o produto livre e verificar a sua recuperação no piezômetro.

Como documento de referência poderá ser consultado o *U.S. EPA – Methods for evaluating recoverability of free product*.

No caso de haver um local contaminado com DNAPL, os processos de investigação e remediação serão discutidos, caso a caso, com a entidade competente, por apresentarem características únicas, especiais e diferentes às descritas neste documento para LNAPL.

#### **D) Análise de resultados vs valores de referência**

##### **Análise de resultados**

Os resultados analíticos obtidos, através de análises de laboratório, das amostras de solo, água subterrânea e produto contaminante são a base para avaliar a potencial contaminação do solo e águas subterrâneas e, conseqüentemente, avaliar a necessidade de prosseguir para a Fase 3, da avaliação detalhada da qualidade do solo e águas subterrâneas.

Assim, torna-se essencial que os laboratórios garantam a qualidade e fiabilidade dos resultados analíticos obtidos, devendo:

- Ser acreditados ou reconhecidos pelas autoridades competentes;
- Aplicar protocolos analíticos normalizados e aceites internacionalmente.

No setor petrolífero, nos casos em que o impacto negativo se deve a uma mistura de vários produtos orgânicos, aconselha-se a utilização de técnicas analíticas à base da cromatografia gasosa/espectrometria de massa (GC/MS).

No Anexo 3 encontram-se os métodos analíticos recomendados para análise laboratorial de contaminação com hidrocarbonetos.

### **Determinação do impacte e valores de referência**

Uma vez obtidos os resultados laboratoriais devem comparar-se esses resultados, representativos do grau de afetação do subsolo, com os «**valores de referência**».

Em Portugal, até à data, não estão definidos valores de referência nacionais para solos e águas subterrâneas, pelo que tem-se vindo a utilizar habitualmente os valores de referência das normas canadianas de Ontário<sup>7</sup> e das normas holandesas<sup>8</sup>.

No Anexo 5 apresentam-se os valores associados a um cenário característico (mais usual) no setor petrolífero, nomeadamente para as condições de água subterrânea não potável, meio estratificado e textura de solo média a fina. O objetivo desta seleção é direcionar a análise associada a esta fase de avaliação, sendo naturalmente necessária a consulta das normas referidas para a utilização de valores de referência distintos quando as condições do meio não corresponderem às indicadas.

### 3.3.3 Resultados

Para além da informação recolhida na Avaliação Preliminar, os resultados e pressupostos assumidos nas diferentes fases da avaliação exploratória anteriormente descritas deverão ser compilados num Relatório de Avaliação Exploratório que permitirá concluir sobre o grau de afetação do local em estudo para os cenários analisados.

O Relatório da avaliação exploratória deverá contemplar os seguintes elementos:

- Recolha e análise da informação bibliográfica disponível e da resultante da visita de campo;

---

<sup>7</sup> Ontario Ministry of Environment (2011) – *Soil, Ground Water and Sediment Standards for Use Under Part XV.1 of the Environmental Protection Act.*

<sup>8</sup> VROM - *Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment - Intervention values and target values: soil quality standards.*

- Modelo conceptual do local (Figura 4), com a distribuição das potenciais fontes de contaminação, dos mecanismos de fuga e de migração dos contaminantes, dos potenciais recetores e respetivas vias de exposição;
- Plano de Amostragem;
- Relatório de recolha de amostras, incluindo o relatório de sondagem do local perfurado para recolha de amostras do solo, e das águas subterrâneas e ou superficiais adjacentes, e ou para construção de piezómetros;
- Análise dos resultados obtidos, incluindo tabela comparativa dos resultados do programa analítico com os valores de referência e cópia do relatório do laboratório contendo os resultados analíticos;
- Planta, à escala adequada, com a identificação dos pontos de amostragem, dos contaminantes detetados no solo, e nas águas subterrâneas e ou superficiais, e indicação daqueles em que foram excedidos os valores de referência;
- Conclusões.

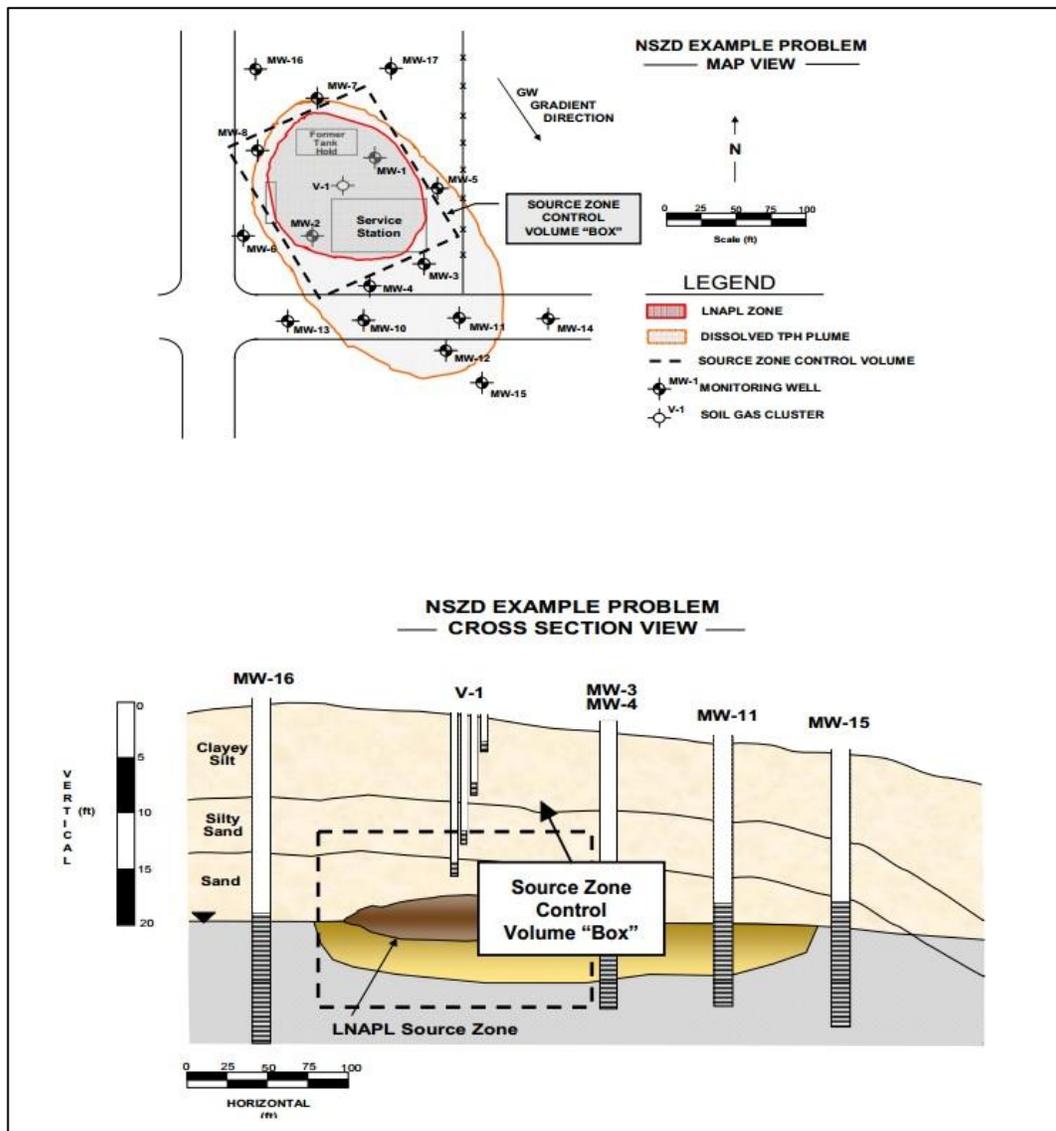
Os procedimentos/metodologias a utilizar poderão ser mais ou menos sofisticados/complexos em função do incidente e da envolvente, desde que o objetivo inicial seja atingido com a qualidade técnica desejável.

A definição deste procedimento deve ser da responsabilidade do responsável pelo incidente, e deve garantir uma adequada identificação dos impactes negativos e dos riscos derivados do(s) episódio(s) de contaminação.

Se o resultado da avaliação determina que o grau de afetação é limitado, isto é, se os valores obtidos analiticamente são iguais ou inferiores aos valores de referência, não será necessário tomar medidas adicionais, sendo contudo recomendável implementar um processo de monitorização periódico do meio. Se o grau de afetação é elevado, isto é, se os valores de referência foram ultrapassados, deve realizar-se uma Fase 3, de avaliação detalhada da qualidade do solo e/ou águas subterrâneas, para determinar a existência de riscos inaceitáveis para a saúde humana e/ou para o ambiente.

A Fase 3, suportada numa AQR, constitui a abordagem técnica que garante a melhor relação custo benefício, face à adoção de ações de remediação sempre que os resultados observados forem superiores aos valores de referência. O procedimento a seguir para efetuar uma AQR está descrito no capítulo 3.4.. A Figura 6 ilustra um exemplo esquemático de um modelo conceptual.

Figura 6 – Exemplo esquemático de um modelo conceptual (Fase 2) [33].



### 3.4 Fase 3: Avaliação detalhada

A necessidade de realização de uma Avaliação Detalhada da qualidade do solo e/ou água subterrânea é determinada pela existência, no local em estudo, de contaminantes no solo e/ou na água subterrânea em concentrações que superam os valores de referência aplicáveis.

O objetivo principal desta Fase 3 é, portanto, o de delimitar com precisão o tipo, concentração e distribuição dos contaminantes nos meios que possam ter sido afetados pela contaminação, tais como solo, ar e águas subterrâneas, e determinar se a exposição dos recetores existentes aos contaminantes pode comportar um risco inaceitável para a saúde humana e/ou para o ambiente. A existência de risco inaceitável pode respeitar quer ao uso presente do local quer ao uso futuro aprovado do mesmo, em função do que for mais restritivo.

Para o efeito, a avaliação detalhada é suportada numa AQR que deve ser complementada com a realização de nova(s) campanha(s) de recolha de amostras e análises químicas (no caso de ser necessário) e de um estudo exaustivo do meio físico e humano. É conveniente que este processo seja realizado por um técnico experiente em análises de risco.

De uma forma geral, através da AQR quantifica-se o risco existente para os recetores identificados, verificando-se da sua aceitabilidade/inaceitabilidade e estabelecem-se, quando aplicável, as concentrações objetivo, «**valores objetivo**», abaixo das quais os recetores não sofrem efeitos adversos. Estes dados servirão, por sua vez, de suporte à análise e decisão sobre a necessidade e tipo de ações a implementar, quer sejam de remediação ou de controlo.

### 3.4.1 Objetivos

A AQR, pode ser definida como um processo organizado de forma metodológica que se utiliza para caracterizar a natureza e magnitude dos riscos existentes para a saúde humana e/ou para o ambiente decorrentes da existência de contaminantes no meio [7].

As metodologias da AQR baseiam-se em princípios de toxicologia humana e no reconhecimento das propriedades físico-químicas dos contaminantes e respetivo comportamento ambiental. A identificação e respetiva quantificação dos riscos têm elevada importância, pois servirão de base para a identificação dos valores objetivo a serem atingidos no caso de ser necessário implementar ações de remediação bem como na definição das medidas de mitigação a serem adotadas. O risco depende, em termos gerais, dos seguintes fatores [7]:

- Concentração dos contaminantes no meio (ar, solo e água);
- Exposição dos potenciais recetores sensíveis aos contaminantes presentes no meio;
- Toxicologia dos contaminantes.

Um correto planeamento da AQR evita o gasto desnecessário de recursos e promove o cumprimento do objetivo da avaliação e a mitigação do risco.

O grau de detalhe de uma AQR depende genericamente dos seguintes fatores [18]:

- Tipo e concentração dos contaminantes;
- Meios afetados e extensão da contaminação;
- Vias de exposição;
- Características dos potenciais recetores expostos;
- Dados de toxicidade disponíveis.

Tendo em conta o referido anteriormente, este Guia Setorial propõe uma metodologia de AQR que se considera completa, adequada à realidade nacional e semelhante ao que

se pratica noutros países ocidentais. No entanto, tal metodologia deve ser entendida como um processo flexível, devendo ser ajustado às especificidades e informações disponíveis de cada local, não devendo portanto ser encarado como um processo rígido a ser aplicado de forma idêntica em todo e qualquer local.

Uma AQR é tanto mais específica e adequada ao local quanto mais dados se encontrem disponíveis. Quando a recolha de dados sobre o local é limitada, torna-se necessário admitir alguns pressupostos que terão influência no resultado final. Deste modo, torna-se imprescindível que todo o processo de AQR seja elaborado por técnicos especializados e que os dados utilizados tenham como fonte bases de dados internacionalmente aceites.

De um modo geral, a AQR tem como objetivos:

- Determinar o risco para a saúde humana e/ou ecossistemas;
- Calcular os valores objetivo, ou seja, as concentrações de hidrocarbonetos que garantem uma situação de risco aceitável para os potenciais recetores humanos (Análise de Risco para a Saúde Humana) e/ou ambientais (Análise de Risco para o Ambiente);
- Fornecer critérios quantitativos que ajudem a definir os objetivos de uma eventual remediação;
- Estabelecer prioridades no que respeita a eventuais ações de remediação (já que permite identificar os recetores sensíveis e a(s) via(s) de exposição).

Quando a AQR é utilizada para definir os objetivos de uma eventual remediação, deve ser tido em conta, que se trata de uma estimacão muito conservadora. Para estabelecer objetivos de remediação, deve ponderar-se sempre o esforço económico e operacional que será necessário para alcançar os níveis determinados na AQR, face ao benefício ambiental real que se irá obter. Por outro lado, salienta-se que poder-se-ão verificar limitações quanto ao que é esperado obter (por exemplo de uma remediação) comparativamente com o que se efetivamente verifica na realidade. Considera-se que a AQR é a melhor ferramenta disponível para determinar os valores objetivo de remediação,

---

podendo, no entanto verificarem-se limitações relativamente ao que efetivamente se consegue alcançar em campo.

A AQR também se utiliza para obter critérios de prevenção da contaminação, permitindo:

- Quantificar os valores da contaminação residual admissíveis num determinado local face ao uso do solo atual ou futuro aprovado e/ou à utilização das águas subterrâneas;
- Identificar as vias de exposição mais sensíveis e, portanto, sobre as quais se devem implementar ações preventivas;
- Simular riscos associados a situações hipotéticas, com os quais se podem adotar critérios para definir ações de controlo de riscos.

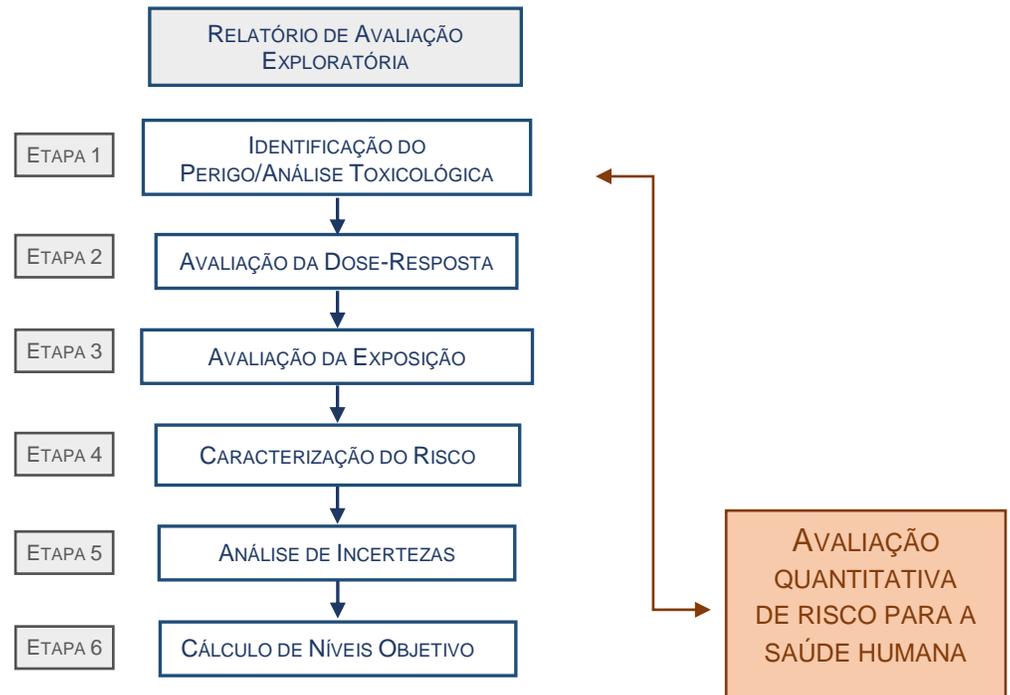
É importante ter em conta que uma AQR refere-se a um local específico, para um determinado uso e em circunstâncias específicas. Por isso, qualquer alteração dessas características (alteração do uso do solo/águas subterrâneas, perfil do recetor considerado, características do solo/aquífero, etc.) exige que seja avaliada a necessidade de recalcular a AQR tendo em conta as novas circunstâncias.

### 3.4.2 Processo – AQR para a Saúde Humana

Como já referido anteriormente a AQR deve ser um processo faseado e metodológico. Para se levar a cabo uma AQR pressupõe-se que já houve uma avaliação prévia do local em estudo que contemplou as Fases 1 e 2, de avaliação preliminar e avaliação exploratória, respetivamente, através das quais se identificaram, entre outros aspetos, os focos de contaminação, os contaminantes e as propriedades do solo onde foram detetados estes contaminantes.

Propõe-se que a AQR contemple a realização de 6 etapas, tendo em conta os resultados obtidos na Fase 2 - avaliação exploratória (ver Figura 3). A Figura 7 apresenta esquematicamente a metodologia para a AQR.

**Figura 7 – Metodologia para a Avaliação Quantitativa de Risco para a saúde humana [7]**



## **Etapa 1: Identificação do perigo/Análise Toxicológica**

A identificação do perigo consiste em conhecer quais os tipos de efeitos adversos para a saúde humana que podem ocorrer devido à exposição a determinadas substâncias [19] e em determinar a probabilidade desse efeito adverso ocorrer em seres humanos.

A exposição a determinadas substâncias pode causar diferentes efeitos adversos nos recetores.

Para cada contaminante em estudo, a análise toxicológica deverá fornecer a seguinte informação:

- Tipo de efeito adverso causado pelo contaminante à saúde humana;
- Relação entre a magnitude de exposição e os efeitos adversos;
- Incertezas associadas aos dados toxicológicos disponíveis (por exemplo, evidências para contaminantes cancerígenos).

Esta fase consiste na consulta e compilação de informação constante em bases de dados toxicológicas de reconhecido prestígio internacional. A *U.S. EPA* possui uma base de dados designada por *Integrated Risk Information System (IRIS)* [26], com mais de 550 substâncias diferentes, que contém informações sobre os efeitos adversos para a saúde humana que podem resultar da exposição a determinadas substâncias. Esta base de dados foi desenvolvida com base em métodos cientificamente comprovados e representa uma excelente ferramenta, atualizada periodicamente, no que respeita às características toxicológicas das substâncias. Possui um conjunto de documentos que descrevem de modo quantitativo os efeitos adversos resultantes da exposição a certas substâncias, nomeadamente, no que toca aos efeitos cancerígenos e efeitos não cancerígenos.

A *IRIS* é a base de dados de referência usualmente utilizada, mas existem outras bases de dados de reconhecido prestígio internacional que podem ser consultadas no âmbito da AQR para determinar efeitos adversos para a saúde humana resultantes da

exposição a compostos específicos. Estas incluem valores toxicológicos que podem ser diretamente utilizados nos algoritmos de análise de risco.

## **Etapa 2: Avaliação da Dose-Resposta**

A avaliação da dose (concentração, do inglês “*intake*”) – resposta (efeito) consiste na determinação da relação entre a concentração ou o nível de exposição a uma substância e a incidência e gravidade de um efeito [19].

Tipicamente, o aumento da dose está diretamente relacionado com o aumento de resposta. Por vezes, para doses baixas não existe qualquer resposta, isto é, quando a concentração de determinada substância à qual um recetor está exposto é baixa, não existe qualquer efeito adverso [7]. Esta situação está assegurada se as concentrações detetadas estiverem abaixo dos valores de referência (valores do Ontário) adotados neste Guia Setorial (*vide* Fase 2: Avaliação exploratória). Os efeitos adversos que podem ocorrer devido à exposição a determinada substância dependem não só do tipo de substância como da dose, do tipo de recetores, da «**via de exposição**», etc.. Sendo impraticável estudar todas as combinações possíveis da relação dose-resposta, os estudos efetuados sobre a toxicidade das substâncias selecionaram o «**efeito crítico**». Partindo deste pressuposto, se o efeito crítico for impedido de acontecer então nenhum outro efeito ocorrerá.

É relevante referir a definição de alguns conceitos para se entender melhor como são determinadas as relações dose-resposta e como são determinados os valores de toxicidade para cada substância. Neste contexto define-se [7]:

- «**NOAEL**» – *No-observed-adverse-effect level*, que representa o nível (ou concentração) máximo de exposição de um organismo a um contaminante, obtido através de ensaio, para o qual não existe alteração de morfologia, capacidade funcional ou crescimento anómalo substancial biológico nem estatístico, nem se

verificam alterações na frequência ou severidade dos efeitos adversos entre os recetores expostos, quando comparado com a população de controlo;

O *NOAEL* não existe para todas as substâncias, ou seja, para algumas não foi determinado em laboratório, até à data, este nível máximo de exposição. Nestes casos utiliza-se o «**LOAEL**», que é:

- *LOAEL* – *Lowest-observe-adverse-effect level*, que representa o nível (ou concentração) mais baixo de exposição de um organismo a um contaminante, para o qual se verifica o primeiro indício de alteração da morfologia, capacidade funcional ou crescimento anómalo substancial biológico ou estatístico, ou se verificam alterações na frequência ou severidade dos efeitos adversos entre os recetores expostos, quando comparado com a população de controlo.

A partir dos níveis anteriormente descritos, determina-se o «**RfD**» - *Reference Dose*, que representa o nível de exposição diária por ingestão ou adsorção dérmica de um contaminante não cancerígeno que não provoca efeitos adversos nos recetores expostos ao longo de toda a vida. Determina-se também o «**RfC**» – *Reference Concentration*, que representa o nível de exposição diária por inalação de um contaminante não cancerígeno que não provoca efeitos adversos nos recetores ao longo de toda a vida. Define-se ainda o «**Slope Factor**» que é o fator de declive cancerígeno. É um fator sobre o aumento de risco cancerígeno a partir da exposição a uma substância cancerígena ao longo da vida (efeitos crónicos, não agudos), isto é, é uma “medida de degeneração das células” em função da exposição a longo prazo a determinada substância cancerígena. Estes parâmetros, descritos anteriormente, são essenciais para o cálculo do risco cancerígeno e do risco não cancerígeno (sistémico).

### **Etapa 3: Avaliação da Exposição**

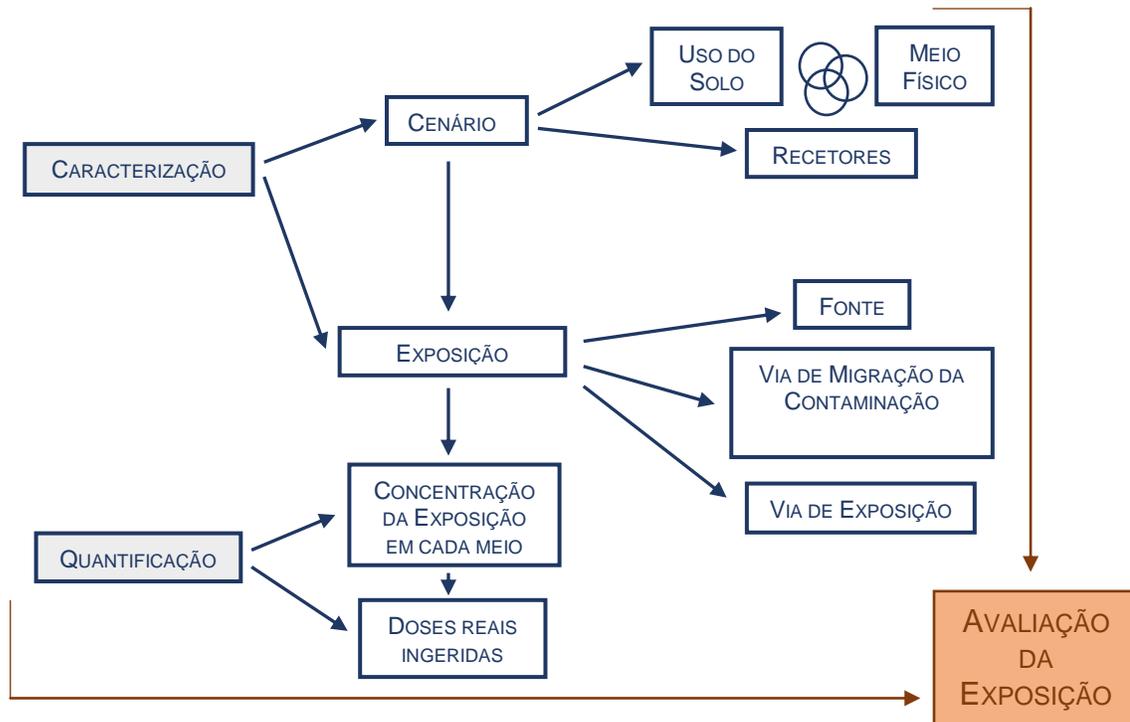
A avaliação da exposição consiste num processo em que se identificam os recetores expostos a um contaminante e se estima a magnitude da exposição humana (atual ou futura), isto é, determina-se a intensidade, frequência, duração da mesma e as vias potenciais de exposição, atual ou futura, a um determinado contaminante [7].

Nesta fase estabelecem-se os níveis de exposição máxima aceitáveis, tanto para o uso atual como futuro do solo. A análise de exposição implica:

- Conhecer os padrões de migração da contaminação;
- Identificar os recetores expostos ou que possam vir a estar expostos;
- Identificar todas as vias de exposição;
- Estimar a concentração de exposição para cada via (por medição direta e/ou por cálculo através de modelos de transporte e dispersão);
- Estimar a dose de contaminante recebida por cada recetor e para cada via de exposição

A avaliação da exposição é efetuada com base nos possíveis cenários de ocupação para o local, considerando o uso atual e futuro. Nos vários cenários de exposição são identificadas as várias vias de exposição possíveis, isto é, as várias formas de um contaminante percorrer o caminho desde a fonte de contaminação até aos recetores potencialmente atingidos. Embora algumas etapas referentes à avaliação da exposição tenham sido efetuadas no início do estudo aquando da definição do modelo conceptual, a avaliação da exposição inicia-se após validação desses dados analíticos. Assim, este processo pode ser descrito segundo a Figura 8.

Figura 8 – Metodologia para a Avaliação da Exposição [18]



A quantificação de risco de um cenário de exposição só é possível quando se consegue estabelecer uma relação entre os 4 elementos seguintes:

- Uma fonte de contaminação e um meio afetado: a fonte pode ser caracterizada como primária (reservatório, conduta subterrânea, etc.) ou secundária (solos contaminados). O foco primário constitui a causa da contaminação e o foco secundário é o meio afetado ao qual o recetor se encontra exposto. O meio afetado pode ser, por exemplo, o solo a água ou ar, que pode funcionar também como meio de transferência da contaminação a outros meios;
- Um ponto de exposição entre o recetor e o contaminante: por exemplo, partículas de solo, pontos de captação de águas subterrâneas, etc.;
- Uma via de exposição: por exemplo, ingestão, inalação, absorção dérmica.

Nas situações em que não é possível estabelecer esta cadeia de risco completa, não se considera poder existir risco. Neste caso, não será necessário realizar uma AQR, podendo detalhar-se o modelo conceptual desenvolvido e justificar-se devidamente as evidências que fundamentam a inexistência de uma cadeia de risco completa, por não existirem focos, vias de exposição ou recetores.

### **Caracterização dos cenários de exposição**

A caracterização dos cenários de exposição consiste na realização dos 4 passos seguintes:

1. Identificar as populações/recetores expostos à contaminação, ou que possam vir a estar expostos, não esquecendo as populações mais sensíveis (escolas, hospitais, etc.);
2. Caracterizar o meio físico do local sendo que os principais fatores são:

|  |
|--|
| Clima (temperatura, precipitação)                              |
| Meteorologia (velocidade do vento, direção predominante, etc.) |
| Geologia (tipo de substrato)                                   |
| Vegetação (sem vegetação, vegetação herbácea, arbórea, etc.)   |
| Tipo de solo (arenoso, argiloso, etc)                          |
| Hidrogeologia (níveis freáticos, direção de fluxo, etc.)       |

3. Determinar o uso atual e futuro do solo, sendo que os mais frequentes são:

|   |
|---|
| Áreas infantis (parques, jardins, etc.)                     |
| Vivendas com jardins e hortas particulares                  |
| Vivendas sem jardins  |
| Parques e jardins   |
| Áreas agrícolas   |
| Campos de desporto  |
| Pavilhões industriais, armazéns comerciais, oficinas, etc.) |

Tipicamente, no que diz respeito ao uso do solo, identificam-se os cenários descritos na Tabela 4.

Tabela 4 – Cenários de exposição

| CENÁRIOS             | Recetor/População |        |
|----------------------|-------------------|--------|
|                      | Criança           | Adulto |
| Uso do Solo          |                   |        |
| Residencial          | √                 | √      |
| Industrial/Comercial | -                 | √      |
| Agrícola             | -                 | √      |

De acordo com o apresentado na Tabela 4 os cenários a considerar na avaliação de risco são 4. A ocupação do solo atual ou futura pode ter um carácter residencial, quando diz respeito a habitações, jardins, escolas, hospitais, etc., industrial/comercial, quando coincide com zonas industriais ou comerciais ou agrícola, quando se destina à agricultura.

4. Identificar e caracterizar as atividades associadas a cada tipo de uso de solo, que consiste em:

|  |
|--|
| - Determinar o tempo que as populações ocupam a realizar as suas tarefas   |
| - Determinar se as atividades têm lugar no interior ou exterior de edifícios ou ambos  |
| - Determinar se existe mudança de locais dependendo da estação do ano (atividades sazonais)  |
| - Determinar se os locais podem ter outros tipos de usos (caso não sejam vedados, permitindo a entrada de pessoas estranhas à atividade)   |
| - Identificar as características específicas das populações que possam influenciar a exposição (por exemplo, a presença de explorações piscícolas na zona pode gerar um maior consumo de peixe que pode estar afetado) |

### **Caracterização da exposição**

A caracterização da exposição consiste na realização das seguintes tarefas [18]:

- 1) Identificar a fonte de contaminação e os meios afetados: realiza-se de acordo com as informações recolhidas nas Fases anteriores do processo de avaliação (avaliação preliminar e exploratória) e de acordo com os resultados das análises químicas; devem identificar-se as potenciais fontes de contaminação e meios

potencialmente afetados decorrentes de situações passadas, presentes e futuras. O objetivo é definir o grau de dispersão da contaminação detetada, considerando que pode existir mais do que um foco de contaminação do solo e/ou pluma de contaminantes na água subterrânea e que pode ser necessário delimitá-los de uma forma independente. Como concentração de entrada nos cálculos da análise de risco pode recorrer-se às concentrações máximas verificadas ou a intervalos de confiança sobre a média aritmética (por exemplo, o *Upper Confidence Limit*, UCL, de 95% sobre a média aritmética). Referir que esta última opção apenas é viável para o caso de se dispor de um número de amostras suficientemente representativo para realizar a análise estatística.

- 2) Identificar as vias de migração da contaminação: o objetivo é identificar os meios que foram afetados pela contaminação e determinar se estes podem transportá-la até aos recetores e em que circunstância poderá ocorrer uma situação de risco. Um contaminante pode sofrer no meio diversos mecanismos de transporte (em solução ou em suspensão nas águas subterrâneas, em suspensão no ar, etc.) ou acumulação num ou mais meios, e transformação física (volatilização, adsorção, precipitação, etc.), química (fotólise, hidrólise, oxidação, redução, etc.), biológica (biodegradação); Para se identificar a(s) via(s) de migração é necessário obter informação sobre as propriedades físico-químicas e comportamento ambiental dos contaminantes, através de bases de dados disponíveis na literatura especializada (por ex.: *IRIS*, *Risk Assessment Information System (RAIS)*, *Join Research Centre (JRC)*, ...);

Devem identificar-se as características específicas do solo, como teor de humidade, teor de matéria orgânica, nível freático, etc.

- 3) Identificar os pontos e as vias de exposição: identificar os pontos de contacto entre o recetor e a contaminação e as vias de exposição. De uma forma geral consideram-se 2 tipos de pontos de exposição: os situados dentro do estabelecimento, denominados *on site*, e os situados fora do estabelecimento,

denominados *off site*. Tipicamente, consideram-se 3 vias de exposição no setor petrolífero: ingestão, contacto dérmico e inalação.

|   |
|---|
| - Inalação de vapores provenientes dos solos e/ou águas subterrâneas em espaços abertos ao ar livre               |
| - Inalação de vapores provenientes dos solos e/ou águas subterrâneas em espaços fechados no interior de edifícios |
| Inalação de poeiras procedentes dos solos   |
| Contacto dérmico com os solos e/ou águas subterrâneas   |
| Ingestão acidental de águas subterrâneas  |
| Ingestão acidental de solos   |
| Ingestão de alimentos contaminados (vegetais, peixe, etc.)  |

Em cada caso de estudo deve-se identificar os meios e as vias de exposição que são aplicáveis a cada recetor.

Existem documentos de referência que contêm fatores humanos que devem ser considerados na avaliação da exposição, como seja:

- *U.S. EPA - Exposure Factors Handbook, Office of Research and Development, Washington, DC 20460. National Center for Environmental Assessment. 2011 Edition.*

### **Quantificação da concentração da exposição em cada meio**

A última etapa da avaliação da exposição consiste em quantificar a magnitude, frequência e duração da exposição nos recetores de cada cenário avaliado. Esta fase é fundamental para a análise de risco visto que permite concluir sobre a relevância de cada cenário face ao risco. É possível que, mesmo perante um cenário de exposição completo, isto é, uma situação onde se reúnam a fonte de contaminação, o meio afetado, o ponto de exposição e a via de exposição, não resulte forçosamente numa situação de risco inaceitável.

A quantificação da concentração da exposição de cada recetor em cada meio, consiste no cálculo da dose de exposição. Define-se como a quantidade de composto químico que pode entrar no organismo (por via da ingestão, contacto dérmico ou inalação), considerando um determinado período de exposição e peso do recetor exposto. A quantificação desta taxa de ingestão tem como fórmula genérica de cálculo [32]:

$$D = \frac{C \cdot TC}{P} \times \frac{F_E \cdot D_E}{P_E}$$

D, dose de exposição média diária: quantidade de contaminante disponível no ponto de exposição ( $\text{mg}_{\text{composto químico}}/\text{kg}_{\text{peso recetor}} \cdot \text{dia}$ )

C, concentração de exposição: concentração média representativa do composto no ponto de exposição durante o tempo de duração da exposição ( $\text{mg}/\text{l}_{\text{água}}$ ,  $\text{mg}/\text{kg}_{\text{solo}}$ ,  $\text{mg}/\text{m}^3_{\text{ar}}$ , etc.)

TC, taxa de contacto: a quantidade do meio contaminado (solo, água, etc.) com a qual o recetor entra em contacto ou ingere, por unidade de tempo ( $\text{l}_{\text{água}}/\text{dia}$ ,  $\text{kg}_{\text{solo}}/\text{dia}$ ,  $\text{m}^3_{\text{ar}}/\text{dia}$ , etc.)

P, peso corporal: o peso médio do recetor exposto durante a duração da exposição (kg)

$P_E$ , período de exposição médio: média sobre a qual se normaliza a exposição (dias)

$F_E$ , frequência de exposição: descreve a frequência com que ocorre a exposição (deve ajustar-se às unidades seleccionadas para a taxa de contacto, por exemplo, dias, horas, etc.)

$D_E$ , duração da exposição: descreve por quanto tempo ocorre a exposição (deve ajustar-se às unidades seleccionadas para a taxa de contacto, por exemplo, dias, horas, etc.)

As referências toxicológicas estão definidas para cada composto e para cada via de exposição. Para cada via de exposição, existe um algoritmo específico para o cálculo da taxa de ingestão média diária.

#### **Etapa 4: Caracterização do Risco**

Esta etapa combina e resume as conclusões alcançadas na análise da exposição e na análise toxicológica, estabelecendo, através de algoritmos simples um determinado

nível quantitativo de risco. A caracterização do risco fornece uma estimativa da probabilidade de ocorrerem efeitos adversos nos recetores sensíveis expostos.

É uma etapa chave em todo o processo de avaliação da contaminação de um local. A caracterização do risco deve ser efetuada separadamente para efeitos cancerígenos e não cancerígenos (sistémicos).

### **Critérios de cálculo do risco**

Os efeitos adversos podem ter origem na exposição a substâncias cancerígenas ou substâncias não cancerígenas.

Para substâncias cancerígenas, o risco é calculado como sendo a probabilidade de um indivíduo poder desenvolver cancro ao longo da sua vida devido à exposição a determinada substância, através da seguinte expressão [32]:

$$\text{Risco} = \text{D} \times \text{SF}$$

D, dose de exposição média diária ( $\text{mg}_{\text{composto}} / \text{kg}_{\text{peso recetor}} \cdot \text{dia}$ )  
SF, representa o *Slope Factor* ( $\text{mg}_{\text{composto}} / \text{kg}_{\text{peso recetor}} \cdot \text{dia}$ )

Tendo em conta o Relatório de *Benchmark* [5] realizado, considera-se como referência o valor de  $1 \times 10^{-5}$  que representa a probabilidade de um indivíduo poder desenvolver cancro ao longo da sua vida devido à exposição a substâncias cancerígenas. Assim [32]:

$$\begin{aligned} \text{Risco} < 1 \times 10^{-5} & \quad \text{Risco aceitável} \\ \text{Risco} \geq 1 \times 10^{-5} & \quad \text{Risco inaceitável} \end{aligned}$$



Para substâncias não cancerígenas o risco é calculado comparando a taxa de ingestão diária estimada com a dose de referência toxicológica para determinada substância, através da expressão:

$$\text{Risco} = \frac{D}{RfD}$$

D, dose de exposição média diária ( $\text{mg}_{\text{composto}}/\text{kg}_{\text{peso recetor}}.\text{dia}$ )  
RfD, a dose de referência toxicológica ( $\text{mg}_{\text{composto químico}}/\text{kg}_{\text{peso recetor}}.\text{dia}$ )

Para efeitos não cancerígenos considera-se que a dose de exposição média diária estimada não deverá ser superior à dose de referência toxicológica para determinada substância. Assim:

|                  |                   |
|------------------|-------------------|
| <b>Risco</b> < 1 | Risco aceitável   |
| <b>Risco</b> ≥ 1 | Risco inaceitável |

Considera-se que apenas os riscos provocados por substâncias cancerígenas têm efeitos cumulativos, isto é, se um recetor estiver exposto a duas substâncias com efeitos cancerígenos, o risco ao qual esse recetor está sujeito é dado pelo somatório dos riscos individuais que cada substância provoca.

$$\text{Risco} = \sum \text{Riscos}$$

### **Critérios dos modelos de dispersão dos contaminantes**

Os modelos de dispersão dos contaminantes (hidrocarbonetos em particular) permitem calcular as concentrações nos pontos de exposição baseando-se em equações que regem a movimentação dos contaminantes no solo, água e ar.

O suporte matemático mais utilizado para as águas subterrâneas é o modelo numérico de transporte de partículas desenvolvido por *Domenico* (1987), que simula a migração de um contaminante na zona saturada. Outro modelo numérico de transporte utilizado é o desenvolvido por *Johnson & Ettinger* (1991), que simula o transporte de partículas através da volatilização de hidrocarbonetos nos solos e águas. Estes dois modelos serão a base dos cálculos da metodologia adotada no Guia Setorial.

### **Níveis de quantificação do risco**

As metodologias mais utilizadas no setor petrolífero são a *Risk Based Corrective Action (RBCA)* de acordo com a *ASTM E1739 – 95 (2010) e1 – Standard Guide for Risk-Based Corrective Action Applied at Petroleum Release Sites (ASTM)* e a *RISC Workbench 4.0* de acordo com o *Risk Assessment Guidance for Superfund (U.S. EPA, 1989)*.

Estas metodologias baseiam-se numa análise em três níveis, de menor a maior detalhe, de aproximação sucessiva à realidade de cada local e, portanto, de maior custo. Na Tabela 5 faz-se a distinção dos 3 níveis de caracterização do risco.

**Tabela 5 – Níveis de caracterização de risco**

|                                   | <b>Nível de detalhe do caso de estudo</b> | <b>Aplicação</b>  | <b>Observações</b>   |
|-----------------------------------|---|---|--|
| <b><i>Tier I (Fase I)</i></b>     | Reduzido                                  | Casos simples que não necessitem de grande detalhe de caracterização                        | Efetua-se apenas uma comparação com valores de referência  |
| <b><i>Tier II (Fase II)</i></b>   | Moderado                                  | Casos em que os impactes excedem os valores de referência adotados e os modelos matemáticos | Efetua-se uma AQR com a introdução de parâmetros (base de dados)   |
| <b><i>Tier III (Fase III)</i></b> | Elevado                                   | Casos em que os modelos matemáticos simplificados não refletem o que acontece no local      | Efetua-se uma AQR com a introdução de parâmetros específicos do local obtidos com investigações adicionais específicas |

Dependendo do caso de estudo, o responsável pelo processo de AQR, decide qual o grau de detalhe e nível de especificidade requerido para se alcançar os objetivos.

### **Etapa 5: Análise de Incertezas**

No decorrer da AQR, aquando da modelização de riscos, assumem-se pressupostos, valores, critérios e variáveis cuja influência nos resultados finais pode ser significativa. É fundamental que estes pressupostos sejam perfeitamente identificados, uma vez que determinam incertezas nos resultados das análises. Por esta razão, a análise dos resultados obtidos deve ser crítica e deve ser efetuada uma última avaliação relativa ao grau de incertezas associado, isto é, determinar qual seria o efeito sobre os resultados da análise caso se tivessem assumido outros pressupostos de partida.

Assim, é de grande relevância que, no final do processo, se analisem e verifiquem todas as variáveis, principalmente as que têm maior influência nos resultados finais. Assumindo uma gama de valores possíveis para essas variáveis, é possível determinar a influência das mesmas nos resultados finais e retirar as devidas conclusões.

As incertezas geradas nas análises de risco podem ser divididas em dois grupos:

- 1) Incertezas associadas aos efeitos dos contaminantes;
- 2) Incertezas associadas à caracterização do âmbito da exposição.

Em relação ao primeiro grupo, a incerteza produz-se pelo potencial desconhecimento dos efeitos que os contaminantes poderão ter nos recetores. No processo de derivação dos valores toxicológicos são assumidas premissas e introduzidos fatores de segurança. Para reduzir a incerteza associada a esta fase, devem utilizar-se valores toxicológicos publicados por fontes reconhecidas internacionalmente e garantir-se que os mesmos correspondem às mais recentes atualizações do conhecimento científico. Por outro lado

não se têm em conta os efeitos antagónicos ou sinérgicos quando se avaliam contaminantes múltiplos que podem interagir entre si.

Por exemplo, no caso do MTBE, que é um composto habitual na gasolina rodoviária, as bases de dados internacionais utilizadas para a Fase II da quantificação de risco da AQR podem ser contraditórias no que diz respeito ao carácter tóxico ou cancerígeno deste composto, isto é, podem conter valores diferentes. Assim, a Agência de Proteção da Natureza na Califórnia (CalEPA) e as normas de Ontário consideram, com base nos seus próprios estudos, que o MTBE é um composto com efeitos cancerígenos, enquanto o resto da comunidade internacional, incluindo os países na União Europeia, consideram que o MTBE pode produzir efeitos tóxicos e não cancerígenos. Por esta razão, e a título de exemplo, a consideração do MTBE como tóxico e não cancerígeno deve ter em conta a análise de incertezas que aqui se menciona.

Por defeito, e dado que nos restantes países europeus o MTBE é considerado um composto que apresenta efeitos tóxicos, o presente Guia Setorial aplicável em Portugal, utilizará idêntica classificação. Na Tabela 6, apresentam-se os valores de referência a utilizar para o MTBE, considerando que é um composto com efeitos tóxicos, e não cancerígenos. Assim, tendo em conta o exposto anteriormente, consideram-se os valores adotados na Holanda, como país europeu:

**Tabela 6 – Valores de referência para o MTBE a utilizar no setor petrolífero [37]**

| Valores de Referência |               |              |
|-----------------------|---------------|--------------|
| Substância            | Solos (mg/kg) | Águas (µg/l) |
| MTBE                  | 100           | 9400         |

Relativamente ao âmbito da exposição, é possível ter um maior controlo sobre as incertezas existentes. Se no risco final predomina a contribuição de uma via de exposição, é necessário que a análise se centre nas variáveis que a controlam.

Assim, as incertezas associadas devem avaliar-se de acordo com os seguintes critérios:

- Definição adequada das fontes de contaminação, identificação dos contaminantes e concentrações representativas;
- Caracterização do meio físico no qual ocorre a migração dos contaminantes; definição das variáveis que controlam o processo como a permeabilidade, a anisotropia, o gradiente, etc.;
- Modelos de transporte/dispersão dos contaminantes: sensibilidade da simulação realizada;
- Relevância das vias e dos parâmetros de exposição considerados.

Para os parâmetros cujo valor foi assumido é necessário realizar uma análise de sensibilidade, bem como sobre os resultados que a variação de cada parâmetro implica. Para o efeito, faz-se variar o parâmetro considerado, mantendo constantes os restantes e analisando a variação final sobre os resultados,

Na situação de se identificar uma variável à qual está associada uma elevada incerteza e repercussão sobre os resultados, pode ser necessário estabelecer uma avaliação adicional para reduzir o erro nos resultados finais. Isto pode passar, por exemplo, pelo recurso a modelos utilizando dados concretos obtidos com a medição *in situ* (Tier ou Fase III da AQR).

### **Etapa 6: Cálculo de Valores Objetivo**

O processo de análise de risco permite estabelecer os «valores objetivo» (níveis de concentração máxima residual admissível) no meio em estudo (solo, águas, ar, etc.). Assume-se que os valores objetivo limitam os riscos dos recetores potencialmente expostos a níveis aceitáveis.

A determinação de valores objetivo realiza-se de forma inversa à análise de risco. Este processo é conhecido com *way backwards*. Partindo-se do critério aceitável de risco,

---

determina-se a correspondente concentração máxima admissível no meio contaminado, seja ele solo, água, ar ou outro.

Conforme acima exposto, os critérios de aceitabilidade do risco são de  $<1$  para contaminantes não cancerígenos e  $<10^{-5}$  para contaminantes cancerígenos.

O processo de determinação de valores objetivo implica o cálculo das concentrações nos diferentes meios para efeitos cancerígenos e não cancerígenos de forma independente, bem como para cada recetor. No caso de um uso residencial do solo, é necessário calcular valores objetivo para crianças e adultos de forma independente. Para uso comercial/industrial, é suficiente determinar os valores objetivo para o trabalhador. Uma vez definidos os valores objetivo para cada recetor e para os efeitos cancerígenos e não cancerígenos, selecionar-se-á o mais conservador.

### 3.4.3 Processo – AQR para os Ecossistemas

Analogamente ao processo da AQR para a saúde humana, a AQR para os ecossistemas deve ser um processo faseado e metodológico. Para se levar a cabo uma AQR para os ecossistemas pressupõe-se que foi anteriormente identificado que existem potenciais recetores sensíveis no local em estudo.

Propõe-se que a AQR para os ecossistemas tenha como base a metodologia da EPA [7], sendo esta aceite no setor. A metodologia assenta na execução de 3 etapas, de acordo com a Figura 9.

**Figura 9 – Metodologia para a Avaliação Quantitativa de Risco para os ecossistemas [7]**



## **Etapa 1: Identificação dos Potenciais Recetores**

Nesta etapa de investigação pretende-se reunir informação disponível que permita identificar o que, em termos de plantas ou animais, está ou poderá vir a estar em risco e que precisa de ser protegido.

O ponto-chave desta etapa é determinar se existe algum(s) recetor(es) que poderá(ão) vir a ser necessário proteger. Os potenciais recetores a identificar são, por exemplo:

- Uma espécie
- Um grupo de espécies
- Um ecossistema
- Um habitat específico
- ...

Se se identificarem recetores sensíveis no local de estudo é necessário avaliar o tipo de exposição que estão ou poderão vir a estar expostos. Neste caso, passa-se para a etapa 2: análise da exposição.

## **Etapa 2: Análise da Exposição**

A análise da exposição corresponde à etapa de investigação em que se determina qual o nível de exposição a que estão sujeitos os recetores (plantas ou animais) e se este nível poderá provocar efeitos prejudiciais.

## **Etapa 3: Caracterização do Risco**

A caracterização do risco inclui duas componentes essenciais: a estimativa do risco, onde se combinam os perfis de exposição e de exposição-efeito, e a descrição do risco, onde se fornecem informações importantes para a interpretação dos resultados de risco e se identificam níveis de efeitos nocivos para as plantas e animais de interesse.

### 3.4.4 Resultados

Uma vez concluída a Fase 3 de Avaliação Detalhada, deve ser elaborado um Relatório da Avaliação Detalhada da qualidade do solo e/ou águas subterrâneas.

Este Relatório deverá contemplar, no mínimo, a seguinte informação:

- Introdução e objetivos;
- Plano de Amostragem: quando for necessário aprofundar a amostragem, proceder à elaboração de um novo Plano de Amostragem.
- Análise de risco para a saúde humana:
  - Compilação e avaliação de dados;
  - Análise da exposição:
    - Descrição da envolvente de exposição, incluindo caracterização do meio físico;
    - Definição dos cenários de exposição, incluindo a identificação dos pontos de contaminação e do meio afetado, a análise dos mecanismos de degradação e transporte e a identificação dos pontos e vias de exposição;
    - Quantificação da exposição;
    - Concentração de exposição, no solo, água subterrânea, água superficial, ar e alimentos, tendo em consideração as taxas de contacto, a frequência e duração da exposição, a massa corporal e o período médio de exposição;
  - Análise toxicológica;
  - Quantificação do risco:
    - Cálculo do risco por exposição a contaminantes individuais, para contaminantes cancerígenos e para contaminantes não cancerígenos;
    - Cálculo do risco por exposição a contaminantes múltiplos, considerando o risco acumulado para contaminantes cancerígenos e para contaminantes não cancerígenos;

- Cálculo do risco combinado através de várias vias de exposição, considerando o risco acumulado para contaminantes cancerígenos e para contaminantes não cancerígenos;
- Análise de incertezas;
- Cálculo de valores objetivo, considerando as várias vias de exposição e os efeitos cumulativos.
- Análise de risco para os ecossistemas:
  - Análise de eventuais critérios de exclusão;
  - Análise de risco simplificada, se aplicável:
    - Definição do problema;
    - Seleção dos contaminantes relevantes;
    - Análise da toxicidade, incluindo a caracterização toxicológica dos contaminantes nos organismos e o cálculo das concentrações mínimas sem efeito nos organismos;
    - Análise da exposição, incluindo a concentração da exposição em solos, em águas superficiais e por ingestão de alimentos;
    - Análise de incertezas;
    - Caracterização do risco;
  - Análise de risco detalhada, se aplicável:
    - Formulação do problema;
    - Campanhas de amostragem;
    - Análise da toxicidade;
    - Análise da exposição;
    - Análise de incertezas;
    - Caracterização do risco.
- Referências bibliográficas.

Caso nesta avaliação detalhada se obtenha “risco aceitável” para todos os recetores e para todas as vias de exposição, não será necessário tomar medidas adicionais, mas



dever-se-á avaliar a possibilidade de implementação de um processo de monitorização periódico do local.

Se nesta avaliação detalhada se obtiver “risco inaceitável” para algum recetor e alguma via de exposição, o operador terá que desenvolver um Projeto de Remediação do solo e/ou águas subterrâneas, nos termos do capítulo seguinte.

## 4 Projeto de remediação

### 4.1 Considerações gerais

Um Projeto de Remediação visa detalhar e fundamentar as ações de remediação a adotar para que o risco inaceitável para os recetores expostos seja eliminado.

Paralelamente, um local afetado por contaminantes mas não contaminado (isto é, para o qual não existe ou não foi determinado um risco inaceitável para os recetores expostos), pode também ser sujeito a um processo de remediação, desencadeado por razões não diretamente associadas à existência de risco (por exemplo, valorização do local, necessidade de alteração de uso do mesmo, entre outros aspetos).

Este Projeto deve ter em conta as melhores técnicas disponíveis (MTD) para o tratamento dos solos e águas subterrâneas, o sucesso em termos ambientais e a minimização dos custos e do tempo de operacionalidade. Importa ainda referir que este Projeto deve ter uma relação custo (incluindo, consumo de recursos naturais e energéticos) / benefício (eliminação do risco inaceitável aos recetores sensíveis identificados) económica e ambientalmente sustentável – «**Green Remediation**», isto é, a sua remediação não deve produzir mais impactes negativos no meio afetado do que aqueles que já existem provenientes da contaminação.

Para obter mais informações sobre o conceito de *Green Remediation*, consulte o seguinte documento de referência:

- *U.S. EPA - Superfund Green Remediation Strategy. Office of Solid Waste and Emergency Response; Office of Superfund Remediation and Technology Innovation. September 2010.*

Cada local a remediar apresenta características técnicas específicas ao nível da litologia, hidrogeologia, geotecnia, entre outros aspetos, que influenciam fortemente a

---

seleção da(s) técnica(s) de remediação mais adequada(s). Por outro lado, existem também fatores de natureza não técnica (por exemplo: legais, económicos ou sociais) que, associados aos fatores técnicos podem condicionar a seleção de uma técnica em detrimento de outra, ou fazer optar pela combinação de várias técnicas de remediação num mesmo local.

A seleção das ações de remediação para um determinado local deve realizar-se de acordo com:

- Os dados resultantes dos trabalhos de caracterização do local;
- Os resultados da AQR (Fase I a III), caso aplicável;
- As disposições legais, regulamentares e outras aplicáveis ao local em causa;
- Os condicionalismos temporais, espaciais ou outros de natureza não técnica.

A remediação das águas subterrâneas está, geralmente, associada à remediação dos solos contaminados, já que estes constituem uma fonte de contaminação das águas subterrâneas, dado que os meios não são estanques.

O desempenho e eficácia das ações de remediação implementadas devem ser monitorizados periodicamente, por forma a avaliar a evolução temporal e espacial da qualidade do solo ou dos meios afetados pela contaminação ou pela alteração deste. A partir desta monitorização devem realizar-se reavaliações da(s) técnica(s) aplicada(s) para assegurar que se estão a alcançar os valores objetivo estabelecidos na AQR, os valores de referência ou até os valores de fundo naturais, no caso dos metais. Este procedimento evita gastos desnecessários (económicos e técnicos) a partir do momento que os objetivos da remediação forem atingidos.

Para se atingirem os objetivos de remediação podem ser implementadas técnicas de remediação passivas ou ativas, consoante o local em causa e os riscos identificados. As técnicas descritas neste Guia Setorial correspondem às disponíveis e mais comumente utilizadas no setor petrolífero. Em cada caso, cabe ao responsável pela contaminação decidir a técnica utilizar tendo em conta os objetivos a atingir. O Projeto de Remediação

---

deve conter uma breve descrição das alternativas de remediação consideradas e uma descrição detalhada do procedimento técnico mais adequado a implementar.

Tendo em conta o exposto anteriormente, resume-se que a redução do risco inaceitável é o objetivo central de um Projeto de Remediação, mas não deve ser o único parâmetro a ter em conta. Para o efeito deve ser criado um Sistema de Suporte à Decisão (SSD) tendo em vista a análise e avaliação das estratégias possíveis de remediação de um local contaminado. O SSD tem por base três pilares:

- 1) **Redução do risco:** quantifica até que ponto a ação de remediação reduz o risco para os recetores; elevada redução do risco significa que, após remediação, o risco é aceitável;
- 2) **Benefício ambiental:** quantifica o balanço (positivo/negativo) da ação de remediação em termos ambientais, em que o uso de recursos, energia, espaço, água e produção de outros impactes é tido em conta; elevado benefício ambiental significa uso racional de recursos e minimização de novos impactes;
- 3) **Custos:** incluindo preparação, operação, manutenção e monitorização de ações; baixos custos significam elevada eficiência, para um dado grau de redução do risco e um determinado nível de benefício ambiental.

## 4.2 Definição dos objetivos de remediação

De uma forma geral, a remediação de um solo contaminado, num dado local, tem como objetivo a redução ou controlo do risco para a saúde humana e/ou para o ambiente e inclui sempre alguma ação sobre a cadeia de risco “fonte de contaminação -> via de migração e exposição -> recetor”. Tal consegue-se intervindo sobre estes elementos, seja reduzindo a concentração, mobilidade ou toxicidade do contaminante, seja contendo-o ou gerindo as vias de migração/exposição e/ou os recetores.

Os valores de remediação a atingir são habitualmente os determinados na AQR, **valores objetivo** ou «*Site-Specific Target Levels*» (SSTL) na terminologia inglesa (cfr. capítulo 3.4.2.7., Etapa 6 - Cálculo dos valores objetivo). Nas situações em que se tenha prosseguido para a etapa da remedição sem realização da uma AQR, a remediação terá que ser conduzida até aos valores de referência.

Quando se estabelecem objetivos para a remediação, deve ser tido em conta que nem sempre as técnicas de tratamento *in situ* permitem obter uma redução elevada da contaminação e que o esforço de descontaminação, em termos de custo e tempo, cresce exponencialmente quando se estabelecem objetivos muito ambiciosos.

Por outro lado, as técnicas de tratamento *ex situ* são mais dispendiosas e implicam o transporte do material contaminado (águas subterrâneas e/ou solos) para o local de tratamento, sendo o aumento de custo e de tempo proporcional à quantidade de material contaminado. Normalmente, estas técnicas *ex situ* não são as opções mais comuns nos locais associados ao setor petrolífero, pois são habitualmente locais ativos onde estas técnicas implicam a paragem total da instalação para escavação e tratamento exterior.

Deve-se ter em conta que a remediação até um determinado objetivo nem sempre é viável, nuns casos por obstáculos de cariz técnico, noutros porque os custos e tempos de remediação são excessivos e noutros casos ainda porque a sua implementação é incompatível com a atividade habitual da instalação.



Quando a implementação de ações de remediação não é viável, é necessário trabalhar em conjunto com as entidades responsáveis competentes (por ex., a APA, I.P., CCDR, etc.) para encontrar a(s) melhor(es) solução(ões) alternativas conducentes à gestão dos riscos inaceitáveis potencialmente existentes.

### 4.3 Técnicas de remediação

#### Técnicas de remediação ativas e passivas

As técnicas de remediação podem ser classificadas em técnicas ativas e técnicas passivas consoante o modo operativo e são apresentadas na Tabela 7.

**Tabela 7 – Técnicas de remediação passivas e ativas.**

| <b>Técnicas</b> | <b>Condições de operação</b>   | <b>Observações</b>   |
|-----------------|--|--|
| <b>Passivas</b> | Utilização de mecanismos naturais de ação corretiva; sem intervenção humana;<br>Grandes volumes de solos ou águas subterrâneas contaminadas;                     | Processos mais lentos;<br>Elevada eficácia a longo prazo;<br>Necessidade de estimulação da massa microbiana no meio ou cultivo exterior (autóctone) de microrganismos a introduzir no meio contaminado;<br>Desenvolvem-se em duas etapas: <ul style="list-style-type: none"><li>• Verificação de que os microrganismos estão presentes e atuam no meio contaminando;</li><li>• Monitorização periódica para verificação da regeneração natural progressiva da contaminação e que esta será suficiente para alcançar os valores objetivo.</li></ul>   |
| <b>Ativas</b>   | Utilização de métodos e infraestruturas apropriadas de ação corretiva; com intervenção humana;<br>Volumes reduzidos de solos ou águas subterrâneas contaminadas; | Em grandes volumes de material contaminado o custo de remediação pode ser impeditivo;<br>Deve ter-se em conta os impactes negativos provenientes da técnica utilizada;<br>Deve ter-se em conta se o risco determinado é real ou potencial: <ul style="list-style-type: none"><li>• Se a contaminação com hidrocarbonetos representa um risco inaceitável, há que determinar se o risco é real, isto é, se existem recetores a serem afetados, ou se o risco é potencial, isto é, se poderão vir a existir recetores afetados. Se o risco for real, poderá ser necessário a aplicação de técnicas ativas.</li></ul> |

### Técnicas de remediação *in situ* e *ex situ*

A aplicação de uma técnica de remediação *in situ* ou *ex situ* depende das condições do local, do contaminante e da janela temporal disponível para a remediação. Assim, relativamente a este critério, estas técnicas classificam-se em:

**Tabela 8 – Técnicas de remediação *in situ* e *ex situ***

| <b>Técnicas</b>       | <b>Modo operativo</b>   |   |
|-----------------------|---|---|
| <b><i>In situ</i></b> | O material contaminado é tratado no local sem se recorrer à sua remoção;<br>A ação de remediação é aplicada diretamente no meio contaminado.                                    |   |
| <b><i>Ex situ</i></b> | O material contaminado é tratado fora do local recorrendo-se à remoção, através da escavação (solos) ou bombagem (águas) e respetivo transporte para uma unidade de tratamento. | <u><i>On site</i></u><br>O material contaminado removido é tratado numa unidade de tratamento móvel instalada junto do local. |
|                       |   | <u><i>Off site</i></u><br>O material contaminado removido é tratado numa unidade de tratamento fora do local.                 |

Para obter informações sobre técnicas de remediação aplicáveis a locais contaminados com hidrocarbonetos, poderá ser consultado o seguinte documento:

- U.S. EPA (2004) – *How To Evaluate Alternative Cleanup Technologies For Underground Storage Tank Sites: A Guide For Corrective Action Plan Reviewers*. Office of Solid Waste and Emergency Response.

#### 4.3.1 Técnicas de remediação de solos contaminados

No setor petrolífero, de todas as técnicas disponíveis e tendo em conta todos os fatores do SSD e o conceito de *Green Remediation*, as técnicas mais utilizadas e adequadas são por processos biológicos (biorremediação), com tratamentos aeróbios e/ou anaeróbios [31].

## Tratamento aeróbio

Esta técnica consiste na utilização de bactérias aeróbias para tratamento dos solos. A técnica mais utilizada é o **landfarming**. É uma técnica em que os solos contaminados são remexidos periodicamente para entrarem em contacto com o ar (oxigénio) e serem expostos às condições climáticas. Consiste numa interação dinâmica permanente entre os solos, contaminantes, condições climáticas e atividade biológica, proporcionando a degradação e transformação dos contaminantes.

Dependendo da profundidade a que se encontram os solos contaminados esta técnica pode ser realizada *in situ* ou *ex situ on site*.

As condições do solo são controladas de forma a otimizar a velocidade de ação desta técnica, controlando-se o arejamento e mistura do solo contaminado, a adição de nutrientes e controlo da humidade por adição periódica de água. Esta técnica é utilizada para tratar hidrocarbonetos de elevado peso molecular (por ex., gasóleo, fuelóleo, PAHs).

Uma desvantagem do **landfarming** poderá ser a necessidade de uma grande área para o tratamento e, portanto, não é uma técnica adequada para implementar em postos de abastecimento. Em parques de armazenamento ou em refinarias, onde o espaço pode não ser um fator limitador, as técnicas de biorremediação de solos são possíveis.

Em casos específicos, a questão do espaço limitado pode ser resolvida pela construção de biopilhas (podendo ter entre 1,5 – 2m de altura, suportando maior quantidade de solos contaminados).

A técnica de tratamento aeróbio adequada para se implementar em postos de abastecimento é o **bioventing**, que consiste na degradação *in situ* de compostos orgânicos degradáveis aerobicamente (alguns hidrocarbonetos do petróleo de cadeias constituídas por menos de 25 átomos de carbono e em fase de vapor na zona não saturada do solo, alguns solventes não clorados e PAHs leves), através do fornecimento (via piezómetros) de baixos caudais de oxigénio aos microrganismos presentes na zona

não saturada do solo. Este fornecimento de oxigênio pode ser feito por injeção direta de ar, devendo o fluxo fornecido ser reduzido mas suficiente para fornecer apenas o oxigênio necessário à sustentabilidade da atividade microbiana, procurando evitar-se a volatilização dos contaminantes. O método de arejamento utilizado é função das características físicas do solo e da profundidade da zona contaminada. Assim é importante a realização de ensaios prévios para estimar os parâmetros da instalação, em especial o caudal de ar a ser injetado. O cálculo estequiométrico do oxigênio necessário à biodegradação é normalmente inferior ao exigido na prática, já que existem fatores no meio que condicionam o resultado do processo, entre as quais, as características do solo (permeabilidade, dimensão das partículas, humidade, etc.) e a temperatura atmosférica.

Nos casos em que se preveja a não degradação de determinados compostos voláteis, é necessário instalar poços de extração para a sua recolha. Neste caso o ar extraído deve ser posteriormente tratado (por exemplo, com filtros de carvão ativado ou oxidação térmica).

Como vantagens deste método podem referir-se a sua implementação *in situ* (não sendo necessário parar a normal atividade desenvolvida no local) e a rápida remoção dos compostos mais voláteis.

### **Tratamento anaeróbio**

Esta técnica consiste na utilização de bactérias anaeróbias para tratamento de solos contaminados, portanto, em ambiente não oxigenado. Requer mais tempo de atuação do que os tratamentos aeróbios e pode produzir gases perigosos e/ou com odor desagradável (por ex., metano, sulfureto de hidrogênio). Apesar dos tratamentos aeróbios serem muito mais eficientes (em termos de tempo e custos), os tratamentos anaeróbios também são utilizados na remediação de solos contaminados com hidrocarbonetos em condições de subsolo específicas.

Na Tabela 9 apresenta-se uma breve descrição das várias técnicas de remediação de solos contaminados bem como os custos médios associados a cada uma, tendo em conta o conhecimento e experiência do setor petrolífero.

**Tabela 9 – Técnicas de remediação de solos contaminados.**

| Aplicação e localização de implementação  | Equipamento necessário, custos médios e duração  | Vantagens   | Desvantagens   |
|---|--|---|--|
| <b>Processos Biológicos</b>   |  |   |  |
| <b>1. Tratamento aeróbio</b>  |  |   |  |
| <p>Hidrocarbonetos leves (&lt;C25) e quase todos os PAHs;</p> <p><i>In situ</i>;</p> <p><i>On site</i>.</p> | <p>Escavadoras; poços; injeção de ar (<i>bioventing</i>); monitorização; nutrientes orgânicos; água;</p> <p>50-300 €/m<sup>3</sup></p> <p>Meses.</p> | <p>Tecnologia comprovada;</p> <p>Pode ser realizada durante o decorrer normal da atividade (<i>bioventing</i>).</p> | <p>A recuperação dos solos pode ser demorada;</p> <p>Não serve para hidrocarbonetos pesados (&gt; C25);</p> <p>A ação microbiana pode ser afetada pela presença de sais, metais pesados, etc..</p>   |
| <b>2. Tratamento anaeróbio</b>  |  |   |  |
| <p>Hidrocarbonetos leves e médios;</p> <p><i>In situ</i>;</p> <p><i>On site</i>;</p>                        | <p>Monitorização; poços; nutrientes orgânicos; água;</p> <p>50-300 €/m<sup>3</sup></p> <p>Anos.</p>  | <p>Pode ser realizada durante o decorrer normal da atividade.</p>   | <p>A recuperação dos solos pode ser demorada;</p> <p>Não serve para hidrocarbonetos pesados (&gt; C20);</p> <p>A ação microbiana pode ser afetada por sais, metais, etc.;</p> <p>Emissão de gases e odores (por ex., metano, sulfureto de hidrogénio, etc.).</p> |
| <b>3. Fitorremediação</b>   |  |   |  |
| <p>Hidrocarbonetos dissolvidos e metais;</p> <p><i>In situ</i>;</p>   | <p>Escavadoras; monitorização; nutrientes orgânicos; água;</p> <p>€160/m<sup>3</sup></p> <p>Anos;</p>  | <p>A presença de plantas tende a melhorar a condição geral do solo independentemente do grau de remediação.</p>     | <p>A recuperação dos solos pode ser demorada;</p> <p>É limitado pela profundidade radicular e por elevadas concentrações de</p>  |

| Aplicação e localização de implementação   | Equipamento necessário, custos médios e duração   | Vantagens   | Desvantagens  |
|--|---|---|---|
|  |   |   | contaminantes   |
| <b>Processos Físico-químicos</b>   |   |   |   |
| <b>4. Lavagem de solos</b>   |   |   |   |
| Sais e hidrocarbonetos solúveis;<br>Solos permeáveis;<br><i>On site.</i>                       | Escavadoras; sondas para monitorização de solos e águas; recipientes; sistemas de drenagem;<br>€150-500/m <sup>3</sup> ;<br>Dias a meses; | Tecnologia comprovada;<br>Fácil operacionalidade.   | Elevado custo;<br>Produção de grandes quantidades de resíduos;<br>Fornecimento de água e tratamento e eliminação de águas residuais;<br>Menos efetivo em solos argilosos ou siltosos. |
| <b>5. Extração por vácuo – Soil Venting/Multiphase Extraction</b>                              |   |   |   |
| Ácidos e sais solúveis;<br><i>In situ</i> ;<br><i>On site.</i>                                 | Bombas; sondas para monitorização de solos e águas; recipientes<br>€150-500/m <sup>3</sup> ;<br>Dias a semanas.                           | Tecnologia comprovada;<br>Pode ser realizada durante o decorrer normal da atividade;<br>Alta efetividade com hidrocarbonetos leves e com materiais de textura fina;<br>Fomenta a ação microbiana. | Elevado custo do tratamento de gases e vapores;<br>Não serve para hidrocarbonetos pesados (> C40);<br>Baixa efetividade com materiais de textura média a grossa.                      |
| <b>6. Neutralização</b>  |   |   |   |
| Ácidos e sais solúveis;<br><i>In-situ</i> ;<br><i>On-site.</i>                                 | Escavadoras; sondas para monitorização de solos e águas; recipientes<br>€150-500/m <sup>3</sup> ;<br>Dias a semanas.                      | Os contaminantes transformam-se em químicos neutros.  | As reações químicas entre os resíduos e os produtos químicos podem formar outros contaminantes perigosos.   |
| <b>7. Oxidação-redução</b>   |   |   |   |
| Oxidação: hidrocarbonetos e cianetos;<br>Redução: crómio, prata e mercúrio;<br><i>On site.</i> | Poços; substâncias químicas; recipientes; monitorização de solos;<br>€150-500/m <sup>3</sup> ;<br>Dias a semanas.                         | Os contaminantes transformam-se em químicos neutros.  | As reações químicas entre os resíduos e os produtos oxidantes/redutores podem formar reações explosivas e produzir outros contaminantes   |

| Aplicação e localização de implementação  | Equipamento necessário, custos médios e duração  | Vantagens  | Desvantagens  |
|---|--|--|---|
|   |  |  | perigosos.  |
| <b>Processos Térmicos</b>   |  |  |   |
| <b>8. Dessorção térmica</b>   |  |  |   |
| <p>Eliminação de concentrações de hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos;</p> <p><i>On-site;</i><br/><i>In situ</i> ou <i>Ex situ</i></p> | <p>Escavadoras; maquinaria pesada; recipientes; forno rotatório; fornecimento de gás natural;</p> <p>€500-1000/m<sup>3</sup>;</p> <p>Dias a semanas.</p> | <p>Tecnologia comprovada em hidrocarbonetos;</p> <p>Podem reduzir-se as emissões atmosféricas mediante o uso de incineradores ou optar-se pela condensação para recuperar os hidrocarbonetos;</p> <p>Alta efetividade.</p> | <p>Tecnologia não sustentável;</p> <p>Emissões atmosféricas;</p> <p>Condições de segurança;</p> <p>Operacionalmente complexo;</p> <p>Demasiado dispendioso para projetos pequenos;</p> <p>Concentrações residuais com hidrocarbonetos pesados (&gt; C30).</p> |
| <b>9. Incineração</b>   |  |  |   |
| <p>Todos os hidrocarbonetos;</p> <p><i>Off site.</i></p>  | <p>Escavadoras; meio de transporte; instalações de incineração;</p> <p>€500-1000/m<sup>3</sup>;</p> <p>Dias a semanas.</p>                               | <p>Oxidação completa de contaminantes orgânicos.</p>   | <p>Emissões atmosféricas;</p> <p>Eliminação das cinzas;</p> <p>Número limitado de instalações de incineração.</p>   |
| <b>10. Pirólise</b>   |  |  |   |
| <p>Todos os hidrocarbonetos;</p> <p><i>Off site.</i></p>  | <p>Escavadoras; meio de transporte; instalações de pirólise;</p> <p>€500-1000/m<sup>3</sup>;</p> <p>Dias a semanas.</p>                                  | <p>Eliminação e recuperação de produtos.</p>   | <p>Tecnologia comprovada;</p> <p>Número limitado de instalações de incineração.</p>   |
| <b>Outros processos</b>   |  |  |   |
| <b>11. Fixação/Encapsulamento</b>   |  |  |   |
| <p><i>Todo o tipo de contaminantes (especialmente metais);</i><br/><i>On site.</i></p>  | <p>Escavadoras; betão, cal e cimento; tanque misturador, reator;</p> <p>€300-600/m<sup>3</sup>;</p> <p>Dias a semanas.</p>                               | <p>Os resíduos encapsulados podem ser depositados em aterro ou utilizados em materiais de construção.</p>  | <p>Número limitado de instalações;</p> <p>Difícil operacionalidade em solos argilosos.</p>  |
| <b>12. Escavação e deposição em aterros</b>   |  |  |   |

| Aplicação e localização de implementação  | Equipamento necessário, custos médios e duração                                   | Vantagens                                    | Desvantagens   |
|---|---|--|--|
| Contaminantes não lixiviáveis;<br>Solos consolidados que reduzam a lixiviação ao mínimo;<br><i>On site.</i> | Escavadoras;<br>transporte; aterro;<br>€300-600/m <sup>3</sup><br>Dias a semanas. | Tecnologia comprovada;<br>De fácil operação. | Restrições na existência e localização de um aterro adequado;<br>Responsabilidade a longo prazo. |

#### 4.3.2 Técnicas de remediação de águas subterrâneas contaminadas

No setor petrolífero, de todas as técnicas disponíveis e tendo em conta todos os fatores do SSD e o conceito de *Green Remediation*, as técnicas mais utilizadas e adequadas são o tratamento biológico *in situ* e a regeneração natural controlada [29] [30].

##### **Tratamento Biológico *in situ* (Biorremediação)**

Esta técnica consiste na degradação ou metabolização de hidrocarbonetos dissolvidos nas águas subterrâneas através da introdução de microrganismos (circulação de soluções aquosas de microrganismos autóctones ou inoculados) que degradam os hidrocarbonetos dissolvidos, convertendo-os em produtos finais não contaminantes.

Esta técnica *in situ* requer a instalação de poços até profundidades acima e abaixo da pluma de águas subterrâneas contaminadas. No poço menos profundo são injetados microrganismos capazes de biodegradar os hidrocarbonetos juntamente com oxigénio/ar e nutrientes. A água injetada é recuperada pelo poço que se encontra no nível mais profundo e é novamente injetada.

Deste modo, vai-se aumentando progressivamente a massa microbiana, acelerando a eficácia do método. A água deve ser controlada (monitorizada) relativamente à presença de potenciais contaminantes que possam inibir a ação dos microrganismos, tais como, sais, metais, pesticidas, pH, etc..

Os grupos de contaminantes mais eficazmente tratados com esta técnica são MTBE e os compostos aromáticos semi-voláteis não halogenados, incluindo PAH e o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX).

### **Regeneração natural controlada**

Os processos de regeneração natural ocorrem naturalmente em todos os locais, mas com diferentes graus de eficácia, dependendo dos tipos e concentrações de contaminantes presentes e das características físicas, químicas e biológicas do solo e das águas subterrâneas. Esta técnica reduz a contaminação de três maneiras distintas:

- Transformação dos hidrocarbonetos em substâncias menos perigosas (gases inócuos) através de processos de biodegradação ou transformações abióticas;
- Redução das concentrações dos hidrocarbonetos proporcionando a redução dos níveis de exposição;
- Redução da mobilidade ou biodisponibilidade dos hidrocarbonetos através da absorção e adsorção nos solos.

Quando as condições são favoráveis (tipos e concentrações dos hidrocarbonetos e propriedades intrínsecas dos solos e águas subterrâneas) os processos de regeneração natural podem reduzir substancialmente a quantidade e concentrações dos contaminantes. Deste modo, a monitorização das condições iniciais e da sua evolução no decorrer da regeneração natural pode constituir uma técnica de remediação passiva efetiva sem ter que se recorrer às técnicas de remediação ativas. Assim, pode ser utilizada:

- Como a única técnica de remediação (quando as condições são favoráveis);
- Conjugada com outras técnicas ativas de remediação;
- No final do processo de remediação, para reduzir as concentrações residuais.

Esta técnica é, por definição, designada de passiva, no entanto, a sua aplicação pode remeter à utilização de estimuladores de ação biológica no processo de atenuação natural

(por ex., nutrientes). Neste caso, quando há intervenção humana, esta técnica de remediação designa-se de *Enhanced Natural Attenuation* (ENA).

Na Tabela 10 apresenta-se uma breve descrição das várias técnicas de remediação de águas subterrâneas contaminadas. Os custos médios apresentados têm como base, o conhecimento e a experiência do setor.

**Tabela 10 – Técnicas de remediação de águas subterrâneas contaminadas**

| Aplicação e localização de implementação  | Equipamento necessário, custos médios e duração   | Vantagens  | Desvantagens   |
|---|---|--|--|
| <b>1. Tratamento biológico <i>in situ</i>, Regeneração natural controlada</b>                           |   |  |  |
| <p>Hidrocarbonetos;<br/><i>In situ</i>.</p>   | <p>Poços de extração e injeção; bombas; fornecimento de ar/oxigênio; sistema de alimentação de nutrientes;<br/>€100.000-1.000.000;<br/>Semanas a décadas.</p> | <p>Não é necessário muito espaço para a sua operacionalização.</p>   | <p>A atividade biológica pode ser inibida por baixas temperaturas das águas;<br/>Pode ainda ser inibida pela presença de sais, metais e hidrocarbonetos em concentrações tóxicas para os microrganismos.</p> |
| <b>2. Bombagem e tratamento</b>   |   |  |  |
| <b>2.1 Recuperação de produto livre</b>   |   |  |  |
| <p>Ideal para a recuperação dos LNAPL;<br/><i>In situ</i>.</p>  | <p>Poços de extração; bombas; monitorização; eliminação do produto livre;<br/>€50.000-500.000;<br/>Meses a anos.</p>  | <p>Instalações discretas; tecnologia <i>standard</i>; eliminação da fonte de contaminação; exige baixo investimento; ideal para hidrocarbonetos.</p> | <p>Perigo de explosão mediante a presença de fontes de ignição, tais como, bombas e aparelhos elétricos;<br/>Exige aparelhos ATEX.</p>   |
| <b>2.2 Recuperação da fase dissolvida</b>   |   |  |  |
| <p>Estabilização e contenção da pluma de contaminação ao estabelecer uma zona de captura das águas;</p> | <p>Poços de extração; bombas; monitorização; eliminação de contaminantes; separação da água e</p>   | <p>Estabilização e contenção da contaminação; evita a migração dos contaminantes; exige</p>  | <p>Pode demorar anos a reparar o aquífero devido ao efeito de <i>tailing</i><sup>9</sup>.</p>  |

<sup>9</sup> Efeito de *tailing* – Diminuição progressiva da taxa de diminuição da concentração do contaminante no meio com a continuação da ação de remediação.

| Aplicação e localização de implementação  | Equipamento necessário, custos médios e duração   | Vantagens   | Desvantagens  |
|---|---|---|---|
| <p>Eliminação e tratamento das águas contaminadas e reparação dos aquíferos;</p> <p><i>In situ.</i></p>   | <p>contaminantes;</p> <p>€100.000-1.000.000;</p> <p>Meses a anos.</p>   | <p>baixo investimento;</p> <p>tecnologia <i>standard</i>;</p> <p>instalações discretas.</p>         |   |
| <b>3. Sistemas de tratamento em superfície</b>  |   |   |   |
| <b>3.1 Stripping</b>  |   |   |   |
| <p>Elimina os COVs da água extraída;</p> <p><i>On site.</i></p>   | <p>Poços de extração;</p> <p>bombas; monitorização;</p> <p><i>Stripper</i> de ar;</p> <p>€70.000-1.100.000</p> <p>Meses a anos.</p>                         | <p>Tecnologia simples;</p> <p>Modo operativo igual aos sistemas de extração de vapor nos solos.</p> | <p>Não aplicável a compostos de grande peso molecular, nem a contaminantes não voláteis;</p> <p>Não aplicável em solos altamente heterogéneos, anisotrópicos ou de baixa condutividade.</p> |
| <b>3.2 Absorção por carbono granular ativado</b>  |   |   |   |
| <p>Elimina os LNAPL em águas;</p> <p>Funciona melhor na eliminação de LNAPL de baixa solubilidade, alguns metais e compostos inorgânicos;</p> <p>Geralmente utilizado como procedimento final juntamente com o <i>Stripping</i> e Sistemas de extração de vapor do solo;</p> <p><i>On site.</i></p> | <p>Poços de extração;</p> <p>bombas; tanque monitorização;</p> <p>separador de carbono granular ativado;</p> <p>€80.000-1.200.000;</p> <p>Meses a anos.</p> | <p>Pode reduzir a concentrações muito baixas de LNAPL em volumes de água significativos.</p>        | <p>Se a água contaminada contiver ferro e magnésio pode haver perigo no processo de absorção;</p> <p>A substituição do carbono granular ativo, se necessária, é dispendiosa.</p>            |
| <b>3.3 Separação por gravidade</b>  |   |   |   |
| <p>Hidrocarbonetos em fase livre;</p> <p><i>On site.</i></p>  | <p>Poços de extração;</p> <p>bombas; tanque monitorização;</p> <p>separador por gravidade</p> <p>€50.000-500.000;</p> <p>Semanas a meses.</p>               | <p>Tecnologia comprovada;</p> <p>equipamento portátil;</p> <p>operacionalidade simples.</p>         | <p>Não aplicável a hidrocarbonetos em fase dissolvida.</p>  |

| Aplicação e localização de implementação   | Equipamento necessário, custos médios e duração  | Vantagens   | Desvantagens   |
|--|--|---|--|
| <b>3.4 Tratamento biológico <i>ex situ</i></b>   |  |   |  |
| <p>Hidrocarbonetos em fase dissolvida;</p> <p><i>On site.</i></p>  | <p>Poços de extração; bombas de extração; bioreator; clarificador; bombas recirculantes;</p> <p>€50.000-1.000.000;</p> <p>Semanas a meses.</p> | <p>Pode reduzir os hidrocarbonetos a concentrações mais baixas.</p>   | <p>A operacionalidade pode ser inibida por baixas temperaturas das águas;</p> <p>Pode ainda ser inibida pela presença de sais, metais e hidrocarbonetos em concentrações tóxicas para os microrganismos.</p> |
| <b>5. Construção de barreiras impermeáveis</b>   |  |   |  |
| <p>Evita a contaminação das águas freáticas pelas águas correntes;</p> <p>Pode ser utilizado para evitar a migração da contaminação de águas mais superficiais para águas mais profundas;</p> <p><i>In situ.</i></p> | <p>Escavadoras; materiais para as barreiras;</p> <p>€50.000-1.000.000;</p> <p>Semanas.</p>   | <p>Ideal para prevenção da migração da contaminação até se definir um método de remediação ativa.</p>           | <p>Não elimina a fonte de contaminação, a contaminação nem a lixiviação descendente dos contaminantes.</p>   |
| <b>6. Construção de barreiras permeáveis de tratamento</b>   |  |   |  |
| <p>Evita a disseminação dos contaminantes aproveitando o fluxo natural das águas para eliminar e remediar as águas;</p> <p><i>In situ.</i></p>   | <p>Escavadoras; material de tratamento;</p> <p>€50.000-1.000.000;</p> <p>Meses a anos.</p>   | <p>Ideal para aquíferos homogêneos e isotrópicos;</p> <p>Elevado nível de sucesso quando se trata de LNAPL.</p> | <p>Capacidade de tratamento limitada;</p> <p>As barreiras podem servir de tampão e provocar desvios no fluxo natural;</p> <p>Pode produzir a longo prazo o efeito de <i>tailing</i>.</p>                     |

## 5 Plano de monitorização

### 5.1 Objetivos

O objetivo principal deste plano é conhecer a evolução temporal e espacial dos contaminantes no meio afetado e/ou conhecer a eficácia do projeto de remediação (caso implementado). Tem ainda os seguintes objetivos particulares [32]:

- Monitorizar a evolução das condições do local que podem influenciar a avaliação de riscos, nomeadamente, fontes, vias de migração e recetores;
- Monitorizar o progresso dos trabalhos de remediação;
- Controlar as potenciais fontes existentes e sua evolução;
- Detecção de novas potenciais fontes, recetores e vias de migração e alterações das existentes;
- Monitorizar a migração dos hidrocarbonetos através de medições (nível freático, gradiente hidráulico, direção de fluxo, condições geoquímicas, direção e intensidade dos ventos, etc.).

## 5.2 Condições Iniciais

Deve-se efetuar-se uma breve descrição das condições ambientais iniciais para servir de suporte à decisão do desenho da rede de monitorização a implementar, tais como [32]:

a) Dados relevantes da fase de avaliação e caracterização do local incluindo os resultados da AQR:

- Descrição resumida dos trabalhos de caracterização do local anteriormente efetuados;
- Características geológicas e hidrogeológicas do local;
- Resultados químicos laboratoriais do local (concentrações de partida);
- Grau de afetação do local (tipos e concentrações dos hidrocarbonetos e sua distribuição espacial no local);
- Resultados da AQR e valores objetivo de remediação;

b) Valores objetivo aprovados pela entidade competente (caso aplicável);

c) Modelo conceptual

Corresponde ao mesmo modelo conceptual efetuado na AQR com as devidas alterações tendo em conta os trabalhos de remediação efetivamente executados no local.

## 5.3 Plano de monitorização

### 5.3.1 Desenho da rede de monitorização

A rede de monitorização deve ser adequada a cada caso de estudo cumprindo os objetivos gerais de acordo com os seguintes requisitos mínimos [32]:

- Um ponto de monitorização a montante da zona afetada (medição de interferência de terceiros);
- Dois pontos de monitorização a jusante da zona afetada para avaliar a evolução da pluma nas três dimensões (x, y, z);
- Alguns pontos de monitorização devem ser instalados no centro da pluma;
- Se possível, um ponto de monitorização num local afastado da zona afetada que sirva de controlo para potenciais recetores.

### 5.3.2 Perímetros e proteção

No caso de existirem poços de água para consumo humano, deverá contar-se com pontos de amostragem nos limites do perímetro de proteção dos mesmos, para que seja possível tomar medidas caso haja afetação. Estes pontos de monitorização podem ser existentes (poços, fontes, etc.) ou instalados para este efeito (piezómetros) [32].

## 5.4 Programa analítico e valores objetivo

O programa analítico deve ter em conta [32]:

- 1) Contaminantes que ultrapassam os valores de referência;
- 2) Contaminantes que deverão ser monitorizados se existirem fontes potenciais;
- 3) Parâmetros geoquímicos com influência no modelo conceptual;
- 4) Traçadores, compostos com baixa taxa de degradação que permitem a determinação precisa do limite da pluma de contaminação na água assim como a velocidade real do meio (por ex., MTBE);
- 5) Compostos resultantes da degradação de outros.

Deve explicar-se brevemente:

- 1) Os parâmetros a amostrar;
- 2) Metodologia de amostragem;
- 3) Sistemas de acondicionamento, conservação e transporte;
- 4) Método analítico e respetivo limite de deteção;
- 5) Plano de controlo de qualidade, incluindo:
  - a) Metodologia de controlo no transporte
  - b) Avaliação de incertezas:
    - Amostragem;
    - Transporte;
    - Análises de laboratório;
  - c) No caso de haver medições em campo, deverá justificar-se a quantidade de amostras a enviar para laboratório.

## 5.5 Periodicidade de amostragem

A periodicidade de amostragem deve adequar-se a cada caso de acordo com as condições de risco que possam existir, assim como os tempos estimados de migração desde a fonte até aos potenciais recetores, de modo a que haja um período razoável de intervenção caso haja afetação. A periodicidade é condicionada por [32]:

- Características das fontes e vias de migração da contaminação;
- Localização dos pontos de controlo;
- Localização dos potenciais recetores;

Não existem assim, periodicidades definidas. Cada caso deve ser definido individualmente, de maneira a que [32]:

- Permita detetar atempadamente novos casos de contaminação;
- Permita observar a evolução dos parâmetros a analisar sem que isso resulte em custos demasiadamente excessivos;
- Permita observar alterações nos parâmetros analisados; há que ter em conta que tais alterações podem ter origem natural (estações do ano, influência das marés, etc.) ou origem antrópica (rega de campos de cultivo, etc.).

## 5.6 Relatórios periódicos de monitorização

Os relatórios periódicos de monitorização devem incluir a seguinte informação<sup>10</sup> [32]:

- 1) Introdução, objetivos e antecedentes;
- 2) Valores a atingir para o local:
  - a) Se se efetuou uma AQR, consideram-se os valores objetivo;
  - b) Se não se efetuou AQR, consideram-se os valores de referência estabelecidos;
- 3) Operações realizadas:
  - a) Águas subterrâneas: incluir todos os dados acerca de purga e amostragem (tipo de bomba, amostrador, caudal, etc.) e parâmetros analisados (condutividade, pH, temperatura, etc.);
  - b) Vapores presentes no solo: metodologia e condições de amostragem;
  - c) Piezometria;
- 4) Dados obtidos com as operações realizadas:
  - a) Pluma de contaminação de vapores;
  - b) Pluma de contaminação em águas;
  - c) Dados piezométricos;
  - d) Dados de temperatura da água;
- 5) Evolução e interpretação dos parâmetros analisados:
  - a) Resultados das evoluções medidas por ponto de controlo;
  - b) Evolução da contaminação dos vapores;
  - c) Evolução da contaminação das águas;
- 6) Conclusões e recomendações:
  - a) Conclusões: indicar se a evolução está de acordo com o esperado e, caso contrário, indicar possíveis razões, possíveis melhorias no processo, reavaliação do modelo conceptual, indicar se a biodegradação e atenuação natural estão a produzir melhorias;

---

<sup>10</sup> Lista indicativa

- b) Recomendações: em caso de desvios deve efetuar-se um plano de ação valorizando a alteração de procedimentos no processo de remediação;
- 7) Mapas:
- a) Mapa com a localização geográfica;
  - b) Mapa da planta geral das instalações;
  - c) «**Mapas de isopiezas**» (são mapas constituídos por linhas que unem pontos com o mesmo nível piezométrico que permitem determinar a direção do fluxo de águas);
  - d) «**Mapas de isotérmicas**»;
  - e) Mapa de localização dos pontos de controlo;
  - f) Mapas de concentrações de contaminantes;
- 8) Anexos:
- a) Modelo conceptual;
  - b) Planos de amostragem;
  - c) Resultados analíticos de laboratório.

## Referências Bibliográficas

- [1] APA, I.P. (2011) – Guia para a avaliação de ameaça iminente e de dano ambiental – Responsabilidade Ambiental.
- [2] TPHCWG (1998) – *Analysis of Petroleum Hydrocarbons in Environmental Media, Volume 1.*
- [3] TPHCWG (1997) – *Selection of Representative TPH Fractions Based on Fate and Transport Considerations, Volume 3.*
- [4] Decreto-Lei n.º 142/2010, de 31 de dezembro. Diário da República, 1.ª série – N.º 253. Ministério da Economia, da Inovação e do Desenvolvimento. Lisboa.
- [5] APETRO (2013) - Relatório de *Benchmarking* Legal e Metodológico para Proteção de Solos e Águas Subterrâneas – Contaminação com Produtos Petrolíferos.
- [6] PETTS, J., CAIRNEY, T. & SMITH, M., (1997) - *Risk-Based Contaminated Land Investigation and Assessment, John Wiley & Sons, New York.*
- [7] U.S. EPA b – *Risk Assessment Portal* (<http://epa.gov/riskassessment/index.htm>).
- [8] BRITO, M.G. (2004) - Metodologia para a avaliação e remediação da contaminação por metais pesados em áreas industriais degradadas. Tese de Doutoramento, FCT/UNL, Lisboa.
- [9] BRITO, M.G., COSTA, C. N., VENDAS, D. (2004) - Modelação geoestatística na investigação *in situ* e avaliação da contaminação em áreas industriais. Artigo Científico. FCT/UNL, Lisboa.
- [10] DEWS (2001) – *Guidance for Remediation of Petroleum Contaminated Sites. Department of Ecology Washington State.*

[11] U.S. EPA (1996) – *Expedited Site Assessment Tools for Underground Storage Tank Sites. A Guide for Regulators* (<http://www.epa.gov/oust/pubs/sam.htm>).

[12] IHOBE, S.A. (1998a) – *Guía Metodológica: Estudio Histórico y Diseño de Muestreo. Investigación de la Contaminación del Suelo. Sociedad Pública de Gestión Ambiental.*

[13] U.S. EPA (2001) – *Environmental Investigations Standard Operating Procedures and Quality Assurance Manual.*

[14] U.S. EPA (2002) – *Guidance on Choosing a Sampling Design for Environmental Data Collection.*

[15] ISO 10381:1 – *Soil Quality Sampling, Part 1: guidance of design of sampling programmes. International Standard Organization* (2002).

[16] ISO 10381:2 – *Soil Quality Sampling, Part 2: guidance sampling techniques. International Standard Organization* (2002).

[17] CETESB (2001) – *Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo.*

[18] IHOBE, S.A. (1998b) – *Guía Metodológica: Análisis de Riesgos para la salud Humana e los Ecosistemas. Investigación de la Contaminación del Suelo. Sociedad Pública de Gestión Ambiental.*

[19] Diretiva 93/67/CEE da Comissão de 20 de julho de 1993, que estabelece os princípios para a avaliação dos riscos para o homem e para o ambiente das substâncias notificadas em conformidade com a Diretiva 67/548/CEE do Conselho.

[20] PNAAS (janeiro 2012) – *Relatório de Atividades, EP Solo e Sedimentos 2009-2011, PNAAS – Plano Nacional de Ação, Ambiente e Saúde.*

[21] Decreto-Lei n.º 380/99, de 22 de setembro. Diário da República, 1.ª Série A – N.º 222. Ministério do Equipamento, do Planeamento e da Administração do Território. Lisboa.

[22] *Glossary – United States Environmental Protection Agency.*

[23] *Glossary – Agency for Toxic Substances and Disease Registry – Atlanta, Georgia.*

[24] SNIRH – Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos (<http://snirh.pt/>).

[25] *U.S. EPA (2010) – Superfund Green Remediation Strategy. Office of Solid Waste and Emergency Response and Office of Superfund Remediation and Technology Innovation.*

[26] *U.S. EPA – Integrated Risk Information System (<http://www.epa.gov/iris/>).*

[27] Decreto-Lei n.º 147/2008, de 29 de julho. Diário da República, 1.ª série – N.º 145. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional. Lisboa.

[28] Lei n.º 58/2005, de 29 de dezembro. Diário da República, 1.ª série – N.º 249. Lisboa.

[29] *U.S. EPA (1999) – Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCRA Corrective Action and Underground Storage Tank Sites. . Office of Solid Waste and Emergency Response.*

[30] *Wisconsin Department of Natural Resources (2014) – Interim guidance on natural attenuation for petroleum releases.*

[31] FCT/UNL (2007) – Fundamentos de geotecnia, solos e águas contaminadas. Departamento de Engenharia Civil. Lisboa.

[32] *Comunidad de Madrid (2006) – Guía de planes de control y seguimiento del suelo de actividades potencialmente contaminantes. Dirección General de Medio Ambiente. Consejería de Medio Ambiente Vivienda y Ordenación del Territorio.*



[32] *U.S. EPA – Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS).*

[33] *Evaluating Natural Source Zone Depletion at Sites with LNAPL, Technology Overview, April 2009 (Prepared by The Interstate Technology & Regulatory Council LNAPLs Team).*

[34] *API (1996) – A Guide to the Assessment and Remediation of Underground Petroleum Releases. Third edition, July 1996.*

[35] *U.S. EPA (1996) – How to effectively recover free product at leaking underground storage tank sites: a guide for state regulators. Chapter III: Behavior of hydrocarbons in the subsurface (<http://epa.gov/OUST/pubs/fprg.htm>).*

[36] *Ontario Ministry of Environment (2011) - Soil, Ground Water and Sediment Standards for Use Under. Part XV.1 of the Environmental Protection Act.*

[37] *VROM - Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment - Intervention values and target values: soil quality standards.*

[38] *APETRO (2000) – Guia Setorial de Responsabilidade Ambiental para a Comercialização de Produtos Petrolíferos.*



## Anexos

Anexo 1 – Estudo preliminar do local

Anexo 2 – Métodos de prospeção indireta e métodos *screening*

Anexo 3 – Contaminantes e métodos analíticos recomendados para análise laboratorial de contaminação com hidrocarbonetos

Anexo 4 – Amostragem de solos e águas subterrâneas

Anexo 5 – Valores de Referência

## Anexo 1 – Estudo preliminar do local

O estudo preliminar do local constitui uma ferramenta fundamental no processo de avaliação e reúne informações importantes que influenciam o rumo da avaliação e os resultados finais obtidos. Assim, torna-se essencial reunir o máximo de informação possível que caracterize o local, em termos das atividades que decorrem atualmente e que decorreram no passado. Deste modo, garante-se a qualidade e fiabilidade dos resultados finais obtidos, minimizando custos e tempo dispensados no processo de avaliação de um local potencialmente contaminado.

No setor petrolífero, será importante definir o tipo de informação a reunir para o estudo histórico do local, dependendo da situação em causa:

- Instalação/estabelecimento operacional;
- «**Zona envolvente**» (com ou sem presença da atividade do setor e/ou manipulação de produtos petrolíferos);
- Zonas exclusivas de armazenamento subterrâneo (*UST, na sigla inglesa*);

### **Instalação/estabelecimento operacional**

Nestas zonas, o tipo de informação relevante para a realização de um adequado estudo histórico do local pode ser agrupada em 5 grupos distintos:

- Dados gerais: localização geográfica, tipo de superfície (livre ou edificada), tipo de uso de solo, atividades produtivas, proprietários/operadores, dados da constituição das empresas e evolução e alterações do processo produtivo (data de início de laboração, capacidade instalada, etc.);
- Disposição da instalação: mapa de localização dos edifícios e instalações industriais (tanto à superfície como subterrâneas), fotografias aéreas,

localização, tipo e estado de conservação das redes de drenagem e tubagens de substâncias e/ou misturas perigosas, tipo de construção e estruturas dos edifícios e instalações (por vezes podem conter substâncias perigosas), tipo e estado de conservação do pavimento e coberturas;

- Processo produtivo: identificação das atividades desenvolvidas, análise do período de tempo e do tipo de processos produtivos, identificação, quantificação e caracterização química das substâncias e/ou misturas perigosas presentes (matérias-primas manipuladas ou consumidas, produtos fabricados e resíduos produzidos), características das emissões de gases e líquidos, destino e gestão dos resíduos produzidos e natureza, forma e local de armazenamento das substâncias e/ou misturas perigosas manipuladas;
- Zonas diferenciadas de uso: identificação da zona de instalações produtivas, zona de oficinas, zona de armazéns, zona de armazenamento de resíduos, zona de laboratório, zona de instalações elétricas, entre outras, com referências à impermeabilização ou não destas zonas, tipo e estado de conservação dos pavimentos, das coberturas, do sistema de drenagem e bacia(s) de retenção;
- Incidentes/acidentes presentes: fugas, roturas ou derrames em tubagens, tanques, cisternas e outros depósitos, acidentes durante o processo produtivo, diferenças de *stock*, reclamações, condições esporádicas (por ex.: chuvas intensas), entre outros.

Este tipo de informações permite criar relações entre as diferentes áreas e os processos produtivos numa zona industrial, podendo prever que tipo de contaminantes poderão existir e em que zona é expectável que surjam.

### **Zona envolvente (com ou sem presença da atividade do setor e/ou manipulação de produtos petrolíferos)**

Nestas zonas, onde se pratica ou não qualquer tipo de atividade do setor, o estudo preliminar do local é essencial para avaliar a sensibilidade ambiental do meio e dos recetores potencialmente existentes, e também é importante para determinar a responsabilidade da contaminação do solo e/ou das águas subterrâneas, se existirem atividades nas proximidades que possam contribuir para a contaminação do meio naquela zona. Assim, destacam-se as seguintes situações:

- Se o incidente ocorrer numa zona sem atividade industrial onde existem suspeitas de outros focos de contaminação/incidentes existentes/ocorridos no passado;
- Se o incidente ocorrer numa zona sem atividade industrial onde existem atividades nas proximidades que possam contribuir para a contaminação do meio naquela zona com o mesmo tipo de contaminantes, e deste modo, alterar os resultados.

### **Zonas exclusivas de armazenamento subterrâneo (UST, na sigla inglesa)**

Os UST constituem um caso particular pelas seguintes razões: a primeira diz respeito ao tipo de produtos que normalmente armazenam e a segunda prende-se com o facto de haver um histórico importante de fugas e derrames que têm origem nos UST.

- Dados gerais: localização geográfica, tipo de superfície (livre ou edificada), tipo de utilização ou uso que teve o UST, início da atividade, proprietários atuais e passados do local onde o UST foi colocado, estado da atividade e das instalações atuais (inativo, degradado, outro);

- Descrição da localização: localização e data da instalação das tubagens subterrâneas, localização e data da instalação de tanques/reservatórios, bombas, tubagens, entre outros;
- Descrição dos reservatórios subterrâneos: capacidade (volume) e substâncias e/ou misturas perigosas armazenadas, idade e situação de utilização do UST (vazio, cheio, ativo, inativo, etc.), data e descrição das alterações/reparações dos UST, material de construção e tipo de parede dos reservatórios (dupla/simples/simples vitrificada, com/sem detecção de fuga, etc.), características das bacias de retenção, medidas de proteção contra a deterioração, entre outros;
- Acidentes/incidentes/inspeções: fugas, roturas e derrames, reclamações (de cheiros, hidrocarbonetos presentes na água, entre outros), inspeções e testes periódicos, frequência da realização de testes de estanquicidade aos reservatórios e às tubagens etc..

Nota: esta última informação deverá ser diagnosticada sempre que a instalação/estabelecimento operacional em análise possua armazenagem subterrânea.

## Anexo 2 – Métodos de prospeção indireta e métodos *screening*

Os métodos de prospeção indireta permitem efetuar a cobertura de extensas áreas de terreno e a leitura das suas propriedades físicas médias. Este tipo de métodos expeditos permite a obtenção, a baixo custo, de grandes volumes de informação. A aferição dos resultados obtidos é feita através da amostragem pontual do meio objeto de estudo.

Para o conhecimento superficial dos elementos químicos no solo utilizam-se equipamentos portáteis que fazem o “varrimento” (*screening*) ou a identificação sistemática dos principais elementos químicos existentes na matriz superficial dos solos e sedimentos, permitindo a realização de numerosas medições *in-situ*, de forma sistemática e não destrutiva, num curto espaço de tempo. Estes métodos utilizam-se para a deteção de compostos orgânicos voláteis (COVs), identificando a ocorrência e níveis de concentração dos elementos químicos inorgânicos, permitindo a delimitação das zonas de maior concentração de contaminantes e orientação preliminar das campanhas de amostragem.

Os métodos *screening* fornecem no campo e em tempo real informações úteis que ajudam a complementar a caracterização do local e a tomar decisões que direcionam a avaliação. Para além de se obterem resultados no campo é possível fazer uma triagem das amostras a enviar para laboratório. Apesar deste tipo de métodos fornecer informação fiável é necessário que exista um controlo de qualidade dos resultados. A utilização destes métodos é um ponto-chave para a triagem de amostras a enviar para laboratório.

Apresentam-se seguidamente um conjunto de métodos que podem ser utilizados na avaliação de locais contaminados com hidrocarbonetos [10].

### **Soil-Gas**

- Consiste na recolha, análise e interpretação de dados no que diz respeito à presença de vapores de hidrocarbonetos no solo (na zona não saturada) mediante medição direta das concentrações de hidrocarbonetos voláteis;
- Os equipamentos são o *Photo Ionization Detector* (PID), aplicado, principalmente, a hidrocarbonetos aromáticos como o benzeno, tolueno e xileno, podendo detetar a maioria dos hidrocarbonetos aromáticos voláteis, desde 6 carbonos (como o benzeno) até 10 carbonos (como o naftaleno); ou o *Flame Ionization Detector* (FID), utilizado para a análise de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH), hidrocarbonetos totais derivados do petróleo (TPH) e fenóis;
- Fornece informações acerca da presença, composição, fonte e distribuição dos contaminantes. As informações obtidas podem auxiliar a avaliação numa relação custo-benefício eficaz que permite focalizar a avaliação nas zonas de maior interesse e direcionar a aplicação dos métodos invasivos [11].

### **Teste Head-space**

- Consiste em colocar uma amostra de solo num ambiente fechado (saco de plástico estanque) e medir os vapores libertados através de um medidor de vapores orgânicos;
- Os equipamentos utilizados são o *Photo Ionization Detector* (PID) ou o *Flame Ionization Detector* (FID);
- São eficazes na deteção de hidrocarbonetos voláteis em pontos específicos do solo, através da medição de vapores nos testemunhos de sondagens;
- Os resultados fornecem uma análise qualitativa da contaminação. Na Tabela 11 apresentam-se as principais vantagens e desvantagens destes dois tipos de detetores de hidrocarbonetos.

**Tabela 11 – Comparação da utilização do PID ou do FID nos métodos *Soil-Gas* e *Head-Space* [11]**

| <i>FID</i>  | <i>PID</i>  |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"><li>• Adequada para gasolina;</li><li>• Aplicável a hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, hidrocarbonetos totais derivados do petróleo e fenóis;</li><li>• Ampla faixa de detecção, é capaz de identificar compostos voláteis e semivoláteis não halogenados e alguns compostos voláteis halogenados de baixo peso molecular;</li><li>• Necessita de bastante oxigênio para evitar a inflamação;</li><li>• A medição das concentrações depende do caudal do equipamento utilizado;</li><li>• O equipamento deve ser totalmente limpo entre cada medição;</li><li>• Muito suscetível a interferências;</li><li>• A produção de chama pode ser difícil na presença de teores elevados de humidade.</li></ul> | <ul style="list-style-type: none"><li>• Mais indicado para gasolina do que gasóleo;</li><li>• Aplicável a hidrocarbonetos aromáticos voláteis C6 a C10;</li><li>• Vapor de água e níveis de humidade elevados podem camuflar os resultados;</li><li>• Deve ser selecionada uma lâmpada UV adequada para hidrocarbonetos;</li><li>• Se existirem concentrações muito elevadas de gasolina ou elevadas concentrações de CO<sub>2</sub>, os resultados podem ser camuflados;</li><li>• Os resultados podem ser perturbados por interferências elétricas (por ex., linhas de energia);</li><li>• Não deteta o gás metano;</li><li>• Não é adequado para detecção de compostos semivoláteis e hidrocarbonetos alifáticos</li></ul> |

### **Testes de coloração**

- Consiste na mesmo procedimento que o *Soil-Gas*, isto é, a recolha, análise e interpretação de dados no que diz respeito à presença de vapores de hidrocarbonetos no solo mediante medição direta.
- Existe uma grande variedade de *kits* para fazer avaliações qualitativas da contaminação com hidrocarbonetos (por exemplo, os tubos *Dräger*).
- Estes testes são de fácil utilização e de baixo custo por amostra.
- Estes *kits* são bastante úteis para uma primeira análise qualitativa da contaminação. No entanto, aconselha que quaisquer resultados devem ser confirmados em análises de laboratório porque os resultados são qualitativos.

### **Testes com Sensores Químicos de Fibra Ótica**

- Os sensores químicos de fibra ótica são instrumentos que servem para medir a concentração de um contaminante numa determinada amostra. Este método mede a intensidade da luz que passa através de uma fibra instalada numa sonda. A absorção dos hidrocarbonetos altera a intensidade da luz que é convertida em corrente elétrica e a concentração do contaminante é mensurada. Este método é adequado para a determinação aproximada da concentração de TPHs (*Total Petroleum Hydrocarbons*) e PAHs (*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*).

### **Teste do brilho**

- Consiste em colocar uma amostra de solo dentro de um recipiente com água e verificar se existe algum tipo de brilho à superfície da água, indicando a presença de hidrocarbonetos;
- Este teste é mais eficaz em hidrocarbonetos pesados e com baixa solubilidade.

### **Teste aos «líquidos não aquosos» (LNA) – Jar Test**

- Consiste em colocar uma amostra de solo dentro de um recipiente com água e verificar se existe alguma fase livre na água, indicando a presença de hidrocarbonetos.
- Se forem observados LNA à superfície da água correspondem a líquidos não aquosos leves (LNAPL) com densidade inferior à da água.

- Se, pelo contrário, os LNA depositarem-se no fundo do recipiente então correspondem a líquidos não aquosos pesados (DNALP – *Dense Non-Aqueous Phase Liquids*) apresentando uma densidade superior à da água.

Existem inúmeros métodos para avaliação da presença de hidrocarbonetos em solos e águas subterrâneas. Os testes aqui mencionados são os que têm maior aplicação no setor. Na Tabela 12 efetua-se uma comparação simples entre os métodos mencionados.

**Tabela 12 – Comparação métodos expeditos de análise**

| <b>Método</b>   | <b>Aplicação</b>  | <b>Observações<sup>11</sup></b> |
|---|---|---------------------------------|
| <i>Soil-Gas</i><br>(assumindo carotagem de pavimento e furação até ao máximo de 4m) | Hidrocarbonetos voláteis                                | Custo moderado <sup>12</sup>    |
| <i>Head-space</i><br>(preço unitário por leitura)                                   | Hidrocarbonetos voláteis                                | Baixo Custo                     |
| Testes de coloração   | Hidrocarbonetos voláteis                                | Baixo Custo                     |
| Testes com Sensores Químicos de Fibra Ótica   | TPHs e PAHs   | Custo moderado                  |
| Teste de observação Visual  | Hidrocarbonetos pesados ou concentrações muito elevadas | N.A. <sup>13</sup>              |
| Teste do Brilho   | Todos os hidrocarbonetos                                | N.A.                            |
| Teste aos «líquidos não aquosos» (LNA)  | Hidrocarbonetos leves e pesados                         | Baixo Custo                     |

<sup>11</sup> Estas análises são preliminares; os resultados devem ser validados com análises laboratoriais.

<sup>12</sup> Custo Moderado: 100 – 250€; Baixo Custo: até 50€.

<sup>13</sup> N.A. – Não Aplicável.

## Anexo 3 – Contaminantes e métodos analíticos recomendados para análise laboratorial de contaminação com hidrocarbonetos

O quadro que se segue resume, de um modo geral, os contaminantes a considerar para a caracterização da contaminação de solos e águas subterrâneas contaminadas com hidrocarbonetos. No entanto, consoante o caso de estudo, a lista de contaminantes a avaliar deverá ser adaptada de acordo com os objetivos a cumprir.

Os métodos aqui resumidos são orientadores e poderão ser substituídos por outros mais avançados de acordo com os objetivos a atingir.

**Tabela 13 – Contaminantes e métodos analíticos para o setor petrolífero**

| Contaminante  | Técnica(s)                        | Método              | Observações  |
|---|-----------------------------------|---------------------|--|
| <b>TPH (C10 – C40)</b>  | GC-MS <sup>14</sup> /GC-FID       | EPA8260B/ISO 9377-2 | Realizar com carácter geral  |
| <b>Alifáticos</b><br>C5 – C6*<br>C6 – C8*<br>C8 – C10*<br>C10 – C12**<br>C12 – C16**<br>C16 – C21**<br>C21 – C35**<br>C35 – C40 | *GC-MS;<br>Headspace/<br>**GC-FID | N/E <sup>15</sup>   | A análise de TPH deverá ser efetuada por cadeias diferenciadas quando se pretende realizar uma AQR |
| <b>Aromáticos</b><br>C5 – C7*<br>C7 – C8*   | *GC-MS;<br>Headspace/<br>**GC-FID | N/E                 | A análise de TPH deverá ser efetuada por cadeias diferenciadas quando se pretende realizar uma AQR |

<sup>14</sup> GC-MS – *Gas Chromatography With Mass Spectrometry Detection*

<sup>15</sup> N/E – Não especificado



| Contaminante   | Técnica(s)               | Método                                    | Observações   |
|--|--------------------------|---|---|
| C8 – C10*<br>C10 – C12**<br>C12 – C16**<br>C16 – C21**<br>C21 – C35**  |                          |   |   |
| <b>Aromáticos Mononucleares</b><br>Benzeno<br>Tolueno<br>Etilbenzeno<br>Xilenos  | P-T <sup>16</sup> /GC-MS | EPA8260B                                  | Analisar estes componentes quando está em causa hidrocarbonetos leves   |
| <b>Aromáticos Polinucleares</b><br>Antraceno<br>Acenafteno<br>Acenaftileno<br>6 Benzo(a)antraceno<br>7 Benzo(b)fluoranteno<br>8 Benzo(k)fluoranteno<br>9 Benzo(ghi)perileno<br>Benzo(a)pireno<br>Criseno<br>Dibenzo(a, h)antraceno<br>Fenantreno<br>Fluoranteno<br>Fluoreno<br>Indeno(123-cd)pireno<br>Naftaleno<br>Pireno | GC-MS                    | EPA 8270; EPA 8131; EPA 8091; EN ISO 6468 | Analisar estes componentes quando está em causa hidrocarbonetos pesados |
| <b>Específicos das gasolinas</b><br>MTBE   | P-T/GC/MS                | EPA8260B; EPA 624                         | Analisar estes componentes quando está em causa gasolina                |

<sup>16</sup> P-T – *Purge and Trap*.



## Anexo 4 – Amostragem de solos e águas subterrâneas

4.1 – Planos de amostragem

4.2 – Procedimentos

## 4.1 – Planos de amostragem

Habitualmente, em postos de abastecimento, terminais de armazenamento, etc., a distribuição da contaminação está concentrada em determinados locais – *hot-spots* e, portanto, o Plano de Amostragem deve ter como prioridade a localização das potenciais fontes bem como os solos e águas subterrâneas afetadas na sua envolvente.

Um Plano de Amostragem deve:

- Ser adequado a cada caso de estudo;
- Assegurar a obtenção de informação suficiente;
- Ser adequado à fase de avaliação.

Os fatores que devem ser tidos em conta, aquando da definição do Plano de Amostragem são [12]:

- Os objetivos da fase de avaliação em curso;
- A informação obtida no estudo preliminar do local;
- A quantidade de recursos (humanos, temporais, económicos, etc.) existentes para a avaliação

As amostras recolhidas devem ser representativas<sup>17</sup> do material que está a ser amostrado assegurando-se [13]:

- A amostra recolhida é representativa do material que está a ser amostrado;
- Que a recolha e a conservação das amostras são adequadas;
- Que as técnicas de controlo e qualidade são implementadas.

---

<sup>17</sup> Amostra representativa – define-se como sendo uma amostra de reflete uma ou mais características do local de amostragem [13].

A maioria das propriedades naturais do solo variam continuamente em extensão e profundidade e, por consequência, os valores de determinada propriedade são mais semelhantes em locais mais próximos do que em locais mais distantes. Existe uma dependência espacial e esta pode ser estimada mediante extrapolação. As condições de extrapolação são condicionadas pelo Plano de Amostragem [15] [16].

A localização dos pontos de amostragem deve ser definida de acordo com:

- A informação prévia existente do local;
- A localização das fontes potenciais, permitindo estabelecer hipóteses de distribuição da contaminação.

A escolha da malha de amostragem depende de cada caso de contaminação. Definem-se as seguintes situações [17]:

- A distribuição da contaminação na área é desconhecida;
- A distribuição da contaminação na área é difusa e gradual;
- A distribuição da contaminação na área está concentrada em determinados locais – *hot-spots*;

A escolha da malha de amostragem depende do tipo de distribuição dos contaminantes e deve ser ajustada a cada caso. Dependendo do tipo de informação existente e do tipo de avaliação que se pretende define-se o Plano de Amostragem a implementar.

Existem três opções de planos de amostragem principais que se apresentam na Tabela 14.

**Tabela 14 – Comparação das opções dos planos de amostragem [17]**

|  | <b>Aplicações</b>  | <b>Vantagens</b>  | <b>Limitações</b>   |
|--|--|---|---|
| <p><b>Direcionada</b></p> <p>Quando existe um conhecimento histórico fiável da eventual contaminação em estudo;</p> <p>O número e posição dos pontos de amostragem pode ser determinado com base nos dados existentes (reservatórios ou tubagens subterrâneas com fugas, zonas de deposição superficial de resíduos, localização conhecida de derrames, etc.).</p> | <p>Quando a área em estudo tem uma escala relativamente pequena;</p> <p>Quando o número de amostras a recolher é reduzido;</p> <p>Quando o objetivo é efetuar um varrimento da área acerca da existência ou ausência de valores de contaminantes que representem risco para a saúde humana ou para o ambiente.</p> | <p>Implementação relativamente rápida e com custo relativamente baixo.</p>                            | <p>Não permite que o nível de confiança (incerteza) seja quantificado com precisão;</p> <p>Não permite a inferência espacial da eventual contaminação em estudo a partir dos valores experimentais (amostras recolhidas).</p>   |
| <p><b>Aleatória Simples</b></p> <p>Assume que a localização de cada ponto não foi condicionada pela posição de qualquer fonte ou local contaminado conhecidos.</p>   | <p>Quando não existe conhecimento prévio da contaminação do local presumindo-se que esta pode assumir qualquer tipo de distribuição;</p>   | <p>Bons resultados quando a eventual contaminação em estudo é relativamente uniforme e homogênea.</p> | <p>Pode apresentar custos elevados se a área a investigar for ampla;</p> <p>Pode não produzir resultados representativos da área, havendo áreas com pontos de amostragem muito próximos e outras sem pontos de amostragem;</p> <p>Qualquer localização possui a mesma probabilidade de ocorrer não garantindo que toda a área de estudo é amostrada;</p> <p>Ignora qualquer tipo de informação pré-existente acerca do local em estudo, pois a escolha dos locais de amostragem é aleatória;</p> <p>Possibilidade de existirem dificuldades em termos de implementação do plano de amostragem devido a constrangimentos no local (edifícios, infraestruturas, etc.) o que compromete de</p> |

|   | <b>Aplicações</b>   | <b>Vantagens</b>   | <b>Limitações</b>  |
|---|---|--|--|
|   |   |  | certa forma os resultados;   |
| <p><b>Aleatória Estratificada</b></p> <p>Assume-se que toda a área de estudo é subdividida em áreas, onde cada uma destas contem pontos de amostragem distribuídos aleatoriamente garantindo que toda a área é amostrada, o que pode não acontecer na amostragem aleatória simples.</p> | <p>Quando existe um conhecimento prévio do local em estudo;</p>   | <p>Cada estrato (subárea) pode ser amostrado de modo diferente, isto é, tendo em conta o estrato em causa, define-se que tipo de amostragem é adequada;</p> <p>Pode ser útil definir um plano de amostragem aleatória simples num estrato e noutra um plano de amostragem aleatória sistemática (descrito de seguida);</p> <p>Pode aumentar a precisão dos resultados e reduzir os custos de acordo com o conhecimento pré-existente e com a definição das subáreas.</p> | <p>Requer conhecimento prévio da eventual contaminação (tipo de contaminação) a amostrar e do local sob avaliação. A precisão dos resultados e a redução dos custos depende dos dois fatores anteriores.</p> <p>Poderão surgir constrangimentos no local que impedem o cumprimento do plano de amostragem definido, comprometendo os custos e a precisão inicialmente previstos.</p> |
| <p><b>Sistemática</b></p> <p>Assume que toda a área de estudo é subdividida em áreas regulares. A distribuição dos pontos de amostragem em cada subárea é efetuada de forma sistemática garantindo que não existem pontos muito próximos uns dos outros.</p>                            | <p>No setor petrolífero, este plano de amostragem só é utilizado em áreas amplas contaminadas com hidrocarbonetos de forma mais ou menos homogénea, como pode ser um campo de produção ou exploração petrolífera.</p> | <p>Garante a representatividade da área;</p> <p>Pode ser complementada com amostragem direcionada em locais que mereçam este tipo de análise;</p> <p>É de fácil implementação.</p>   | <p>O plano inicial de amostragem poderá não ser possível de implementar devido à existência de obstáculos no local de estudo (edifícios, estradas, aterros, rochas, bacias de tanques, tubagens, etc.).</p>  |

Em suma, existem diferentes tipos de planos de amostragem que devem ser implementados de acordo com os objetivos da avaliação e particularidades da área afetada. No entanto, é importante referir que estes planos devem ser flexíveis, isto é, dependendo da fase de avaliação poderá ser necessário alterar o que estava inicialmente previsto, quer por impossibilidade de implementação quer porque os resultados que vão sendo obtidos assim o determinam. Qualquer alteração é possível desde que solidamente



fundamentada. Por fim, dois aspetos que devem ser tidos em conta aquando a definição do Plano de Amostragem são:

- O número de pontos de amostragem, que depende da dimensão da área em estudo, da qualidade da informação previamente disponível, da existência ou não de uma hipótese de distribuição espacial da contaminação e do nível de exatidão necessário [17];
- O número de amostras recolhidas em cada ponto que depende mais uma vez do objetivo da avaliação. Quando se pretende caracterizar a contaminação de uma determinada área, esta caracterização é realizada tanto na sua extensão horizontal como vertical (em profundidade). A delimitação da extensão horizontal e vertical pode ser efetuada preliminarmente com recurso a métodos screening [17] (exemplos descritos no Anexo 2).

## 4.2 – Procedimentos: Recolha, acondicionamento e limpeza

- 1) Precauções gerais e prevenção de contaminação cruzada
- 2) Recolha de amostras de solos
- 3) Recolha de amostras de águas subterrâneas
- 4) Procedimentos de limpeza de equipamentos e conservação de amostras

### 1) **PRECAUÇÕES GERAIS E PREVENÇÃO DE CONTAMINAÇÃO CRUZADA**

- A recolha de amostras de solos e de águas deve ser realizada, preferencialmente, por uma entidade acreditada pela Norma NP EN ISO/IEC 17025:2005 “Requisitos gerais de competência para laboratórios de ensaio e calibração”;
- Todas as ferramentas e equipamentos de amostragem devem ser construídos por materiais inertes, tais como aço inoxidável, PVC, Teflon®, etc.;
- Os recipientes para misturas devem ser de vidro Pyrex® (ou vidro equivalente previamente fornecido pelo laboratório de análise);
- As análises de compostos químicos especiais requerem recipientes específicos a fornecer previamente pelo laboratório selecionado;
- As ferramentas não devem ser banhadas em nenhum tipo de metal (por ex., cádmio, crómio, etc.). As ferramentas não devem ser pintadas com nenhum tipo de produto.

Os procedimentos que se seguem devem ser tidos em conta para evitar a contaminação cruzada entre amostras recolhidas:

- Utilizar luvas descartáveis, novas e limpas em cada amostragem. As luvas devem ser calçadas imediatamente antes de cada amostragem:

- As amostras recolhidas na fonte de contaminação ou amostras suspeitas de conterem altas concentrações de contaminantes devem ser colocadas em sacos de plástico apropriados imediatamente após a recolha;
- As amostras do local devem ser recolhidas em primeiro lugar que as amostras da fonte e preservadas em caixas refrigeradas. As amostras da fonte de contaminação ou amostras altamente contaminadas devem ser posteriormente colocadas dentro de um saco de plástico apropriado novo e limpo;
- A amostragem de solos deve ser efetuada progressivamente desde a área suspeita de menor contaminação para a área suspeita de maior contaminação;
- Os equipamentos devem ser limpos após cada amostragem com vista a não contaminar a amostragem seguinte;
- Devem ser utilizados equipamentos construídos em Teflon®, aço inoxidável e vidro devidamente limpos.

## **2) RECOLHA DE AMOSTRAS DE SOLOS**

A escolha do equipamento de amostragem de solos baseia-se, essencialmente, na profundidade das amostras a serem recolhidas e se o local está ativo e apresenta infraestruturas enterradas. No entanto, as características intrínsecas do tipo de solo podem também condicionar a escolha do equipamento de amostragem.

Geralmente utilizam-se:

- Meios manuais e semi-mecânicos, utilizados na recolha de amostras superficiais e subsuperficiais;

- Meios mecânicos, utilizados para recolher amostras em níveis mais profundos mas, por vezes, também são utilizadas em níveis mais superficiais quando o material a perfurar é muito compacto [13].

Na Tabela 15 apresenta-se uma breve comparação entre os dois métodos de prospeção direta mais utilizados, nomeadamente, escavações e sondagens.

**Tabela 15 – Comparação entre execução de escavações e de sondagens**

|                              | <b>Escavações</b>   | <b>Sondagens</b> |
|------------------------------|---|------------------|
| <b>Profundidade atingida</b> | Limitada pelo braço da retroescavadora (< 4 m)  | Elevada          |
| <b>Informação obtida</b>     | Abrangente  | Pontual          |
| <b>Custo</b>                 | Mais baixo  | Mais elevado     |
| <b>Observações</b>           | Por vezes requer trabalhos prévios de demolição quando se pretende caracterizar o subsolo numa zona pavimentada | -                |

Qualquer que seja o método utilizado para recolha de amostras de solos, devem ser cumpridos os seguintes aspetos:

- Efetuar a caracterização litológica dos terrenos;
- Registrar detalhadamente das características hidráulicas (presença ou ausência de água);
- Registrar os indícios de contaminação;
- Registrar todos os dados recolhidos de um modo sistemático (numa folha de registo *standard*, por exemplo);
- No caso de presença de COVs ou SVOC devem realizar-se medições expeditas no campo a cada metro de solo perfurado (em alguns casos este

valor poderá ser diferente mediante opinião do técnico responsável com base nas observações em campo);

- No caso das sondagens, os materiais perfurados (testemunhos) devem ser conservados adequadamente e inequivocamente identificados em caixas apropriadas até ao final da avaliação;
- Deverá efetuar-se um registo fotográfico dos materiais perfurados, permitindo caracterizar visualmente as amostras;
- No final da avaliação, os testemunhos deverão ser geridos adequadamente como resíduos por empresas acreditadas.

Como documentos de referência poderão ser consultados os seguintes:

- *U.S. EPA – Environmental Investigations Standard Operating Procedures and Quality Assurance Manual 2001;*
- *ASTM D4547-09 – Standard Guide for Sampling Waste and Soils for Volatile Organic Compounds;*
- NP EN 25 667 – Parte 1: Guia Geral para Planeamento de Programas de Amostragem;
- NP EN 25 667 - Parte 2: Guia Geral das Técnicas de Amostragem;

### **3) RECOLHA DE AMOSTRAS DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS**

Os piezómetros devem ser constituídos de acordo com as características específicas de cada caso. Existem requisitos práticos tanto para a construção como para a manutenção e proteção dos piezómetros. De um modo geral aconselha-se o seguinte:

- Tubagem de PVC ou HDPE com diâmetro de 50mm ou 75-90mm;
- Secção ranhurada que cubra toda a oscilação normal do nível freático acrescentando 1m acima do nível máximo e 3m abaixo do nível mínimo;
- O espaço entre a tubagem e o furo deve ser preenchido com material inerte calibrado (idealmente cascalho silício);

- Deve ser feita uma selagem no topo com material impermeável (idealmente argila bentonítica).

Como documentos de referência poderão ser consultadas as seguintes normas:

- *ASTM D5092 – Standard practice for design and installation of groundwater monitoring wells;*
- *ASTM D5787 – Standard practice for monitoring wells protection;*

Uma vez construído o piezômetro é necessário proceder à limpeza do mesmo. Esta limpeza faz-se através da extração de água (purga do furo) suficiente até que todas as partículas sólidas em suspensão sejam retiradas do seu interior.

Como documento de referência poderá ser consultada a seguinte norma:

- *ASTM D6452 Standard Guide for Purging Methods for Wells Used for Groundwater Quality Investigations;*

De um modo geral, durante a recolha de amostras de água e dependendo do caso de estudo é necessário ter presente que:

- As amostras só devem ser recolhidas após um período de estabilização dos piezômetros subsequente à sua limpeza (mínimo 24h);
- Só se deve recolher amostras de água em poços que não apresentem produto livre;
- Nos poços que contenham produto livre, este deve ser recolhido para análise de modo apropriado.

Como documentos de referência poderão ser consultadas as seguintes normas:

- *ASTM D4448 – Standard guide for sampling groundwater monitoring wells;*
- *ISO 5667 – Part II: Guidance on Sampling of Groundwater; (LQA)*

- *EPA/540/S-95/504 Low-Flow (minimal drawdown) Ground-water sampling procedures.*<sup>18</sup>
- NP EN 25 667 - Parte 1: Guia Geral para Planeamento de Programas de Amostragem;
- NP EN 25 667 - Parte 2: Guia Geral das Técnicas de Amostragem;
- *ISO 5567 - 11:2009 (2º edition) - Guidance on sampling of Groundwater;*

#### **4) PROCEDIMENTOS DE LIMPEZA DE EQUIPAMENTOS E CONSERVAÇÃO DE AMOSTRAS**

Durante todo o processo de recolha e acondicionamento de amostras devem ser adotadas medidas de limpeza de ferramentas e equipamentos de acordo com requisitos normalizados.

Alguns destes requisitos podem ser consultados nos seguintes documentos de referência:

- *ASTM D4220-95 – Standard Practices for Preserving and Transporting Soil Samples*
- *EN ISO 5667- Part 3: Guidance on the preservation an handling of samples;*

---

<sup>18</sup> <http://www.epa.gov/superfund/remedytech/tsp/download/lwflw2a.pdf>

## Anexo 5 – Valores de Referência

Considerando o cenário mais habitual no setor petrolífero, isto é, em condições de água subterrânea não potável, meio estratificado e textura de solo média a fina, os critérios técnicos subjacentes à seleção das normas de Ontário para este cenário são os que se encontram neste anexo. Quando se verificarem outras situações, deverão ser tidas em conta as características específicas de cada caso.

### **Água não potável:**

- 1) Os postos de abastecimento representam uma maior percentagem em número, comparativamente com outro tipo de instalações do setor petrolífero. A existência de captações de água subterrânea para consumo humano nas instalações e na sua envolvente é limitada, sendo, geralmente, o abastecimento de água assegurado pela rede pública em postos em povoações, que são percentualmente mais habituais.
- 2) No caso de existir uma captação de água e sendo os aquíferos do Quaternário superficiais, muito menos produtivos e habitualmente afetados pela atividade humana, esta estará instalada nos aquíferos profundos do Terciário que são confinados impedindo a migração vertical dos contaminantes para aquíferos superficiais.
- 3) Nos casos em que se verifica contaminação no subsolo, resultante das atividades do setor petrolífero, geralmente este impacte produz-se em aquíferos superficiais do Quaternário, não em aquíferos profundos do Terciário, já que os hidrocarbonetos mais usuais são menos densos do que a água e ficam retidos nos primeiros metros das zonas saturadas e não saturadas. No caso, menos comum,

de existir contaminação por hidrocarbonetos mais densos que água, estes instalam-se na zona não saturada devido a elevada viscosidade.

- 4) Outra razão prende-se com a própria avaliação de riscos. Se se pretende avaliar a potabilidade da água de um poço que possa existir dentro ou fora da área das instalações do setor petrolífero, isto será garantido com a execução da *Tier II*. Sempre que se detetem concentrações acima dos valores de referência deve realizar-se uma *Tier II*.

#### **Meio estratificado:**

- 5) A área de estudo, em avaliações ambientais do subsolo, está habitualmente restringida a um determinado local. No setor petrolífero, estes locais são maioritariamente estações de serviço/postos de abastecimento, cujas dimensões são reduzidas. Assim, o estudo está limitado horizontal e verticalmente. Horizontalmente porque as zonas afetadas localizam-se numa área específica de um local (de tamanho reduzido); verticalmente porque geralmente a contaminação do subsolo pela atividade humana em locais com atividades do setor petrolífero produz-se essencialmente nos primeiros 10 m de profundidade. O nível de detalhe que se deve alcançar no estudo do subsolo é, portanto, elevado (não como o nível de detalhe em estudos geológicos regionais), sendo comum encontrarem-se materiais estratificados.
- 6) Este elevado grau de detalhe permite identificar a camada de aterro abaixo do pavimento (que pode atingir os 5 m de profundidade na envolvente da base dos tanques). Para além da estratificação natural do subsolo, este estrato (aterro compactado) constituiu uma camada de relevante importância nestes estudos. Assim, num estudo habitual, onde as sondagens podem atingir os 8 m, encontrar-se-á, pelo menos, estes dois estratos (aterro e solo natural). Caso o nível freático

das águas subterrâneas não seja muito profundo, tal facto pode fazer com que o aterro se encontre saturado, representando uma camada de elevada importância, no que diz respeito à migração dos hidrocarbonetos na zona saturada (quer pela migração de compostos líquidos nas águas, como de vapores na zona saturada).

- 7) Se o aterro debaixo do pavimento é importante neste tipo de estudos, então a generalidade será observar-se uma situação de solo estratificado em locais do setor petrolífero, para além da própria estratificação natural do terreno. A grande maioria dos locais em Portugal têm uma geologia local superficial estratificada. Tal conhecimento tem vindo a ser adquirido considerando os estudos de detalhe feitos historicamente em instalações do setor.

**Textura de solo média a fina:**

- 8) De acordo com a experiência do setor petrolífero em avaliações ambientais do subsolo em Portugal, à exceção de locais específicos situados nas proximidades de cursos de rios em zonas altas (montanhosas), os materiais habituais são do Quaternário com textura média a fina (cursos de rios em altitudes médias a baixas) ou Terciários (habitualmente de textura fina a média). Logo, o cenário mais comum será encontrar a presença de solos de textura fina a média.

**Valores de Referência [36] (utilizados na maioria dos casos de estudo no setor)**

| Valores de Referência  |               |              |
|------------------------|---------------|--------------|
| Substância             | Solos (mg/kg) | Águas (µg/l) |
| Benzeno                | 4,4           | 430          |
| Tolueno                | 78            | 18000        |
| Etilbenzeno            | 19            | 2300         |
| Xileno                 | 30            | 4200         |
| F1 <sup>19</sup>       | 65            | 750          |
| F2 <sup>20</sup>       | 250           | 150          |
| F3 <sup>21</sup>       | 7200          | 500          |
| F4 <sup>22</sup>       | 8000          | 500          |
| TPH Total              | 15515         | 1900         |
| Antraceno              | 0.74          | 2.4          |
| Acenafteno             | 620           | 1700         |
| Acenaftileno           | 0.17          | 1.8          |
| Benzo(a)antraceno      | 36            | 4.7          |
| Benzo(b)fluoranteno    | 36            | 0.75         |
| Benzo(k)fluoranteno    | 36            | 0.4          |
| Benzo(ghi)perileno     | 360           | 0.2          |
| Benzo(a)pireno         | 3.6           | 0.81         |
| Criseno                | 360           | 1            |
| Dibenzo(a, h)antraceno | 3.6           | 0.52         |
| Fluoranteno            | 360           | 130          |
| Fluoreno               | 69            | 400          |
| Indeno(123-cd)pireno   | 36            | 0.2          |
| Naftaleno              | 220           | 6400         |
| Pireno                 | 2900          | 68           |

<sup>19</sup> F1, representa as classes C4 – C10

<sup>20</sup> F2, representa as classes C10 – C16

<sup>21</sup> F3, representa as classes C16 – C35

<sup>22</sup> F4, representa as classes C35 – C45+

## Glossário

- **Águas subterrâneas** – Todas as águas que se encontram abaixo da superfície do solo, na zona saturada, e em contacto direto com o solo ou com o subsolo [28].
- **Recetor da contaminação** – Ser humano ou compartimento ambiental, exposto de forma direta ou indireta a um contaminante.
- **Aquífero** – Uma ou mais camadas subterrâneas de rocha ou outros estratos geológicos suficientemente porosos e permeáveis para permitirem um escoamento significativo de águas subterrâneas ou a captação de quantidades significativas de águas subterrâneas (cfr. alínea j) do artigo 4.º da Lei n.º 58/2005, de 29 de dezembro, que aprova a Lei da Água).
- **Área contaminada** – Local onde exista a presença comprovada pela avaliação da qualidade do solo e das águas subterrâneas adjacentes, de contaminante(s) em concentração(ões) que determine(m) um risco inaceitável para a saúde humana e ou para o ambiente.
- **Avaliação Quantitativa de Risco** – Processo de análise do potencial de um ou mais contaminantes causarem efeitos adversos na saúde humana e ou no ambiente num dado local com o objetivo de determinar a necessidade de ações de remediação.
- **Contaminação cruzada** – Alteração das concentrações das substâncias químicas em determinada amostra (de solo ou de água) devido à adoção de más práticas de amostragem [5].
- **Crude** – Petróleo bruto.
- **Efeito adverso** – Qualquer efeito que cause danos na saúde humana e /ou no ambiente pela exposição a determinado contaminante [7].
- **Efeito crítico** – Efeito adverso (resposta) que ocorre devido à exposição à concentração (dose) mais baixa de determinada substância. Assume-se que se o efeito crítico for impedido de acontecer então nenhum outro efeito ocorrerá [7].
- **Fase livre** – Fase de um contaminante que é imiscível com a água. Esta fase pode surgir no topo do nível da água (se o contaminante for um líquido não

aquoso leve) ou pode depositar-se no fundo da água (se for um líquido não aquoso pesado).

- **Fator de lixiviação** – Lixiviação é o processo de transferência de um composto químico do solo para a água através de reações químicas e movimento descendente das águas [22].
- **Fator de volatilização** – Volatilização é o processo de transferência de um composto químico do seu estado líquido para o estado gasoso [22].
- **Fonte de contaminação** – Área ou ponto onde ocorreu ou ainda ocorre um evento de contaminação ambiental [17].
- **Green Remediation** – Projeto de remediação que acautela a minimização do impacte ambiental das ações de remediação, tendo em consideração os seguintes aspetos [25]:
  - Maximizar o uso de energias renováveis, e identificar métodos para aumentar a eficiência energética;
  - Procurar formas de reduzir a utilização de recursos naturais e de energia durante as ações de remediação;
  - Integrar fontes de energia limpas, renováveis e inovadoras;
  - Estabelecer ferramentas para controlar e aumentar a conservação da água potável, a reutilização da água tratada e de recarga de aquíferos;
  - Identificar usos adicionais *on-site* ou *off-site* de materiais considerados resíduos.
- **Hot-spot** – Zonas onde a concentração de determinada substância química apresenta risco potencialmente inaceitável para os recetores [22].
- **LOAEL** – *Lowest observe adverse effect level*, que representa o nível (ou concentração) mais baixo de exposição para o qual se verifica o primeiro indício de alteração de morfologia, capacidade funcional ou crescimento anómalo substancial, biológico ou estatístico, ou alterações na frequência ou severidade de quaisquer efeitos na população exposta, quando comparado com a população de controlo.

- **Logs das sondagens (testemunhos)** – Perfil da sondagem, isto é, a sequência de materiais rochosos encontrados ao longo do furo. Fornecem informação sobre o tipo e espessura de cada material rochoso, sobre a presença ou não de água, etc.
- **Mapas de isopiezas** – Mapas constituídos por linhas que unem pontos com igual nível piezométrico, permitindo inferir a direção do fluxo de águas subterrâneas.
- **Mapas de isotérmicas** – Mapas constituídos por linhas que unem pontos que igual temperatura das águas subterrâneas.
- **Métodos *screening*** – Levantamentos expeditos (rastreamento, reconhecimento, varrimento) que têm como função confirmar ou não a suspeita de contaminação numa determinada área de interesse, através de técnicas que economizem tempo e investimentos.
- **Modelo conceptual** – Ferramenta de suporte à decisão utilizada no processo de avaliação da qualidade do solo, que contempla uma descrição, escrita ou esquemática, das condições atuais do local objeto de estudo, identificando potenciais fontes de contaminação, os potenciais contaminantes e as suas vias de migração, e os potenciais recetores e respetivas vias de exposição, e que deve ser atualizado ao longo do processo de avaliação.
- **NOAEL** – *No observed adverse effect level*, que representa o nível máximo de exposição para o qual não existe alteração de morfologia, capacidade funcional ou crescimento anómalo substancial, biológico nem estatístico, nem alterações na frequência ou severidade de quaisquer efeitos na população exposta, quando comparado com a população de controlo.
- **Número de carbono equivalente** – Representa o ponto de ebulição equivalente dos hidrocarbonetos e é a característica física que permite a separação destes compostos em análises químicas [23].
- **Piezómetro** – Poço de observação onde são obtidos dados relativos a águas subterrâneas como o nível de água, temperatura da água e/ou outras propriedades físicas e químicas da água [24].

- **Plumas de contaminação** – Delimitação da extensão da contaminação (ar, solo e água).
- **Posto de abastecimento** – Instalação destinada ao abastecimento, para consumo próprio, público ou cooperativo, de gasolinas, gasóleo e GPL para veículos rodoviários, correspondendo-lhe a área do local onde se inserem as unidades de abastecimento, os respetivos reservatórios e as zonas de segurança e de proteção, bem como os edifícios integrados e as vias necessárias à circulação dos veículos rodoviários a abastecer. Incluem-se nesta definição, por extensão, as instalações similares que sejam destinadas ao abastecimento de embarcações ou aeronaves [38].
- **Recetor** – Ser humano ou compartimento ambiental, exposto de forma direta ou indireta a um contaminante.
- **RfC** – *Reference Concentration* ou Concentração de Referência, que representa o nível de exposição diária por inalação de um contaminante que não provoca efeitos adversos nos recetores expostos ao longo de toda a vida (geralmente expresso em  $\text{mg}/\text{m}^3$  de ar) [7].
- **RfD** – *Reference Dose* ou Dose de Referência, que representa o nível exposição diária por ingestão ou adsorção dérmica de um contaminante que não provoca efeitos adversos nos recetores expostos ao longo de toda a vida (geralmente expresso em  $\text{mg}/\text{kg}_{\text{peso recetor}}/\text{dia}$ ) [7].
- **Site-Specific Target Levels** – Ou valores objetivo, concentrações residuais admissíveis dos contaminantes que garantem a ausência de risco para potenciais recetores.
- **Slope Factor** – Fator de declive cancerígeno. É um fator sobre o aumento de risco cancerígeno por exposição a uma substância cancerígena ao longo da vida, isto é, é uma “medida de degeneração das células” em função da exposição a determinada substância cancerígena (geralmente expresso em percentagem (de uma população) afetada por  $\text{mg}/\text{kg}.\text{dia}$ ) [7].

- **Solo** – Camada superior da crosta terrestre, situada entre a rocha mãe e a superfície, constituída por partículas minerais, matéria orgânica, água, ar e organismos vivos [20]. Define-se ainda [21]:
  - Solo rural, aquele para o qual é reconhecida vocação para as atividades agrícolas, pecuárias, florestais ou minerais, assim como o que integra os espaços naturais de proteção ou de lazer, ou que seja ocupado por infraestruturas que não lhe confirmam o estatuto de solo urbano;
  - Solo urbano, aquele para o qual é reconhecida vocação para o processo de urbanização e de edificação, nele se compreendendo os terrenos urbanizados ou cuja urbanização seja programada, constituindo o seu todo o perímetro urbano.
- **TPH** – *Total petroleum hydrocarbons* – termo utilizado para definir uma mistura de hidrocarbonetos constituintes do petróleo [23].
- **Via de migração da contaminação** – Via que permite a condução da contaminação entre a fonte e o recetor da contaminação, ou seja, ar, solo ou água [6].
- **Via de exposição** – Modo como um determinado contaminante entra em contacto com o recetor (inalação, contacto dérmico e ingestão) [7].
- **Zona envolvente** – Conceito subjetivo que varia com inúmeros fatores, sendo dos mais importantes a natureza e extensão provável ou real das ameaças, o tipo de *habitats* e espécies envolvidas, as condições climáticas e a topografia da área [1].

## Acrónimos

- APA, I.P. – Agência Portuguesa do Ambiente, I.P.
- APETRO – Associação Portuguesa de Empresas Petrolíferas
- API – *American Petroleum Institute*
- AQR – Avaliação Quantitativa de Risco
- ATSDR – *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*
- BTEX – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos
- CALEPA – *California Environmental Protection Agency*
- COVs – Compostos orgânicos voláteis
- DEWS – *Department of Ecology Washington State*
- EC – Número de carbono equivalente
- ENA – *Enhanced Natural Attenuation*
- IHOBE, S.A. – *Sociedad Pública de Gestión Ambiental*
- IRIS – *Integrated Risk Information System*
- LNA – Líquidos não aquosos
- LNAPL – *Light Non-Aqueous Phase Liquids*
- DNALP – *Dense Non-Aqueous Phase Liquids*
- LOAEL – *Lowest-observe-adverse-effect level*
- MNA – *Monitored Natural Attenuation*
- MTBE – *Methyl Tert Butyl Ether*
- NOAEL – *No-observed-adverse-effect level*
- PAHs – *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*
- PVC – *Poly(vinyl chloride)*
- RBCA – *Risk Based Corrective Action*
- RfD – *Reference Dose* (Dose de Referência)
- SSD – Sistema de suporte à decisão
- SSTLs – *Site-Specific Target Levels*
- SVOC – *Semi-volatile Organic Compounds* (compostos orgânicos semivoláteis)
- TPHCWG – *Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group*



- U.S. EPA – *United States Environmental Protection Agency*
- UST – *Underground Storage Tanks* – Tanques de armazenamento subterrâneo